

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
**«Сибирский государственный медицинский  
университет**  
Федерального агентства по здравоохранению и социальному развитию»

**О.К. Тихонова, Н.И. Белоусова, Т.А. Шевцова**

# **Учебное пособие по аналитической химии. Качественный анализ**

Под редакцией проф. М.С. Юсубова

**Учебное пособие**

Рекомендуется Учебно-методическим объединением  
по медицинскому и фармацевтическому образованию вузов России  
в качестве учебного пособия для студентов,  
обучающихся по специальности  
060108 (040500) – Фармация

Томск  
Сибирский государственный медицинский университет  
2009

УДК 543(075)  
ББК Г4я7  
Т 464

***Рецензенты:***

**Некрасова М.Ф.**, д-р мед. наук, профессор, зав. кафедрой общей и биоорганической химии Новосибирской государственной медицинской академии.

**Нурмухаметова К.А.**, канд. фарм. наук, доцент, зав. кафедрой фармацевтической химии с курсами аналитической и токсикологической химии Омской государственной медицинской академии.

Т 464 **Тихонова О.К., Белоусова Н.И., Шевцова Т.А.** Учебное пособие по аналитической химии. Качественный анализ: учебное пособие.  
/ О.К. Тихонова, Н.И. Белоусова, Т.А. Шевцова / под ред. Юсубова М.С. – Томск: СибГМУ, 2009. – 151 с.

Изложены некоторые общие теоретические вопросы аналитической химии и качественного анализа. Рассмотрены химические свойства катионов и анионов различных аналитических групп. Приведены методики и уравнения аналитических реакций катионов и анионов, а также подробный и систематический методы их анализа. Рассмотрен химический анализ смеси веществ неизвестного состава.

Пособие предназначено для студентов фармацевтических факультетов высших учебных заведений.

УДК 543(075)  
ББК Г4я7

Утверждено и рекомендовано к печати Учебно-методической комиссией фармацевтического факультета (протокол № 4 от 19 апреля 2005 г.) и Центральным методическим советом СибГМУ (протокол № 2 от 15 февраля 2006 г.)

© Сибирский государственный медицинский университет, 2009  
© О.К. Тихонова, Н.И. Белоусова, Т.А. Шевцова, 2009

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Глава 1. Введение в качественный анализ. Основные положения.....</b>	<b>7</b>
1.1. Предмет и задачи аналитической химии. Виды и методы химического анализа .....	7
1.2. Введение в качественный анализ .....	9
1.2.1. Характеристика аналитических свойств веществ.....	9
1.2.2. Характеристика аналитических реакций .....	10
1.2.3. Условия выполнения аналитических реакций .....	13
1.2.4. Способы выполнения реакций .....	13
1.3. Методы качественного анализа .....	13
1.4. Дробный анализ.....	14
1.5. Систематический анализ.....	15
<b>Глава 2. Аналитические свойства и анализ катионов.....</b>	<b>16</b>
2.1. Кислотно-основная классификация .....	16
2.2. Задания для подготовки к занятиям по свойствам катионов .....	19
2.2.1. Катионы первой аналитической группы .....	19
2.2.2. Катионы второй аналитической группы .....	21
2.2.3. Катионы третьей аналитической группы .....	22
2.2.4. Катионы четвертой аналитической группы .....	23
2.2.5. Катионы пятой аналитической группы .....	24
2.2.6. Катионы шестой аналитической группы.....	25
2.3. Катионы первой аналитической группы ( $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$ ) .....	26
2.3.1. Мотивационное введение и значимость темы.....	26
2.3.2. Содержание лабораторной работы.....	27
Аналитические реакции $\text{Li}^+$ -ионов .....	27
Аналитические реакции $\text{Na}^+$ -ионов .....	28
Аналитические реакции $\text{K}^+$ -ионов.....	29
Аналитические реакции $\text{NH}_4^+$ -ионов.....	31
2.3.3. Анализ смеси катионов первой аналитической группы (схема 1). ..	32
2.3.4. Контрольные вопросы.....	35
2.4. Катионы второй аналитической группы ( $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Ag}^+$ ).....	35
2.4.1. Мотивационное введение и значимость темы.....	35
2.4.2. Содержание лабораторной работы.....	36
Аналитические реакции $\text{Pb}^{2+}$ -ионов .....	36
Аналитические реакции $\text{Hg}_2^{2+}$ -ионов .....	37
Аналитические реакции $\text{Ag}^+$ -ионов.....	38
2.4.3. Анализ смеси катионов второй аналитической группы (схема 2). ..	38
2.4.4. Контрольные вопросы... ..	39
2.5. Катионы третьей аналитической группы ( $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ ) .....	41
2.5.1. Мотивационное введение и значимость темы.....	41
2.5.2. Содержание лабораторной работы.....	41
Аналитические реакции $\text{Ba}^{2+}$ -ионов.....	41
Аналитические реакции $\text{Sr}^{2+}$ -ионов.....	43
Аналитические реакции $\text{Ca}^{2+}$ -ионов.....	43

2.5.3. Анализ смеси катионов третьей аналитической группы (схема 3).....	44
2.5.4. Контрольные вопросы.....	47
2.6. Анализ смеси катионов I-III аналитических групп (схема 4).....	47
2.7. Катионы четвертой аналитической группы ( $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{As}^{3+}$ , $\text{As}^{5+}$ ).....	50
2.7.1. Мотивационное введение и значимость темы.....	50
2.7.2. Содержание лабораторной работы.....	51
Аналитические реакции $\text{Al}^{3+}$ -ионов.....	51
Аналитические реакции $\text{Zn}^{2+}$ -ионов.....	52
Аналитические реакции $\text{Cr}^{3+}$ -ионов.....	53
Аналитические реакции $\text{Sn}^{2+}$ -ионов.....	54
Аналитические реакции $\text{AsO}_3^{3-}$ ( $\text{AsO}_2^-$ )-ионов.....	55
Аналитические реакции $\text{AsO}_4^{3-}$ -ионов.....	56
2.7.3. Анализ смеси катионов четвертой аналитической группы (схема 5).....	57
2.7.4. Контрольные вопросы.....	60
2.8. Катионы пятой аналитической группы ( $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ ).....	60
2.8.1. Мотивационное введение и значимость темы.....	60
2.8.2. Содержание лабораторной работы.....	61
Аналитические реакции $\text{Mg}^{2+}$ -ионов.....	61
Аналитические реакции $\text{Mn}^{2+}$ -ионов.....	62
Аналитические реакции $\text{Fe}^{2+}$ -ионов.....	63
Аналитические реакции $\text{Fe}^{3+}$ -ионов.....	64
Аналитические реакции $\text{Bi}^{3+}$ -ионов.....	65
Аналитические реакции $\text{Sb}^{3+}$ -ионов.....	66
2.8.3. Анализ смеси катионов пятой аналитической группы (схема 6).....	68
2.8.4. Контрольные вопросы.....	70
2.9. Катионы шестой аналитической группы ( $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ ).....	70
2.9.1. Мотивационное введение и значимость темы.....	70
2.9.2. Содержание лабораторной работы.....	71
Аналитические реакции $\text{Cu}^{2+}$ -ионов.....	71
Аналитические реакции $\text{Cd}^{2+}$ -ионов.....	72
Аналитические реакции $\text{Hg}^{2+}$ -ионов.....	73
Аналитические реакции $\text{Co}^{2+}$ -ионов.....	73
Аналитические реакции $\text{Ni}^{2+}$ -ионов.....	75
2.9.3. Анализ смеси катионов шестой аналитической группы (схема 7).....	76
2.9.4. Контрольные вопросы.....	78
2.10. Анализ смеси катионов IV – VI аналитических групп (схема 8).....	78
2.11. Анализ смеси катионов I – VI аналитических групп (схема 9).....	80
<b>Глава 3. Аналитические свойства и анализ анионов.....</b>	<b>82</b>
3.1. Мотивационное введение, значимость темы.....	82
3.2. Аналитическая классификация анионов.....	83
3.2.1. Классификация анионов по отношению к действию групповых реагентов.....	83

3.2.2. Классификация анионов по окислительно-восстановительным свойствам .....	85
3.2.3. Классификация анионов по свойствам неустойчивых кислот .....	87
3.3. Задания для подготовки к занятиям по свойствам анионов .....	89
3.4. Содержание лабораторной работы .....	93
3.4.1. Реакции анионов первой аналитической группы: $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{HPO}_4^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{VO}_2^-$ , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ , $\text{F}^-$ с групповым реагентом $\text{BaCl}_2$ .....	93
3.4.2. Реакции анионов второй аналитической группы: $\text{S}^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{BrO}_3^-$ с групповым реагентом $\text{AgNO}_3$ .....	95
3.4.3. Реакции анионов-окислителей: $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{BrO}_3^-$ .....	96
3.4.4. Реакции анионов-восстановителей: $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{NO}_2^-$ .....	96
3.4.5. Реакции анионов неустойчивых кислот $\text{S}^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .....	97
3.4.6. Аналитические реакции анионов первой группы .....	97
Реакции $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов .....	97
Реакции $\text{SO}_3^{2-}$ -ионов .....	97
Реакции $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов .....	98
Реакции $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов .....	99
Реакции $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионов .....	99
Реакции $\text{HPO}_4^{2-}$ -, $\text{PO}_4^{3-}$ -ионов .....	100
Реакции $\text{VO}_2^-$ -, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ -ионов .....	101
Реакции $\text{F}^-$ -ионов .....	101
3.4.7. Аналитические реакции анионов второй группы .....	102
Реакции $\text{S}^{2-}$ -ионов .....	102
Реакции $\text{Cl}^-$ -ионов .....	102
Реакции $\text{Br}^-$ -ионов .....	103
Реакции $\text{I}^-$ -ионов .....	103
Реакции $\text{BrO}_3^-$ -ионов .....	104
Реакции $\text{SCN}^-$ -ионов .....	104
3.4.8. Аналитические реакции третьей группы анионов .....	104
Реакции $\text{NO}_2^-$ -ионов .....	104
Реакции $\text{NO}_3^-$ -ионов .....	107
Реакции $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -ионов .....	108
3.5. Анализ смеси анионов .....	109
3.5.1. Предварительные испытания .....	110
3.5.2. Дробный анализ анионов .....	111
3.5.3. Систематический анализ смеси анионов I-III аналитических групп (схемы 10, 11) .....	111

Анализ смеси анионов: $S^{2-}$ , $SO_3^{2-}$ , $S_2O_3^{2-}$ , $SO_4^{2-}$ .....	111
Анализ смеси анионов $Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$ , $SCN^-$ .....	115
Анализ $NO_2^-$ - и $NO_3^-$ -ионов при совместном присутствии .....	116
Анализ $AsO_3^{3-}$ -, $AsO_4^{3-}$ -, $PO_4^{3-}$ -ионов при совместном присутствии .....	117
3.5.4. <i>Контрольные вопросы</i> .....	118
<b>Глава 4. Анализ смеси веществ неизвестного состава</b> .....	<b>119</b>
4.1. Предварительные наблюдения, испытания, подготовка вещества к анализу .....	119
4.1.1. <i>Визуальное исследование образца</i> .....	119
4.1.2. <i>Отбор средней пробы</i> .....	120
4.2. Предварительные испытания.....	121
4.2.1. <i>Окрашивание пламени</i> .....	121
4.2.2. <i>Прокаливание в трубке из тугоплавкого стекла</i> .....	121
4.2.3. <i>Окрашивание перла натрий тетрабората</i> .....	122
4.2.4. <i>Действие кислот и щелочей на сухое вещество</i> .....	122
4.3. Растворение сухого образца и обнаружение катионов .....	123
4.3.1. <i>Общие методические указания</i> .....	123
4.3.2. <i>Переведение в раствор и анализ веществ, растворимых в воде (полностью или частично)</i> .....	123
4.3.3. <i>Переведение в раствор и анализ веществ, нерастворимых в воде, но растворимых в кислотах</i> .....	124
4.3.4. <i>Переведение в раствор и анализ веществ, нерастворимых в кислотах</i> .....	125
4.4. Обнаружение анионов.....	127
4.4.1. <i>Предварительные выводы</i> .....	127
4.4.2. <i>Подготовка исследуемого раствора к анализу анионов</i> .....	127
4.4.3. <i>Анализ анионов</i> .....	128
Ситуационные задачи.....	130
Тестовые задания.....	132
Матрица правильных ответов.....	135
Список литературы (основная, дополнительная).....	136
Справочное приложение 1 .....	137
Справочное приложение 2.....	140
Предметный указатель.....	146
Именной указатель.....	150

# Глава 1. Введение в качественный анализ. Основные положения

## 1.1. Предмет и задачи аналитической химии. Виды и методы химического анализа

*Аналитическая химия* – фундаментальная наука, изучающая теоретические основы и методы химического анализа.

Аналитическая химия играет большую роль в системе подготовки провизоров, являясь базовым предметом для изучения профильных дисциплин: фармацевтической, токсикологической, биологической химии, фармацевтической технологии, фармакогнозии.

*Цели и задачи аналитической химии*

- Развитие теоретических основ химического анализа.
- Изучение аналитических свойств веществ и создание на их основе новых, высокочувствительных, надежных и экспрессных методов анализа.
- Определение микропримесей в материалах особой степени чистоты (ОСЧ), используемых в атомной, полупроводниковой, космической промышленности и др. областях.
- Использование методов аналитической химии для анализа объектов биосферы (воздуха, природных и сточных вод, почв, продуктов питания и др.), лекарственных препаратов и определения их подлинности и срока годности; для анализа лекарственного растительного сырья на содержание неорганических веществ и биологически активных компонентов: эфирных масел, алкалоидов, флавоноидов, кумаринов и др.; для клинического анализа биологических жидкостей: крови, мочи, экссудатов и др.
- Автоматизация методов, широкое использование новейших технологий и ЭВМ.

Задачи аналитической химии, как учебной дисциплины, заключаются в формировании у студентов фармацевтического факультета знаний теории и принципов химического анализа, приобретении практических навыков его выполнения, развитии четких представлений и преемственности связей с другими науками и профильными дисциплинами.

*Химический анализ* – это получение опытным путем данных о химическом составе вещества физическими, химическими и физико-химическими методами анализа.

Выдающийся аналитик нашего времени академик Ю.А. Золотов это определение формулирует так: “Под химическим анализом мы понимаем совокупность действий, которые имеют своей целью получение информации о химическом составе объекта”.

Следует различать *метод* и *методику* анализа. *Метод анализа* – это определение принципов, положенных в основу анализа вещества. *Методика анализа* – подробное описание всех условий и операций, которые обеспечивают *правильность* и *воспроизводимость* результатов анализа.

Химический анализ позволяет изучать строение, свойства и способы получения веществ. В зависимости от решаемых аналитических задач его разделяют на следующие виды: качественный, количественный, структурный, системный, фазовый, изотопный.

*Качественный анализ* изучает качественный состав анализируемых веществ, т.е. отвечает на вопрос о том, из каких химических элементов, ионов, атомов, молекул, функциональных групп они состоят, а также решает задачи идентификации веществ, устанавливая их аналогию со стандартными образцами.

*Количественный анализ* устанавливает количество или концентрацию химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул анализируемых веществ. Количественный анализ проводят для оценки качества веществ и материалов, которое зависит от их состава, от присутствия примесей. Например, препарат «аскорбиновая кислота» должен содержать не менее 99% основного вещества, иначе он не пригоден к применению из-за низкого качества. Большое содержание примесей приводит к разложению лекарственных препаратов, появлению продуктов деградации основных веществ.

*Структурный анализ* исследует структуру веществ. Например, в биохимии с его помощью определили спиральную структуру молекулы белка.

*Системный анализ* используется при изучении сложных химических систем и включает исследование взаимодействий молекул и атомов различных веществ. Например, структура льда была установлена физическими методами анализа – инфракрасной и магнитно-резонансной спектроскопией.

*Фазовый анализ* изучает различные фазы (твердые, жидкие, газообразные), входящие в данную анализируемую систему.

*Изотопный анализ* позволяет определять содержание различных изотопов, например, концентрацию тяжелой воды с изотопом  $^{18}\text{O}$  в обычной воде с  $^{16}\text{O}$ .

По виду и сложности анализируемых объектов различают:

*элементный анализ* – обнаружение и количественное определение элементов;

*функциональный* – обнаружение различных функциональных групп:  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$  и др.;

*молекулярный* – определение молекулярного состава соединений, преимущественно органического характера.

Вещества анализируют различными методами анализа, которые классифицируют на химические, физические и физико-химические.

*Химические методы* основаны на химических реакциях в растворе или газовой фазе, при их протекании измеряют либо массу продукта реакции, либо объем газообразного или жидкого реагента, пошедшего на взаимодействие с определяемым веществом. К ним относятся гравиметрический, газоволунометрический и титриметрический методы анализа.

*Физические и физико-химические методы* анализа основаны на зависимости между измеряемыми параметрами системы (спектры излучения и поглощения, вращение плоскости поляризации, преломление светового луча в растворе, электрическая проводимость, радиоактивность и др.), зависящими от её количественного состава. К ним относятся: фотоколориметрия, спектрофотометрия,

спектральный, люминесцентный, поляриметрический, кондуктометрический, радиоактивационный и другие методы.

Физические и физико-химические методы анализа называют *инструментальными*, т.к. для регистрации аналитических свойств веществ используют приборы: фотоколориметры, спектрофотометры, полярографы, потенциометры, рН-метры и др.

Методы аналитической химии широко используются для качественного и количественного анализа различных веществ в геологии, минералогии, сельском хозяйстве, в пищевой промышленности, медицине, фармации, биохимии. Особое значение имеет анализ веществ особой степени чистоты, объектов биосферы (воздуха, природных и сточных вод, почвы, внеземной материи и др.).

Методы аналитической химии лежат в основе фармацевтического анализа. *Фармацевтический анализ* – это контроль качества лекарственного сырья, субстанций (исходное фармакологически активное вещество для приготовления лечебных средств), лекарственных форм (порошки, таблетки, капсулы, растворы и др.), определение содержания токсических веществ в объектах растительного, животного, судебно-медицинского происхождения.

Для контроля качества лекарственных средств используют *фармакопейные методы* анализа, т.е. методы, утвержденные на государственном уровне и приведенные в *Фармакопейных статьях* или включенные в *Государственную фармакопею* – сборник обязательных стандартов и положений, нормирующих качество лекарственных веществ.

## 1.2. Введение в качественный анализ

### 1.2.1. Характеристика аналитических свойств веществ

Положение химических элементов в периодической системе элементов Д.И. Менделеева определяет многие аналитические свойства веществ: образование и растворимость осадков, кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразующие свойства, окраску соединений и др. Периодические закономерности в строении электронной оболочки, в изменении зарядов, радиусов атомов и ионов, наблюдаемые по группам и периодам, обуславливают сходство и различие аналитических свойств соединений, используемых в качественном и количественном анализах.

Для проведения химического анализа необходимо, чтобы вещество обладало определенными *аналитическими свойствами*. К ним относятся физические и химические свойства, имеющие характерные *аналитические признаки*: цвет, запах, растворимость, угол преломления, вращение плоскости поляризации, электрическая проводимость, радиоактивность, способность к взаимодействию с электромагнитным излучением, например, спектры излучения веществ в атомном эмиссионном анализе, наличие характеристических полос в ИК-спектрах поглощения или максимумов в спектрах поглощения в видимой и УФ-областях спектра и др.

### 1.2.2. Характеристика аналитических реакций

*Аналитическая реакция* – это химическое превращение вещества при действии аналитического реагента с образованием продуктов с характерными аналитическими признаками. В качестве аналитических реакций используют реакции, протекающие с образованием осадков, окрашенных комплексных соединений, выделением газов, реакции окрашивания пламени и т.д.

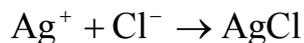
Аналитические реакции отражают химические свойства веществ.

Реакции идентификации ионов, приведенные в *Государственной фармакопее* X, XI изданий называются *фармакопейными*.

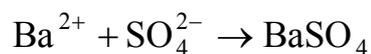
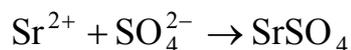
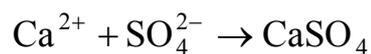
#### *Требования к аналитическим реакциям*

а) *Специфичность*, т.е. реакции должны протекать только с определяемым компонентом или ионом, например, реакции обнаружения ионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NO}_2^-$  и др. Реагенты, используемые для специфических реакций, называют *специфическими*. Например, специфический реагент диметилглиоксим (реактив Чугаева) применяют для обнаружения  $\text{Ni}^{2+}$ -ионов, реактив Грисса (смесь  $\alpha$ -нафтиламина с сульфаниловой кислотой) – для обнаружения нитритов и т.д. Используя характерные реакции, определяемые ионы можно открывать в смеси с другими ионами. Следует отметить, что специфических аналитических реакций известно мало.

б) *Избирательность (селективность)*, т.е. реакции должны давать сходный аналитический эффект для нескольких веществ или ионов. Селективных реагентов и реакций известно значительно больше, чем специфических. Частным случаем избирательных реакций являются *групповые реакции*. Для их проведения используют *групповые реагенты*. Например, осаждение ионов:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  в виде белых осадков малорастворимых в воде хлоридов проводят действием группового реагента – раствора хлороводородной кислоты  $\text{HCl}$  и растворимых в воде хлоридов:



Серная кислота и растворимые сульфаты являются групповыми реагентами на ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , осаждая их в виде белых осадков малорастворимых в воде сульфатов:



Существуют групповые реагенты и для других катионов и анионов.

в) *Чувствительность*, т.е. реакции должны давать аналитический эффект (образование осадка, окрашивание пламени, изменение цвета раствора и др.)

при малой концентрации ионов. Чувствительность аналитических реакций характеризуется понятиями *открываемый минимум* и *предельное разбавление*.

*Открываемый минимум* ( $m$ ) или *предел обнаружения* – это наименьшая масса иона в мкг ( $1 \text{ мкг} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ г}$ ), которую можно обнаружить данной реакцией в минимальном объёме предельно разбавленного раствора. Например, открываемый минимум для  $\text{Cu}^{2+}$ -ионов реакцией с  $\text{NH}_3$  (водн.) составляет 0,2 мкг.

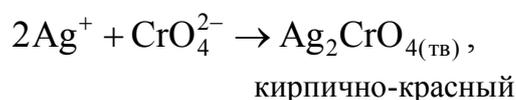
*Предельное разбавление* – это максимальный объем раствора, в котором может быть обнаружен с определенной вероятностью один грамм вещества при помощи данной аналитической реакции. Предельное разбавление выражают отношением  $\frac{1}{q}$ , где  $q$  – весовое количество растворителя, приходящееся на 1

весовую часть открываемого вещества или иона; следовательно, чувствительность реакции зависит от их концентрации в растворе. Наиболее чувствительной будет реакция, которая дает заметный аналитический эффект при наибольшем разбавлении раствора. Например, для реакции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с водным раствором аммиака  $\frac{1}{q} = 1 : 250000$ ; это означает содержание 1г  $\text{Cu}^{2+}$ -ионов в 250000 мл водного раствора ( $\rho_{(\text{H}_2\text{O})} = 1 \text{ г/мл}$ ), при котором реакцией образования ярко-синего аммиачного комплекса меди (II) еще можно открыть ион меди. Ион  $\text{Fe}^{3+}$  можно обнаружить реакцией с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  при предельном разбавлении 1: 400000, следовательно, эта реакция более чувствительна, чем реакция обнаружения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с водным раствором аммиака.

Следует отметить, что капельные реакции, выполняемые на фильтровальной или хроматографической бумаге, более чувствительны, чем пробирочные; при капельном анализе  $\text{Fe}^{3+}$ -ионов с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  предельное разбавление  $\frac{1}{q}$  составляет 1 : 700000. Предельное разбавление выражают также в мл/г. Для капельной реакции  $\text{Fe}^{3+}$  оно равно  $7 \cdot 10^5 \text{ мл/г}$ .

*Пример:*

Для определения чувствительности качественной реакции на  $\text{Ag}^+$ -ион, протекающей по уравнению:



приготовлен раствор  $\text{AgNO}_3$ , содержащий 1 г  $\text{Ag}^+$ -иона (1,57 г  $\text{AgNO}_3$ ) в 1 л раствора. Было найдено, что при разбавлении этого раствора в 25 раз реакция удаётся, но при более сильном разбавлении становится уже ненадежной. Определим открываемый минимум и предельное разбавление для этой реакции при условии, что она получается с одной каплей раствора объёмом 0,02 мл.

*Решение:*

Предельное разбавление составляет:

$$\frac{1}{q} = \frac{\text{масса } \text{Ag}^+}{\text{масса } \text{H}_2\text{O}} = 1 : 25000$$

Для сильно разбавленных растворов плотность можно принять за единицу.

Открываемый минимум ( $m$ ) находим из пропорции:  
 в 25000 мл раствора содержится 1 г  $\text{Ag}^+$   
 в 0,02 мл                    --/--                     $m$  г  $\text{Ag}^+$

$$m = \frac{0,02}{25000} = 8 \cdot 10^{-7} \text{ (г)} = 0,8 \text{ (мкг)}$$

Таким образом, между  $m$  и  $\frac{1}{q}$  существует соотношение:

$$m = \frac{1}{q} \cdot V \cdot 10^6, \text{ где } V - \text{объем раствора (мл), который берут для анализа.}$$

Для рассматриваемого примера:

$$m = \frac{1 \cdot 0,02 \cdot 10^6}{25000} = 0,8 \text{ (мкг)}$$

В качественном анализе обычно используют реакции, открываемый минимум которых не превышает 50 мг, а предельное разбавление 1 : 1000.

Чувствительность реакции зависит от природы открываемого иона и аналитического реагента, рН среды, температуры, присутствия других, в частности, мешающих ионов.

Чувствительность фармакопейных аналитических реакций, приводимых в Государственной фармакопее, характеризуют пределом обнаружения, указывая содержание вещества в мг или мкг в 1 мл раствора (мг/мл, мкг/мл).

г) *Интенсивность аналитических реакций* увеличивает чувствительность метода анализа. Под интенсивностью понимают количественную характеристику свойства, отнесенную к единице концентрации вещества. Высокую интенсивность имеют цвет, запах, радиоактивность. Например, используя цветность веществ в фотоколориметрии, можно определять до  $1 \cdot 10^{-6}$  г вещества, а, измеряя угол преломления в рефрактометрии, нельзя проанализировать с необходимой точностью растворы с концентрацией ниже 1%. Отсюда следует, что чувствительность рефрактометрии значительно ниже фотоколориметрического анализа.

д) *Устойчивость реакций* к внешним воздействиям повышает точность анализа.

Если вещество не имеет характерных физических свойств, используют его химические свойства (кисотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразующие и др.), при этом получают продукт реакции, обладающий измеряемым аналитическим свойством, или определяют параметры реакции: рН раствора, электродный потенциал и т.д.

Ряд физических и физико-химических свойств (испарение, экстракция, адсорбция, растворение и др.) используют для разделения смесей веществ в процессе анализа. Например, на процессах адсорбции основаны хроматографические методы разделения, на распределении веществ между двумя несмешивающимися жидкостями – процессы экстракции.

### 1.2.3. Условия выполнения аналитических реакций:

- а) соответствующая среда раствора (кислая, нейтральная, щелочная),
- б) определённая температура раствора,
- в) для малочувствительных реакций – большая концентрация определяемого иона.

### 1.2.4. Способы выполнения реакций:

«Сухой способ»: исследуемое вещество в твердом состоянии нагревают до высокой температуры. Таким способом выполняют реакции окрашивания пламени, образования «перлов» и др.

«Мокрый способ»: реакции протекают между ионами в растворе.

В качественном анализе используют реакции, имеющие внешний аналитический эффект:

- изменение окраски раствора,
- образование осадка или его растворение,
- выделение газов.

## 1.3. Методы качественного анализа

В зависимости от массы навески пробы или объема анализируемого раствора методы качественного анализа делят на макро-, полумикро-, микро- и ультрамикроанализ.

Таблица 1. Характеристика методов анализа

метод	масса навески, г	объем раствора, мл	способ выполнения
макроанализ	1 – 10	10 – 100	реакции в пробирках, колбах, химических стаканах
полумикроанализ	0,05 – 0,5	1 – 10	реакции в микропробирках
микроанализ	$\leq 10^{-3}$	$\leq 10^{-1}$	капельные реакции на фильтровальной бумаге; на поверхности стеклянной, фарфоровой пластинки
ультрамикроанализ	$\leq 10^{-6}$	$\leq 10^{-4}$	микрористаллоскопические реакции (под микроскопом)

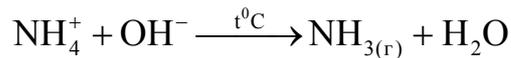
Следует отметить, что наибольшее распространение получил полумикроанализ, т.к. он дает надежные результаты при тщательном проведении, ускоряет анализ и экономит реактивы.

При обнаружении ионов часто используют *капельный анализ*, который основан на получении продуктов реакции при смешивании одной капли исследуемого раствора с одной каплей реагента. Капельный анализ проводят на поверхности стеклянной или фарфоровой пластинки, на бумаге, в микрогазовой камере. Иногда бумагу пропитывают реагентом, образующим окрашенные соединения с компонентами анализируемой капли раствора.

При исследовании смесей веществ применяют дробный и систематический методы анализа.

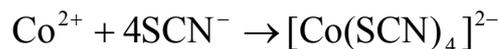
#### 1.4. Дробный анализ

Дробный анализ ионов проводят с отдельными порциями раствора или сухой пробы в присутствии всех компонентов пробы. Для дробного анализа используют характерные или специфические реакции, которые присущи только данному иону или веществу. Например, дробным методом открывают  $\text{NH}_4^+$ -ион действием щелочей на растворы солей аммония при нагревании (реакция фармакопейная). Выделение аммиака при реакции характерно только для этого иона:



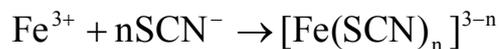
При дробном обнаружении ионов часто проводят *маскирование* мешающих ионов, связывая их в прочные хлоридные, фторидные, тиосульфатные, аммиачные, тартратные и другие комплексы.

Рассмотрим обнаружение ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  при совместном присутствии. Ионы  $\text{Co}^{2+}$  открывают с тиоцианат-ионами  $\text{SCN}^-$ , при этом образуются комплексы синего цвета:



Константа устойчивости комплекса  $\beta = 1,6 \cdot 10^2$ ,  $\lg \beta = 2,20$ . В качестве реагента часто используют аммоний тиоцианат в ацетоне. В растворах органических растворителей устойчивость комплекса повышается.

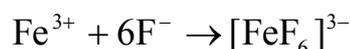
Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  образуют более устойчивые тиоцианатные комплексы красного цвета:



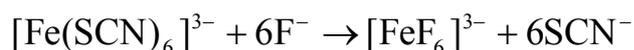
$$n = 1, 2, 3 \dots 6.$$

Например, константа устойчивости комплекса  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$   $\beta = 1,7 \cdot 10^3$  ( $\lg \beta = 3,23$ ). На фоне красной окраски раствора, характерной для комплексов железа (III), практически невозможно заметить синюю окраску комплекса кобальта (II), следовательно,  $\text{Fe}^{3+}$ -ионы мешают открытию ионов  $\text{Co}^{2+}$ .

Катионы  $\text{Fe}^{3+}$  маскируют, связывая их в прочные бесцветные фторидные комплексы ( $\beta = 7 \cdot 10^{11}$ ,  $\lg \beta = 11,86$ ) при добавлении в раствор  $\text{F}^-$ -ионов:



Тиоцианатные комплексы железа (III) разрушаются и переходят во фторидные комплексы:



### 1.5. Систематический анализ

Систематический анализ ионов проводят для разделения смеси анализируемых веществ или ионов, используя их одинаковое отношение к действию групповых реагентов. Для этого применяют избирательные или селективные реакции, с помощью которых ионы выделяют группами в виде карбонатов, сульфатов, хлоридов, гидроксидов и других соединений. Обнаружение ионов проводят после их разделения.

Применение тех или иных групповых реагентов лежит в основе различных аналитических классификаций катионов: *сульфидной (сероводородной), аммиачно-фосфатной, кислотно-основной*. Каждая классификация основана на химических свойствах катионов, на различии в растворимости соединений и обусловлена положением элементов в периодической системе элементов Д.И. Менделеева.

Аналитические классификации анионов основаны на способности к образованию малорастворимых соединений анионов с групповыми реагентами, на использовании окислительно-восстановительных свойств, а также свойств анионов неустойчивых кислот и др.

Следует отметить, что любая классификация не охватывает всех свойств катионов и анионов, поэтому имеет определенные ограничения и недостатки.

В современном систематическом качественном анализе широко используются различные неорганические и органические реагенты, методы хроматографии, экстракции, электрохимии и др.

## Глава 2. Аналитические свойства и анализ катионов

### 2.1. Кислотно-основная классификация

Данная классификация катионов по группам основана на применении в качестве групповых реагентов водных растворов кислот (хлороводородной HCl, серной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), оснований (гидроксидов натрия NaOH или калия KOH) и водного раствора аммиака. Отдельные элементы схемы систематического анализа по данной классификации используются в фармацевтическом анализе.

Катионы по кислотно-основной классификации делят на шесть аналитических групп (табл. 2).

К *первой аналитической группе* относятся катионы Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Групповой реагент отсутствует, т.к. все соли этой группы катионов растворимы в воде и кислотах. Данные ионы в водных растворах окраски не имеют.

К *второй аналитической группе* относятся катионы Ag<sup>+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup>. Групповым реагентом является водный раствор хлороводородной кислоты (2 моль/л), реже используются растворы растворимых в воде хлоридов. Групповой реагент осаждает из водных растворов катионы данной группы в виде малорастворимых в воде хлоридов: серебра AgCl (*ПП*=1,8·10<sup>-10</sup>), ртути (I) Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (*ПП* = 1,3·10<sup>-18</sup>) и свинца PbCl<sub>2</sub> (*ПП*=1,6·10<sup>-5</sup>).

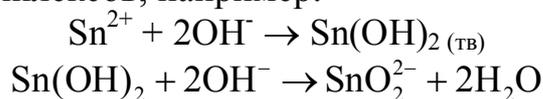
Поскольку осадок PbCl<sub>2</sub> заметно растворим в воде, то катионы свинца при действии группового реагента осаждаются неполностью и частично остаются в растворе.

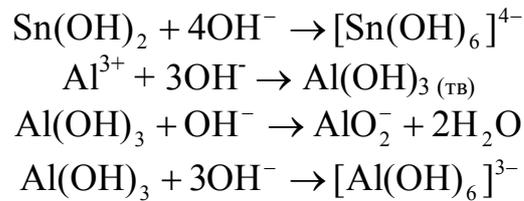
Ионы второй группы в водных растворах окраски не имеют.

К *третьей аналитической группе* относятся катионы Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> и Ba<sup>2+</sup>. Иногда к этой же группе относят и катионы Pb<sup>2+</sup>. Групповым реагентом является водный раствор серной кислоты (2 моль/л), который осаждает данные катионы в виде малорастворимых сульфатов CaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub> (Pb<sup>2+</sup> – в виде PbSO<sub>4</sub>). Значения произведений растворимости этих сульфатов при комнатной температуре равны: *ПП*<sub>CaSO<sub>4</sub></sub> = 2,5·10<sup>-5</sup>, *ПП*<sub>SrSO<sub>4</sub></sub> = 3,2·10<sup>-7</sup>, *ПП*<sub>BaSO<sub>4</sub></sub> = 1,1·10<sup>-10</sup>, *ПП*<sub>PbSO<sub>4</sub></sub> = 1,6·10<sup>-8</sup>. Произведение растворимости CaSO<sub>4</sub> не слишком мало, поэтому этот осадок неполностью осаждается из водного раствора. Для более полного его осаждения к анализируемому раствору прибавляют этанол, в присутствии которого растворимость кальций сульфата уменьшается.

Данные ионы в водных растворах окраски не имеют.

*Четвертая аналитическая группа* включает катионы Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, As<sup>3+</sup> и As<sup>5+</sup>, Sn<sup>2+</sup> и Sn<sup>4+</sup>. Групповым реагентом является избыток водного раствора (2 моль/л) натрия гидроксида NaOH или калий гидроксида KOH, иногда в присутствии водород пероксида H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. При действии группового реагента катионы данной группы осаждаются в виде амфотерных гидроксидов, растворимых в избытке щелочи с образованием средних солей (ионы записывают в виде анионов) или гидроксокомплексов, например:





Катионы  $\text{As}^{3+}$  и  $\text{As}^{5+}$  в водных растворах присутствуют обычно в виде арсенит-ионов  $\text{AsO}_3^{3-}$  или  $\text{AsO}_2^-$  и арсенат-ионов  $\text{AsO}_4^{3-}$ . В концентрированных растворах хлороводородной кислоты существуют комплексные ионы  $[\text{AsCl}_4]^-$  и  $[\text{AsCl}_6]^-$ .

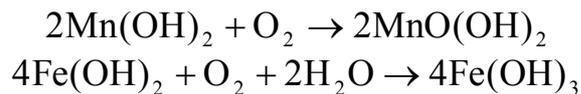
В присутствии водород пероксида катионы  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  в щелочной среде окисляются соответственно до хромат-ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ , арсенат-ионов  $\text{AsO}_4^{3-}$ , гексагидрокостаннат(IV)-ионов  $[\text{Sn(OH)}_6]^{2-}$  или станнат-ионов  $\text{SnO}_3^{2-}$ .

Осадки гидроксидов четвертой аналитической группы не растворяются в водном растворе аммиака, за исключением  $\text{Zn(OH)}_2$ , который образует аммиачный комплекс  $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$ .

Ионы  $\text{Cr}^{3+}$  окрашивают раствор в сине-фиолетовый цвет, остальные ионы этой группы окраски не имеют.

К пятой аналитической группе относятся катионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  ( $\text{Sb}^{5+}$ ). Групповым реагентом является водный раствор  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$  (2 моль/л). Кроме того, групповым реагентом является 25%-ный водный раствор аммиака. При действии группового реагента данные катионы осаждаются в виде гидроксидов  $\text{Fe(OH)}_2$ ,  $\text{Fe(OH)}_3$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ ,  $\text{Mn(OH)}_2$ ,  $\text{Bi(OH)}_3$ ,  $\text{Sb(OH)}_3$ . В отличие от катионов четвертой и шестой аналитических групп гидроксиды пятой группы не растворяются в избытке групповых реагентов.

На воздухе  $\text{Mn(OH)}_2$  и  $\text{Fe(OH)}_2$  постепенно окисляются кислородом воздуха:



Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  окрашивают водные растворы в желтый цвет, разбавленные растворы  $\text{Fe(II)}$  практически бесцветны. Остальные катионы окраски не имеют.

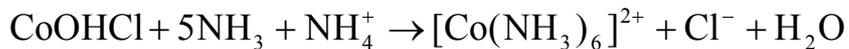
К шестой аналитической группе относятся катионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Групповым реагентом является концентрированный (25%) раствор аммиака. При его действии вначале выделяются осадки различного состава, которые затем растворяются в избытке группового реагента.

Катионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  осаждаются из растворов их хлоридов в виде основных солей  $\text{CuOHCl}$ ,  $\text{CoOHCl}$  и  $\text{NiOHCl}$ , катионы  $\text{Cd}^{2+}$  – в виде гидроксида  $\text{Cd(OH)}_2$ , катионы  $\text{Hg}^{2+}$  – в виде осадков  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  (из  $\text{HgCl}_2$ ) и  $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{NO}_3$  (из  $\text{Hg(NO}_3)_2$ ).

Таблица 2. Классификация катионов по кислотно-основному методу анализа

Группы	I растворимая	II хлоридная	III сульфатная	IV амфолитная	V гидроксидная	VI аммиачная
Катионы	$\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$	$\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{As}^{3+}$ , $\text{As}^{5+}$	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Sb}^{3+}$	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$
Групповой реагент	нет	$\text{HCl}$ (2 моль/л)	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (2 моль/л) в присутствии этанола (50%)	$\text{NaOH}$ (2 моль/л) в избытке	$\text{NaOH}$ (2 моль/л), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (конц.)	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (конц.) в избытке
Свойства осадков	—	Хлориды нерастворимы в воде и в кислотах	Сульфаты нерастворимы в воде, кислотах, щелочах	Гидроксиды растворимы в избытке $\text{NaOH}$	Гидроксиды нерастворимы в избытке $\text{NaOH}$ , в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (конц.)	Гидроксиды растворимы в избытке $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (конц.)
Примечание	В се соли растворимы	$\text{PbCl}_2$ осаждается не полностью	$\text{CaSO}_4$ осаждается не полностью, $\text{PbSO}_4$ осаждаются вместе с сульфатами III гр.	3% $\text{H}_2\text{O}_2$ окисляет $\text{CrO}_2$ до $\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{SnO}_2$ до $\text{SnO}_3^{2-}$ , $\text{AsO}_3^{3-}$ до $\text{AsO}_4^{3-}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ растворим в солях аммония при $t^\circ\text{C}$	Общая формула аммиачатов $[\text{Me}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ ( $n = 4, 6$ ), где Me - металл

Осадки основных солей и  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  растворяются в избытке группового реагента с образованием аммиачных комплексов (для растворения осадков солей кобальта (II) и ртути (II) требуется присутствие солей аммония).



Аммиачный комплекс Co (II) грязно-желтого цвета окисляется на воздухе до аммиачного комплекса кобальта (III) вишнево-красного цвета.

Ионы  $\text{Cu}^{2+}$  окрашивают водные растворы в голубой цвет,  $\text{Ni}^{2+}$  – в зеленый,  $\text{Co}^{2+}$  – в розовый. Растворы Cd (II) и Hg (II) бесцветны.

## 2.2. Задания для подготовки к занятиям по свойствам катионов

Для проведения семинарских и лабораторных работ по качественному анализу студенты должны выполнить домашние задания.

При рассмотрении аналитических свойств ионов студенты должны обратить внимание на следующее:

- а) цвет ионов в растворе;
- б) реакции окрашивания пламени;
- в) свойства ионов: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразующие и др.;
- г) реакции с групповыми реагентами;
- д) реакции обнаружения ионов;
- е) условия выполнения реакции;
- ж) растворимость солей, связь с произведением растворимости ПР.

Перед выполнением лабораторных работ студенты должны ознакомиться с правилами работы в химической лаборатории и мерами первой помощи при отравлении ядовитыми веществами (приложение 1).

В справочном приложении 2 приведены таблицы: произведение растворимости ПР некоторых малорастворимых электролитов; константы ионизации и  $\text{pK}$  слабых электролитов; константы нестойкости и устойчивости некоторых комплексных ионов и др.

### 2.2.1. Катионы первой аналитической группы

- Дайте общую характеристику элементов, образующих катионы первой группы: положение в периодической системе элементов Д.И.Менделеева, основные физические и химические свойства.
- Напишите уравнения реакций обнаружения катионов I группы с реагентами, приведенными в таблице 3. Укажите условия их выполнения, аналитические эффекты и растворимость полученных осадков в минеральных и уксусной кислотах.

Таблица 3. Реакции первой аналитической группы катионов

Катион	Реагент	Аналитический эффект
Li <sup>+</sup>	Карбонаты щелочных металлов (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Белый кристаллический осадок Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
	Натрий водородфосфат Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Белый осадок Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
	Окрашивание пламени	Карминово-красный цвет пламени
Na <sup>+</sup>	Пикриновая кислота (2,4,6-тринитрофенол)	Длинные белые игольчатые кристаллы
	Цинк-уранилацетат Zn(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>8</sub> <i>Реакция фармакопейная</i>	Зеленовато-желтый кристаллический осадок NaZn(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>9</sub> · 9H <sub>2</sub> O
	Окрашивание пламени <i>Реакция фармакопейная</i>	Желтый цвет пламени
K <sup>+</sup>	Винная кислота H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (в присутствии NaCH <sub>3</sub> COO) или натрий водородтартрат NaHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <i>Реакция фармакопейная</i>	Белый кристаллический осадок KHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>
	Натрий гексанитрокобальтат (III) Na <sub>3</sub> [Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <i>Реакция фармакопейная</i>	Желтый кристаллический осадок K <sub>2</sub> Na[Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]
	Окрашивание пламени <i>Реакция фармакопейная</i>	Фиолетовый цвет пламени
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Щелочи при нагревании <i>Реакция фармакопейная</i>	Газообразный NH <sub>3</sub> обнаруживают по запаху и по покраснению влажной фенолфталеиновой бумаги
	Реактив Несслера K <sub>2</sub> [HgI <sub>4</sub> ] + KOH	Бурый осадок [NH <sub>2</sub> Hg <sub>2</sub> O]I или [NH <sub>2</sub> Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ]I
	Удаление NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -ионов термическим разложением или при кипячении с карбонатами	Прокаливание до прекращения выделения белого дыма (NH <sub>4</sub> Cl) Кипячение с Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> или K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> с выделением газообразных NH <sub>3</sub> и CO <sub>2</sub>
	Реагенты на ионы K <sup>+</sup> и Na <sup>+</sup> : H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> или NaHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> , Na <sub>3</sub> [Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ], пикриновая кислота	Доказательство мешающего действия NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -иона при взаимодействии с реагентами на Na <sup>+</sup> - и K <sup>+</sup> -ионы (образование аналогичных осадков)

- Изучите дробный и систематический методы анализа смеси катионов I аналитической группы.

## 2.2.2. Катионы второй аналитической группы

- Дайте общую характеристику элементов, образующих катионы второй группы: положение в периодической системе элементов Д.И.Менделеева, основные физические и химические свойства.
- Изучите свойства и растворимость солей катионов II аналитической группы.
- Напишите уравнения реакций ионов  $Pb^{2+}$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Ag^+$  с групповым реагентом  $HCl$ , изучите растворимость осадков хлоридов в концентрированном растворе аммиака и горячей воде;
- Изучите растворимость осадка  $PbSO_4$  в избытке концентрированного раствора  $NaOH$  и 30%-ном растворе  $NH_4CH_3COO$ . Напишите уравнения соответствующих реакций.
- Напишите уравнения реакций обнаружения катионов II группы с реагентами, приведенными в таблице 4, укажите условия их выполнения, аналитические эффекты и свойства продуктов реакций.

Таблица 4. Реакции второй аналитической группы катионов

Катион	Реагент	Аналитический эффект
$Pb^{2+}$	Хроматы ( $K_2CrO_4$ ) или дихроматы ( $K_2Cr_2O_7$ ) в присутствии $NaCH_3COO$	Желтый осадок $PbCrO_4$
	Калий йодид $KI$ <i>Реакция фармакопейная</i>	Желтый осадок $PbI_2$ , растворимый в избытке реагента
$Hg_2^{2+}$	Хлориды и последующая обработка осадка концентрированным раствором аммиака $NH_3$	Белый осадок $Hg_2Cl_2$ , при действии раствора аммиака – $[Hg_2NH_2]Cl$ , который разлагается с образованием черного осадка смеси $[HgNH_2]Cl$ и металлической ртути
	Металлическая медь (монета)	Серый слой амальгамы меди, при протирании – блестящее пятно
	Соли олова (II)	Черный осадок металлической ртути
$Ag^+$	Хлориды, последующая обработка осадка концентрированным раствором аммиака $NH_3$ и разрушение комплекса $[Ag(NH_3)_2]Cl$ растворами $HNO_3$ (2 моль/л) или калий йодида	Белый осадок $AgCl$ или желтый осадок $AgI$

- Изучите подробный и систематический методы анализа смеси катионов II аналитической группы.

### 2.2.3. Катионы третьей аналитической группы

- Дайте общую характеристику элементов, образующих катионы третьей группы: положение в периодической системе элементов Д.И.Менделеева, основные физические и химические свойства.
- Изучите свойства и растворимость солей катионов III аналитической группы.
- Напишите уравнения реакций катионов  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  с групповым реагентом  $H_2SO_4$ . Изучите растворимость полученных осадков сульфатов в уксусной и минеральных кислотах. Напишите уравнения соответствующих реакций. Изучите условия и напишите уравнения реакций перевода сульфатов в карбонаты.
- Напишите уравнения реакций обнаружения катионов III группы с реагентами, приведенными в таблице 5. Укажите условия их выполнения, аналитические эффекты и свойства продуктов реакций.

Таблица 5. Реакции третьей аналитической группы катионов

Катион	Реагент	Аналитический эффект
$Ba^{2+}$	Серная кислота и растворимые сульфаты <i>Реакция фармакопейная</i>	Белый кристаллический осадок $BaSO_4$ , нерастворимый в кислотах и щелочах
	Калий хромат $K_2CrO_4$	Желтый кристаллический осадок $BaCrO_4$
	Калий дихромат $K_2Cr_2O_7$ в присутствии $NaCH_3COO$	Желтый кристаллический осадок $BaCrO_4$
	Окрашивание пламени <i>Реакция фармакопейная</i>	Желто-зеленый цвет пламени
$Sr^{2+}$	Гипсовая вода (насыщенный раствор $CaSO_4$ ) или аммоний сульфат $(NH_4)_2SO_4$	Белый осадок $SrSO_4$
	Окрашивание пламени	Карминово-красный цвет пламени
$Ca^{2+}$	Калий гексацианоферрат (II) $K_4[Fe(CN)_6]$ в присутствии $NH_4Cl$	Белый осадок $Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$
	Аммоний оксалат $(NH_4)_2C_2O_4$ <i>Реакция фармакопейная</i>	Белый кристаллический осадок $CaC_2O_4$ , нерастворимый в уксусной кислоте
	Окрашивание пламени <i>Реакция фармакопейная</i>	Кирпично-красный цвет пламени

- Изучите дробный и систематический методы анализа смеси катионов III аналитической группы и анализ смеси катионов I - III групп.

#### 2.2.4. Катионы четвертой аналитической группы

- Дайте общую характеристику элементов, образующих катионы четвертой группы: положение в периодической системе элементов Д.И.Менделеева, основные физические и химические свойства.
- Напишите уравнения реакций катионов IV группы с групповым реагентом NaOH или KOH. Изучите отношение полученных осадков к минеральным и уксусной кислотам и к действию избытка NaOH. Напишите уравнения соответствующих реакций.
- Напишите уравнения реакций обнаружения катионов IV группы с реагентами, приведенными в таблице 6. Укажите условия их проведения, аналитические эффекты и свойства продуктов реакций. В уравнениях окислительно-восстановительных реакций стехиометрические коэффициенты следует подбирать ионно-электронным методом.

Таблица 6. Реакции четвертой аналитической группы катионов

Катион	Реагент	Аналитический эффект
Al <sup>3+</sup>	Гидролиз NaAlO <sub>2</sub> в присутствии NH <sub>4</sub> Cl <sub>(сух.)</sub>	Белый аморфный осадок Al(OH) <sub>3</sub>
	Соль кобальта (II) Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , t°C	Образование «тенаровой» сини Co(AlO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
	Ализарин C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> OH в среде NH <sub>3</sub> (водн.)	Ярко-красный ализаринат алюминия (алюминиевый лак)
Zn <sup>2+</sup>	Калий гексацианоферрат (II) K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] в среде CH <sub>3</sub> COOH <i>Реакция фармакопейная</i>	Белый осадок K <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>
	Дитизон в щелочной среде	Дитизонат цинка окрашивает хлороформный слой в красный цвет
	Кобальт (II) нитрат Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , t°C	Образование «зелени Ринмана» CoZnO <sub>2</sub>
Cr <sup>3+</sup>	Раствор щелочи в избытке, действие водород пероксида с последующей обработкой азотной кислотой	Синий раствор H <sub>2</sub> CrO <sub>6</sub>
Sn <sup>2+</sup>	Соли Bi (III), Hg (II) в щелочной среде. Соли Hg (II) в среде HCl	Черные осадки Bi <sup>0</sup> , Hg <sup>0</sup>
	Аммоний фосфоромолибдат (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> [P(Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>6</sub> ] в присутствии NH <sub>3</sub> (водн.)	Образование гетерополисини
	Zn металлический	Серая губчатая масса Sn <sup>0</sup> на поверхности Zn

$\text{AsO}_3^{3-}$	Серебро нитрат $\text{AgNO}_3$ <i>Реакция фармакопейная</i>	Желтый осадок $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$
	Раствор йода $\text{I}_2$ в нейтральной или слабощелочной среде	Обесцвечивание $\text{I}_2$
	Молибденовая жидкость $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в присутствии $\text{HNO}_3$ (конц.)	Желтый кристаллический осадок $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$
$\text{AsO}_4^{3-}$	Серебро нитрат $\text{AgNO}_3$ <i>Реакция фармакопейная</i>	Осадок $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ шоколадного цвета
	Магнезиальная смесь $(\text{MgCl}_2 + \text{NH}_3(\text{водн.}) + \text{NH}_4\text{Cl})$ <i>Реакция фармакопейная</i>	Белый кристаллический осадок $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$
	Молибденовая жидкость в избытке, $t^\circ\text{C}$ , в присутствии $\text{NH}_4\text{NO}_3$ (тв)	Желтый кристаллический осадок $(\text{NH}_4)_3[\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$
	Калий йодид $\text{KI}$ в кислой среде	Бурый цвет $\text{I}_2$

- Изучите дробный и систематический методы анализа смеси катионов IV группы.

### 2.2.5. Катионы пятой аналитической группы

- Дайте общую характеристику элементов, образующих катионы пятой группы: положение в периодической системе элементов Д.И.Менделеева, основные физические и химические свойства.
- Напишите уравнения реакций катионов V группы с групповыми реагентами:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3(\text{водн.})$ . Изучите отношение полученных осадков к действию избытка групповых реагентов и к кислотам. Напишите уравнения соответствующих реакций.
- Напишите уравнения реакций обнаружения катионов V группы с реагентами, приведенными в таблице 7. Укажите условия их проведения, аналитические эффекты и свойства продуктов реакций. В уравнениях окислительно-восстановительных реакций стехиометрические коэффициенты следует подбирать ионно-электронным методом.

Таблица 7. Реакции пятой аналитической группы катионов

Катион	Реагент	Аналитический эффект
$\text{Mg}^{2+}$	Натрий водородфосфат $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ в присутствии $\text{NH}_3$ и $\text{NH}_4\text{Cl}$ <i>Реакция фармакопейная</i>	Белый кристаллический осадок $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$
	8-оксихинолин $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}(\text{OH})$ в среде $\text{NH}_3(\text{водн.})$	Желто-зеленый кристаллический осадок оксихинолината магния
$\text{Mn}^{2+}$	Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в щелочной среде	Розовый раствор $\text{Na}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
	Натрий висмутат $\text{NaBiO}_3$ в среде $\text{HNO}_3$ (разб.)	Малиново-фиолетовый раствор $\text{HMnO}_4$

Fe <sup>2+</sup>	Калий гексацианоферрат (III) K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <i>Реакция фармакопейная</i>	Образование темно-синего осадка «турнбулевой сини»
	Диметилглиоксим (реактив Чугаева) C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> в среде NH <sub>3</sub> (водн.)	Ало-красный раствор диметилглиоксимата железа (II) [Fe(C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] · xNH <sub>3</sub> (x=2-3)
Fe <sup>3+</sup>	Калий гексацианоферрат (II) K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Образование темно-синего осадка «берлинской лазури»
	Калий тиоцианат KSCN <i>(реакция фармакопейная)</i>	Красный раствор тиоцианатов различного состава [Fe(SCN)] <sup>2+</sup> и др.
	Салициловая кислота HCO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH в среде NH <sub>3</sub> (водн.) <i>Реакция фармакопейная</i>	Красно-фиолетовый раствор железо (III) салицилата
Bi <sup>3+</sup>	Гидролиз солей Bi (III)	Белые осадки BiOCl, BiONO <sub>3</sub>
	Соли Sn (II) в щелочной среде	Черный осадок Bi <sup>0</sup>
	Калий йодид KI	Черный осадок BiI <sub>3</sub> , растворимый в избытке реагента
Sb <sup>3+</sup>	Гидролиз солей Sb (III)	Белый осадок SbOCl
	Натрий тиосульфат Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в среде HCl, t°C	Оранжево-красный осадок сурьмяной киновари Sb <sub>2</sub> OS <sub>2</sub>
	Металлы Zn, Sn, Al, Mg, Fe	Черная рыхлая масса свободной Sb <sup>0</sup>

- Изучите дробный и систематический методы анализа смеси катионов V группы.

#### 2.2.6. Катионы шестой аналитической группы

- Дайте общую характеристику элементов, образующих катионы шестой группы: положение в периодической системе элементов Д.И.Менделеева, основные физические и химические свойства.
- Напишите уравнения реакций катионов VI группы с групповым реагентом – концентрированным раствором NH<sub>3</sub>. Изучите растворимость осадков в избытке группового реагента и в кислотах. Напишите уравнения соответствующих реакций.
- Напишите уравнения реакций обнаружения катионов VI группы с реагентами, приведенными в таблице 8. Укажите условия их проведения, аналитические эффекты и свойства продуктов реакций.

Таблица 8. Реакции шестой аналитической группы катионов

Катион	Реагент	Аналитический эффект
$\text{Cu}^{2+}$	Раствор $\text{NH}_3$ (конц.) <i>Реакция фармакопейная</i>	Ярко-синий раствор аммиаката меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$
	Калий гексацианоферрат (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Красно-коричневый осадок $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
	Натрий тиосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в кислой среде, $t^\circ\text{C}$	Черный осадок $\text{CuS}$
	Металлы Al, Zn	Красная губчатая масса $\text{Cu}^0$ на поверхности металла
$\text{Co}^{2+}$	Аммоний тиоцианат $\text{NH}_4\text{SCN}$ в ацетоне	Синий раствор $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$
	Реактив Ильинского – $\alpha$ -нитро-розо- $\beta$ -нафтол Нитрозо-R-соль <i>Реакции фармакопейные</i>	Пурпурно-красный осадок $[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{O}]_3\text{Co}$ Раствор красного цвета
$\text{Ni}^{2+}$	Диметилглиоксим (реактив Чугаева) $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2(\text{OH})_2$ в среде $\text{NH}_3$ (водн.)	Ало-красный осадок диметилглиоксимата никеля $[\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}]_2\text{Ni}$
$\text{Hg}^{2+}$	Металлическая $\text{Cu}^0$ (монета, стружка)	Образование амальгамы меди
	Калий йодид KI <i>Реакция фармакопейная</i>	Красно-оранжевый осадок $\text{HgI}_2$ , растворимый в избытке реагента
	Соли олова (II)	Черный осадок металлической ртути $\text{Hg}^0$
$\text{Cd}^{2+}$	Калий тетраiodовисмутат (III) $\text{K}[\text{BiI}_4]$	Черный осадок $\text{BiI}_3$
	Натрий сульфид $\text{Na}_2\text{S}$ <i>Реакция специфическая</i>	Ярко-желтый осадок $\text{CdS}$

- Изучите дробный и систематический методы анализа смеси катионов VI группы, анализ смеси катионов IV – VI групп и I – VI групп.

### 2.3. Катионы первой аналитической группы ( $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$ )

#### 2.3.1. Мотивационное введение и значимость темы

Катионы I-ой аналитической группы, отличительной особенностью которых является хорошая растворимость их соединений (фосфатов, хлоридов, нитратов, сульфатов, сульфидов, карбонатов, гидроксидов и др.) в воде, имеют большое биологическое и медицинское значение.

Катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  входят в состав протоплазмы, крови, тканей и органов растений и животных, поэтому их соли применяют в медицине и фармации. *Натрий хлорид*  $\text{NaCl}$  входит в состав физиологических растворов, кровезаменителей, обеспечивает изотоничность инъекционных растворов, лекарственных препаратов. Кроме того, он широко применяется как вспомогательное средство при приготовлении таблеток, микстур и других лекарственных форм. *Натрий сульфат*  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  используется как слабительное средство. *Натрий водородкарбонат*  $\text{NaHCO}_3$  применяют при повышенной кислотности желудочного сока, вводят в состав кровезаменяющих растворов, ряда лекарственных средств для регуляции pH среды. Большинство препаратов органических кислот (*салицилат, глюконат, бензоат* и др.) применяют в виде натриевых солей. *Бромиды*  $\text{NaBr}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$  влияют на нервную систему, обладают успокаивающим действием. *Калий хлорид*  $\text{KCl}$  и другие соли калия, как основного внутриклеточного иона, играют существенную роль в регулировании функций организма (влияют на деятельность сердечной мышцы, участвуют в процессе проведения нервных импульсов, улучшают сокращение мышц, оказывают умеренное диуретическое действие). *Калий йодид*  $\text{KI}$  регулирует функцию щитовидной железы.

*Соли лития*  $\text{LiCl}$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  используют для лечения психических заболеваний, подагры и мочекаменной болезни.

*Аммоний хлорид*  $\text{NH}_4\text{Cl}$  применяют как диуретическое и отхаркивающее средство. *Нашатырный спирт* в виде 10%-ного раствора  $\text{NH}_3$  используют при обморочных состояниях, для мытья рук в хирургической практике.

Качественные реакции катионов I аналитической группы широко применяются в фармакоанализе лекарственных препаратов.

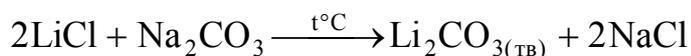
### 2.3.2. Содержание лабораторной работы

- Выполните реакции обнаружения катионов I группы. Изучите условия их проведения. Укажите фармакопейные реакции.
- Выполните учебную задачу по анализу смеси катионов I группы (схема 1) и напишите отчет.

### Аналитические реакции $\text{Li}^+$ -ионов

#### ■ *Натрий карбонат, калий карбонат*

Растворимые карбонаты при нагревании выделяют из концентрированных растворов солей лития белый кристаллический осадок  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , что отличает (наряду с малой растворимостью фторида и фосфата лития) катионы  $\text{Li}^+$  от других катионов I группы.



Осаждение неполное, т.к. осадок имеет высокую растворимость в воде (1,27 г на 100 г воды,  $\text{PP} = 4,0 \cdot 10^{-3}$ ).

Нагревание способствует образованию осадка, т.к. его растворимость уменьшается при повышении температуры (процесс растворения экзотермический,  $\Delta H < 0$ ). Осадок растворим в кислотах, поэтому реакция проводится в ней-

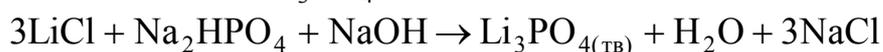
тральной или щелочной средах (можно добавить немного раствора аммиака).

Предел обнаружения – 500 мкг.

Проведению реакции мешают катионы, образующие осадки с карбонатами.

*Методика.* В пробирку вносят 3-5 капель концентрированного раствора соли лития, прибавляют столько же концентрированного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и нагревают смесь до выпадения белого мелкокристаллического осадка.

■ *Натрий водородфосфат*  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  при  $\text{pH} > 10$  образует с растворимыми солями лития белый осадок  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ :



Наряду с  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  в присутствии  $\text{NaOH}$  выпадает осадок  $\text{Li}_2\text{NaPO}_4$ . Иногда реакцию проводят в аммиачной среде.

Предел обнаружения катионов  $\text{Li}^+$  данной реакцией составляет 5 мкг. Чувствительность реакции можно повысить, добавляя небольшое количество этилового спирта, поскольку в водно-этанольной среде растворимость литий фосфата уменьшается.

Мешают катионы, образующие малорастворимые в воде фосфаты.

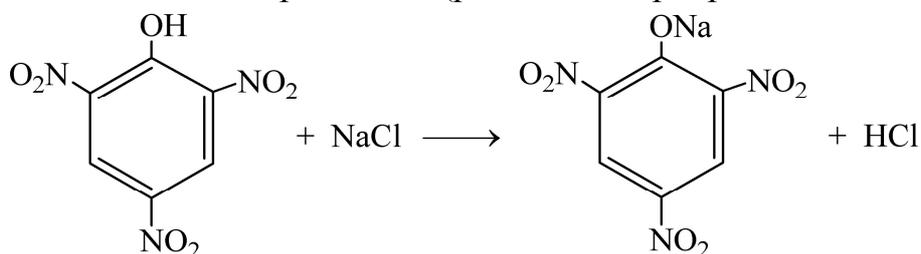
*Методика.* В пробирку вносят 8-10 капель раствора соли лития, прибавляют 10 капель концентрированного раствора щелочи или аммиака и 13-15 капель раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Через несколько минут выпадает белый мелкокристаллический осадок, растворимый в уксусной кислоте.

■ *Реакция окрашивания пламени*

Реакцию проводят с помощью платиновой проволоочки, смоченной концентрированным раствором хлороводородной кислоты для образования легколетучих хлоридов. Соли лития окрашивают пламя газовой горелки в карминово-красный цвет.

### Аналитические реакции $\text{Na}^+$ -ионов

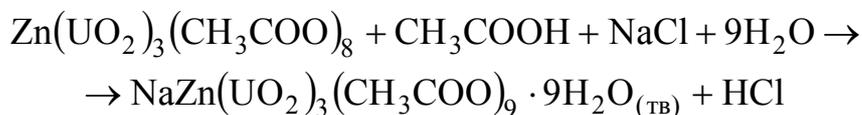
■ *Пикриновая кислота (2,4,6-тринитрофенол)* образует с  $\text{Na}^+$ -ионами длинные белые игольчатые кристаллы (реакция микрокристаллоскопическая):



*Методика.* На предметное стекло наносят каплю раствора  $\text{NaCl}$ , прибавляют 1-2 капли воды, немного упаривают до образования кристаллов по краям, рядом помещают две капли пикриновой кислоты и стеклянной палочкой медленно соединяют их с сухим остатком. В микроскоп рассматривают длинные игольчатые кристаллы. Необходимо отличать их от более коротких и сросшихся кристаллов, которые дает с пикриновой кислотой ион  $\text{K}^+$ .

Проведению реакции мешает присутствие ионов аммония.

■ *Цинк-уранилацетат (реакция фармакопейная)* образует с нейтральными или уксуснокислыми растворами солей натрия зеленовато-желтый кристаллический осадок натрий-цинк-уранилацетата (реакция микрокристаллоскопическая):



Реакция проводится в нейтральной или уксуснокислой средах. Осадок растворим в кислотах и щелочах.

Реакция высокочувствительна, предел обнаружения около 0,8 мкг.

*Методика.* На предметное стекло помещают каплю раствора NaCl и выпаривают почти досуха. Рядом помещают 2 капли раствора цинк-уранилацетата в разбавленной уксусной кислоте. Стеклопалочкой соединяют реактив с сухим остатком. Зеленовато-желтые тетраэдры и октаэдры рассматривают под микроскопом.

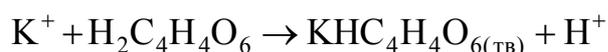
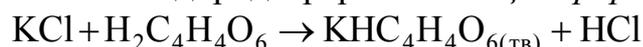
Проведению реакции мешают соли лития, т.к. Li<sup>+</sup>-ионы образуют такие же кристаллы.

■ *Реакция окрашивания пламени (фармакопейная)*

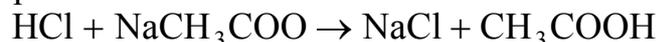
Летучие соли натрия окрашивают пламя газовой горелки в желтый цвет. Реакция высокочувствительна. Открываемый минимум составляет 1·10<sup>-4</sup> мкг.

### Аналитические реакции K<sup>+</sup>-ионов

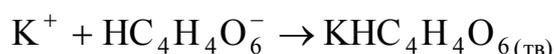
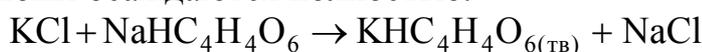
■ *Винная кислота H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>* в присутствии натрий ацетата NaCH<sub>3</sub>COO и натрий водородтартрата NaHC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> образуют с растворами солей калия белый кристаллический осадок калий водородтартрата. *Реакции фармакопейные.*



Образующийся осадок растворяется в минеральных кислотах (HCl, HNO<sub>3</sub>), поэтому к реакционной смеси добавляют избыток натрий ацетата для связывания ионов H<sup>+</sup> сильной кислоты и образования уксусной кислоты, в которой осадок нерастворим.



Кроме того, при избытке NaCH<sub>3</sub>COO в растворе образуется ацетатный буфер CH<sub>3</sub>COOH + CH<sub>3</sub>COONa, создающий и поддерживающий практически постоянное значение pH~5. При этом значении pH соблюдаются условия образования осадка и K<sup>+</sup>-ионы осаждаются полностью.



При проведении этой реакции натрий ацетат не добавляют.

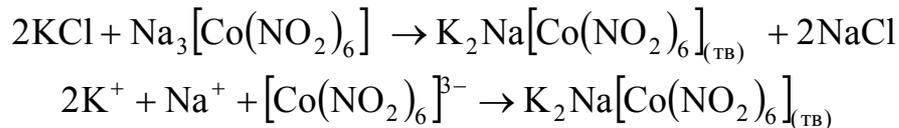
Открываемый минимум 50 мкг. Предельное разбавление ~ 10<sup>3</sup> мл/г.

*Условия проведения реакции.*

1. pH=5-7. Такая среда необходима потому, что в щелочной среде образуется средняя соль  $K_2C_4H_4O_6$ , а в сильноокислой – осадок растворяется с образованием винной кислоты  $H_2C_4H_4O_6$ .
2. Ион  $NH_4^+$  и катионы других групп должны быть удалены, так как образуют осадки (например,  $NH_4HC_4H_4O_6$ ), похожие на осадок  $KHC_4H_4O_6$ .
3. Реакцию проводят без нагревания, поскольку растворимость осадка значительно увеличивается с повышением температуры.
4. Концентрации анализируемого раствора и раствора реагента должны быть высокими, т.к. реакция относится к малочувствительным.
5. Потирание стенок пробирки стеклянной палочкой ускоряет образование кристаллического осадка, легко образующего пересыщенные растворы.

*Методика.* В пробирку вносят 2-3 капли концентрированного раствора соли калия, 2 капли раствора натрий водородтарtrate и потирают стенки пробирки стеклянной палочкой. Осадок появляется через некоторое время.

■ *Натрий гексанитрокобальтат (III)  $Na_3[Co(NO_2)_6]$  образует с растворами солей калия желтый осадок  $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ . Реакция фармакопейная.*



Открываемый минимум 4 мкг. Предельное разбавление  $1,3 \cdot 10^2$  мл/г.

*Условия проведения реакции.*

1. Реакция среды слабокислая (pH=3-7). В сильноокислой среде осадок может не выпасть, т.к. при этом образуется крайне нестойкая кислота  $H_3[Co(NO_2)_6]$ , разлагающаяся в момент выделения. В щелочной среде выпадает бурый осадок  $Co(OH)_3$ , мешающий обнаружению  $K^+$ .
2. Вследствие образования пересыщенных растворов потирание стеклянной палочкой о стенки сосуда ускоряет процесс образования осадка.
3. Ионы  $NH_4^+$ ,  $Li^+$  и другие, мешающие обнаружению  $K^+$ -ионов, а также окислители и восстановители, реагирующие с реактивом, должны отсутствовать.

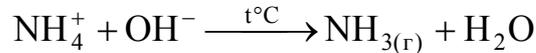
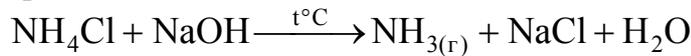
*Методика.* В пробирку помещают 2 капли раствора соли калия и 2 капли свежеприготовленного концентрированного раствора  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ . Выпадает желтый осадок.

■ *Реакция окрашивания пламени (фармакопейная)*

Пламя газовой горелки окрашивается солями калия в фиолетовый цвет.

### Аналитические реакции $\text{NH}_4^+$ -ионов

■ *Растворы щелочей (NaOH, KOH) разлагают соли аммония при нагревании с выделением газообразного аммиака с характерным запахом. Реакция фармакопейная, специфическая.*

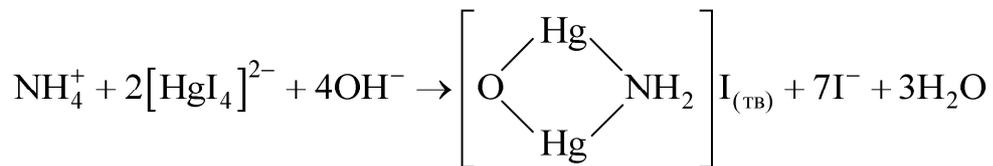
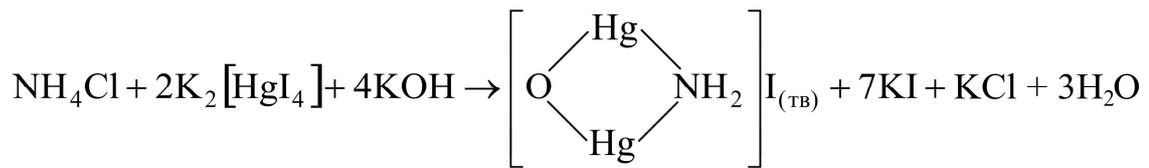


Выделение аммиака обнаруживают по запаху, а также с помощью влажной красной лакмусовой бумаги (синее в парах аммиака) и влажной фенолфталеиновой бумаги (окрашивается в малиновый цвет).

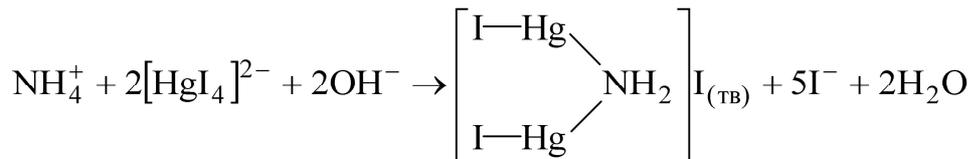
Реакция высокочувствительна: предел обнаружения 0,01 мкг.

*Методика.* В пробирку вносят 8-10 капель раствора соли аммония, прибавляют 10 капель раствора NaOH (2 моль/л) и осторожно нагревают раствор, не допуская его разбрызгивания. Над раствором помещают влажную красную лакмусовую бумагу, которая синее в парах аммиака.

■ *Реактив Несслера  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  + KOH образует с растворами солей аммония аморфный красно-бурый осадок (или желто-оранжевый при малых концентрациях  $\text{NH}_4^+$ -ионов):*



или:



Реакция высокочувствительная, предел обнаружения равен 0,05-0,25 мкг. Мешают все катионы, дающие со щелочами окрашенные осадки ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и др.) или разлагающие реактив Несслера ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ).

*Методика.* К 1-2 каплям раствора соли аммония прибавляют 2 капли реактива Несслера до выпадения осадка.

■ *Мешающее действие  $\text{NH}_4^+$ -ионов*

Ион  $\text{NH}_4^+$  мешает обнаружению ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ , т.к. образует аналогичные осадки с  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  или  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , с  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ , а также кристаллы с пикриновой кислотой.

Убедитесь в этом, выполнив реакции солей аммония с соответствующими реагентами на катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ .

■ *Термическое разложение солей аммония при прокаливании и кипячении с содой и поташом ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ )*

При нагревании и прокаливании аммонийных солей в фарфоровом тигле соли разлагаются и улетучиваются. Выделяющийся газообразный аммиак обнаруживают с помощью индикаторных бумаг. Прокаливание проводят до прекращения выделения белого дыма  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , который образуется из газообразных  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$  при их улетучивании из области высоких температур:



Термическое разложение при кипячении с карбонатами ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) идет с выделением газов  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ :



Термическое разложение солей аммония используют для удаления  $\text{NH}_4^+$ -ионов при систематическом анализе смеси катионов. Методики удаления приведены в п. 4 анализа смеси катионов I группы (см. 2.3.3.).

### 2.3.3. Анализ смеси катионов первой аналитической группы (схема 1)

#### 1. Предварительные испытания:

внешний вид раствора (цвет), запах, реакция среды. Сильнощелочная реакция раствора без запаха аммиака указывает на присутствие гидролизующихся солей натрия и калия, а кислая реакция – на присутствие солей аммония.

#### 2. Дробный анализ:

а) *обнаружение  $\text{NH}_4^+$ -ионов*: реакции со щелочью при нагревании и с реактивом Несслера;

б) *обнаружение  $\text{Li}^+$ -ионов*: реакция с  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  в щелочной среде в присутствии этилового спирта.

Если ионы аммония и лития отсутствуют, катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  открывают дробным методом в отдельных порциях раствора реакциями обнаружения – с пикриновой кислотой и  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .

#### Систематический анализ

Если обнаружено присутствие ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Li}^+$ , их необходимо удалить, т.к. они мешают открытию ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ . Ион лития мешает обнаружению катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , т.к. дает аналогичные аналитические эффекты с цинк-уранилацетатом и натрий гексанитрокобальтатом (III) соответственно.

#### 3. Удаление $\text{Li}^+$ -ионов

К 10-15 каплям исследуемого раствора прибавляют 1 каплю разбавленного раствора аммиака, 2-3 капли этилового спирта и 4-5 капель раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Смесь нагревают до кипения и центрифугируют. Центрифугат проверяют на полноту удаления  $\text{Li}^+$ -ионов соответствующими реакциями с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

4. Удаление  $\text{NH}_4^+$ -ионов (используют летучесть его солей при нагревании) можно провести двумя способами.

а) *Выпаривание и прокаливание*

В фарфоровый тигель или чашку помещают 5 капель исследуемого раствора, прибавляют 3 – 4 капли концентрированной хлороводородной кислоты, раствор выпаривают досуха и прокаливают в вытяжном шкафу до полного удаления солей аммония (прекращение выделения белого дыма  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

Присутствие  $\text{HCl}_{(\text{конц.})}$  способствует термическому разложению, т.к. аммонийные соли нелетучих кислот превращаются в летучую соль – аммоний хлорид.

После прокаливания (*операция 4* на схеме 1) проверяют полноту удаления ионов аммония. Для этого небольшую часть охлажденного сухого остатка переносят в пробирку или на предметное стекло, растворяют в очищенной воде и прибавляют реактив Несслера. При полном удалении  $\text{NH}_4^+$ -ионов красно-бурый осадок не образуется. Если реакция положительна, то прокаливание сухого остатка продолжают со свежей порцией концентрированной хлороводородной кислоты до тех пор, пока проба на ион аммония не станет отрицательной. Обычно эту процедуру повторяют 2 – 3 раза.

Добившись полного удаления ионов аммония, сухой остаток растворяют в нескольких каплях очищенной воды (*операция 5*), переносят в коническую пробирку, при необходимости центрифугируют. В отдельных порциях раствора определяют ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  соответствующими реакциями.

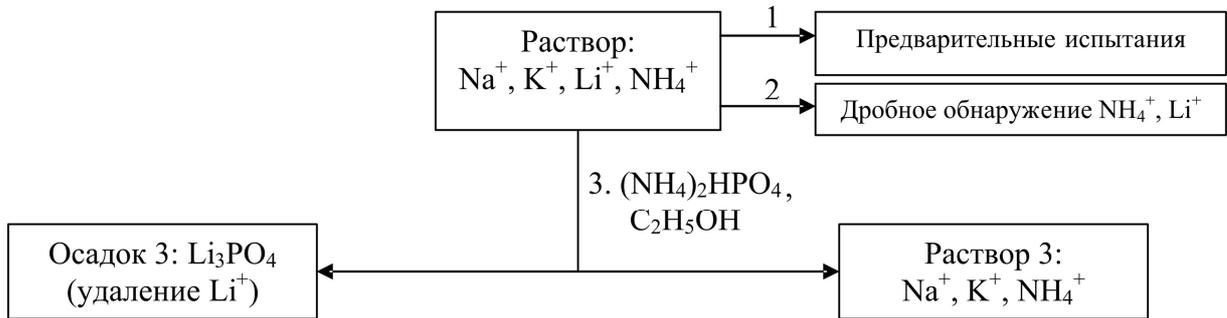
б) *Кипячение с карбонатами*

Помещают в 2 конические пробирки по 5 капель исследуемого раствора. В одну пробирку, в которой предполагается обнаружить ионы  $\text{K}^+$  (*операция 6* на схеме 1), прибавляют 5 капель насыщенного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В другую пробирку, в которой будут открывать ионы  $\text{Na}^+$  (*операция 7*), прибавляют 5 капель насыщенного раствора  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Затем содержимое пробирок нагревают на слабом пламени газовой горелки или на водяной бане до кипения, при этом выделяется аммиак. Растворы 6 и 7 необходимо кипятить до полного удаления аммиака (при внесении в пары влажная красная лакмусовая бумага не синееет). Кроме того, растворы проверяют на отсутствие  $\text{NH}_4^+$ -ионов с реактивом Несслера. Осадки 6 и 7 центрифугируют и не исследуют.

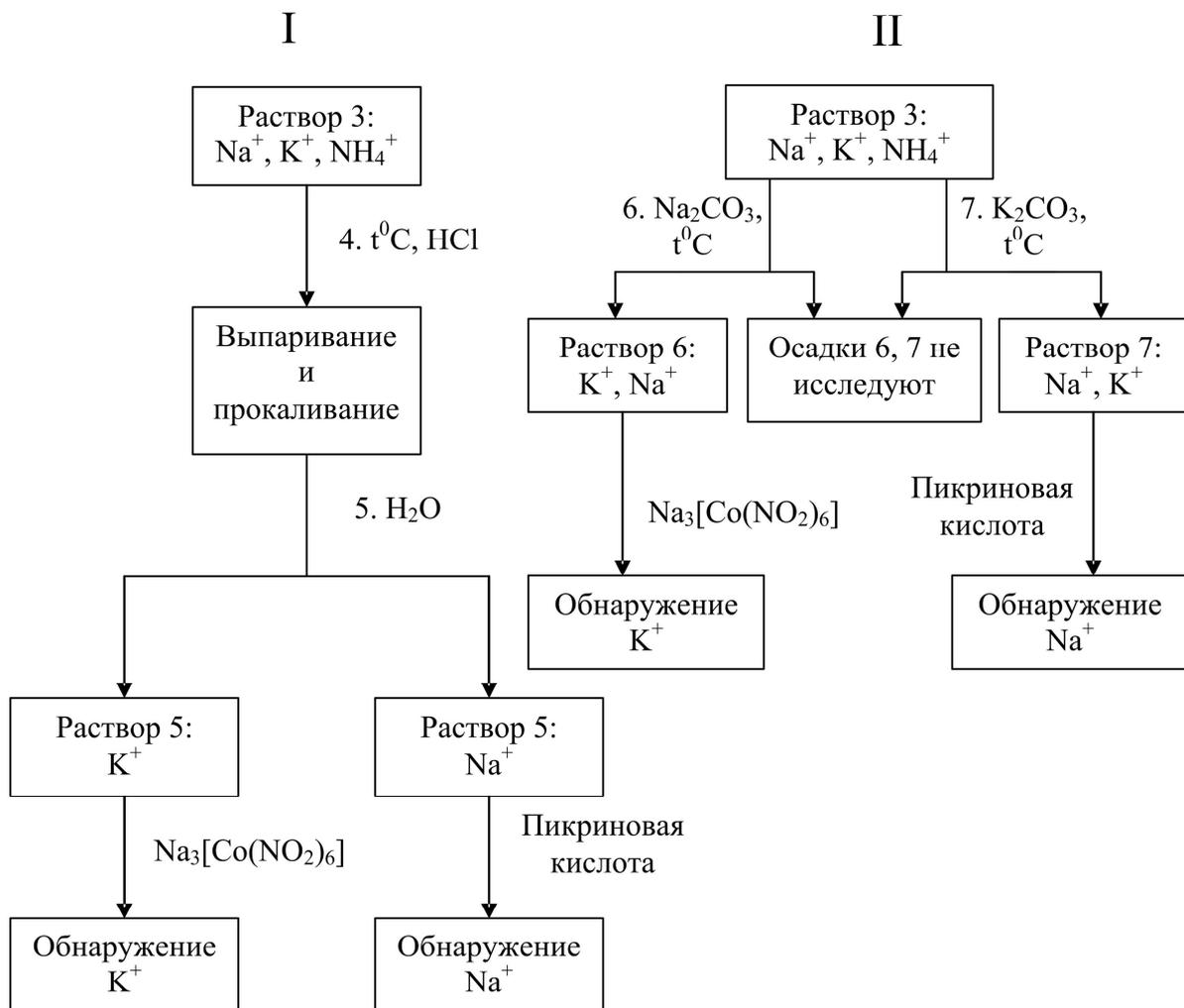
Раствор 6 в первой пробирке подкисляют уксусной кислотой и проводят реакцию на ион  $\text{K}^+$  с  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .

Раствор 7 во второй пробирке также нейтрализуют уксусной кислотой и проводят реакцию на ион  $\text{Na}^+$  с пикриновой кислотой.

## Анализ катионов I аналитической группы



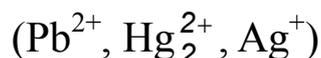
Если  $\text{NH}_4^+$ -ион обнаружен, его удаляют двумя способами:



### 2.3.4. Контрольные вопросы

1. Что является отличительной особенностью I группы катионов от всех остальных групп? Каким образом можно отделить катионы I группы от катионов других групп?
2. Какими химическими свойствами обладают s-элементы, исходя из их физико-химических свойств и положения в периодической системе элементов Д.И. Менделеева?
3. В чем сходство ионов аммония и катионов s-элементов?
4. Чем объясняется отличие иона  $\text{Li}^+$  от других ионов щелочных металлов (меньшая растворимость ряда соединений – карбоната, фторида, фосфатов) и сходство его с катионом  $\text{Mg}^{2+}$ ?
5. Какую реакцию среды дают гидролизующиеся соли щелочных металлов и слабых кислот и соли аммония?
6. В какие цвета окрашивают летучие соли щелочных металлов пламя газовой горелки?
7. Какие из реакций обнаружения катионов I группы являются специфическими, фармакопейными и почему?
8. Чем объясняются особые условия выполнения реакций обнаружения иона калия?
9. Какие ионы I группы мешают открытию других ионов этой группы и почему? Опишите способы устранения их мешающего влияния.
10. Назовите лекарственные препараты катионов I-ой аналитической группы и укажите их применение.

## 2.4. Катионы второй аналитической группы



### 2.4.1. Мотивационное введение и значимость темы

Соединения катионов II аналитической группы имеют широкое применение в медицине и фармации.

*Серебро нитрат*  $\text{AgNO}_3$  в виде глазных капель используется при лечении глазных заболеваний, для профилактики заболеваний глаз у новорожденных, в кристаллическом виде – для прижиганий. Кроме того, это вещество находит широкое применение как реактив при анализе многих лекарственных препаратов. Широко используют препараты серебра – *колларгол* и *протаргол* – как вяжущие, антисептические средства.

*Ртуть (I) хлорид*  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  в виде мазей применяют для лечения заболеваний глаз.

*Свинец (II) ацетат*  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  обладает вяжущими свойствами и в виде водных растворов применяется наружно для примочек и компрессов при воспалительных заболеваниях кожи и слизистых оболочек. В состав свинцового пластыря, используемого как противовоспалительное средство, входит *свинец (II) оксид*  $\text{PbO}$ .

Необходимо помнить, что соединения катионов II аналитической группы, особенно ртути и свинца, обладают высокой токсичностью, поэтому при работе с ними следует соблюдать меры предосторожности, тщательно мыть руки после окончания работы.

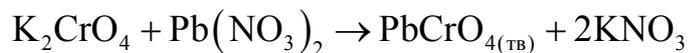
Знание качественных реакций катионов II группы необходимо при проведении анализа лекарственных препаратов, в фармацевтической технологии для приготовления мазей, суспензий и т.д.

#### 2.4.2. Содержание лабораторной работы

- Выполните реакции ионов  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ :
  - а) с групповым реагентом – раствором  $\text{HCl}$  (2 моль/л). Изучите растворимость полученных осадков при действии концентрированного раствора аммиака и горячей воды;
  - б) с разбавленными растворами (2 моль/л)  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Изучите растворимость полученных осадков в азотной и уксусной кислотах, а  $\text{PbSO}_4$  – в  $\text{NaOH}$  и в горячем, концентрированном (30%) растворе  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ . Обратите внимание на полноту разделения ионов при действии групповых реагентов.
- Выполните реакции обнаружения катионов II группы. Изучите условия их проведения. Укажите фармакопейные реакции.
- Выполните учебную задачу по анализу смеси катионов II группы дробным и систематическим методами и напишите отчет.

#### Аналитические реакции $\text{Pb}^{2+}$ -ионов

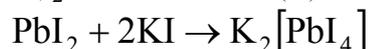
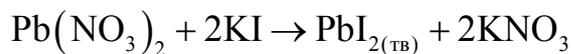
■ *Хроматы и дихроматы* образуют желтый осадок  $\text{PbCrO}_4$ , нерастворимый в уксусной и разбавленной азотной кислотах, но растворимый в щелочах с образованием комплексов  $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$ . Реакцию с калий дихроматом проводят в присутствии  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ . Условия проведения реакции аналогичны реакции обнаружения ионов  $\text{K}^+$  с винной кислотой.



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

*Методика.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , прибавляют 2-3 капли раствора  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  и 3 капли раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  или  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Выпадает желтый осадок.

■ *Калий йодид (реакция фармакопейная)* дает желтый осадок  $\text{PbI}_2$ , растворимый в избытке реагента:



Осадок растворим в горячей воде и уксусной кислоте.

Проведению реакции мешают катионы:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .

*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , прибавляют 3 капли раствора  $\text{KI}$ . Если к полученному осадку  $\text{PbI}_2$  добавить несколько капель воды и разбавленной уксусной кислоты, а затем нагреть, то осадок растворяется, но при охлаждении снова выпадает в виде блестящих золотистых кристаллов (чешуек). Это одна из наиболее красивых аналитических реакций.

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

■ *Хлороводородная кислота и растворимые хлориды* образуют с солями ртути (I) белый осадок каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , который при действии концентрированного раствора аммиака дает черный осадок смеси металлической ртути  $\text{Hg}^0$  и мономеркураммоний хлорида  $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$ :



*Методика.* В пробирку вносят 5 капель раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , прибавляют 5 капель раствора  $\text{NaCl}$ . К полученному белому осадку добавляют несколько капель концентрированного раствора аммиака до выпадения черного осадка.

■ *Металлическая медь* (пластинка или монета) восстанавливает  $\text{Hg}_2^{2+}$  до металлической ртути  $\text{Hg}^0$ , образующей амальгаму меди:

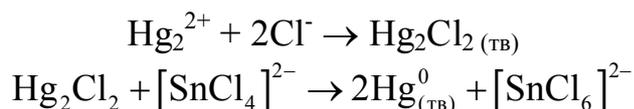


Мешают катионы  $\text{Hg}^{2+}$ , дающие такой же эффект.

*Методика.* На очищенную поверхность медной пластинки наносят каплю раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ . Через некоторое время на ней образуется серое пятно амальгамы меди, которое после протирания фильтровальной бумагой становится блестящим.

■ *Соли олова (II)* при действии на раствор соли ртути (I) восстанавливают  $\text{Hg}_2^{2+}$  до металлической ртути, в результате чего образующийся вначале белый осадок каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  становится серым, а затем чернеет.

Обнаружение  $\text{Hg}(\text{I})$ -ионов часто проводят в присутствии хлороводородной кислоты. При этом  $\text{Sn}(\text{II})$  образует хлоридный комплекс, который окисляется до комплекса  $\text{Sn}(\text{IV})$ , а  $\text{Hg}^0$  выпадает в виде черного мелкодисперсного осадка:

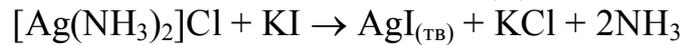
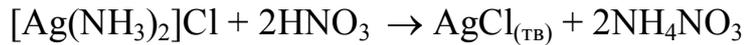
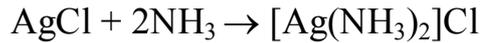
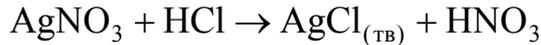


Мешают катионы  $\text{Hg}^{2+}$ , также восстанавливающиеся до  $\text{Hg}^0$ .

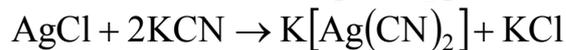
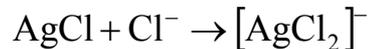
*Методика.* В пробирку вносят 2 капли раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , прибавляют 2 капли солянокислого раствора  $\text{SnCl}_2$ . Выпадает белый осадок, который постепенно чернеет за счет выделяющейся металлической ртути.

### Аналитические реакции $\text{Ag}^+$ -ионов

■ Хлороводородная кислота и растворимые хлориды образуют белый осадок  $\text{AgCl}$ , который при последующей обработке концентрированным раствором аммиака растворяется с образованием аммиачного комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ . Последний разрушается при действии растворов азотной кислоты (2 моль/л) или калий йодида с появлением соответствующих осадков – белого  $\text{AgCl}$  или желтого  $\text{AgI}$ . *Реакция фармакопейная.*



Осадок  $\text{AgCl}$  растворяется в концентрированных растворах  $\text{HCl}$  и хлоридов, в растворах калий цианида  $\text{KCN}$ , натрий тиосульфата  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с образованием растворимых комплексов:



Комплекс может иметь состав  $\text{Na}[\text{AgS}_2\text{O}_3]$ .

Осадок  $\text{AgI}$  нерастворим в концентрированном аммиаке. Открытию ионов  $\text{Ag}^+$  реакцией с  $\text{Cl}^-$ -ионами мешают катионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ , также образующие малорастворимые осадки хлоридов.

*Методика.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ , прибавляют 3-4 капли раствора  $\text{NaCl}$  или  $\text{HCl}$  (2 моль/л). Затем прибавляют 5-10 капель концентрированного раствора аммиака до полного растворения выпавшего осадка. Раствор делят на 2 части. В одну из них прибавляют несколько капель разбавленного раствора  $\text{HNO}_3$ , в другую – раствор  $\text{KI}$  до выпадения соответствующих осадков.

#### 2.4.3. Анализ смеси катионов второй аналитической группы (схема 2)

1. *Предварительные испытания:* внешний вид раствора (наличие осадка), реакция среды, запах.

2. *Дробное обнаружение* иона  $\text{Hg}_2^{2+}$  с металлической медью.

#### *Систематический анализ*

3. *Осаждение катионов II группы в виде хлоридов*

В пробирку помещают 3-5 капель исследуемого раствора, прибавляют избыток группового реагента – раствора  $\text{HCl}$  (2 моль/л), добиваются полноты осаждения и центрифугированием отделяют осадок от раствора. Полноту осаждения хлоридов проверяют, прибавляя к прозрачному центрифугату 1-2 капли раствора  $\text{HCl}$ . Если раствор остается прозрачным, осаждение считают полным.

Если раствор мутнеет, прибавляют HCl до полного прекращения образования хлоридов.

*Осадок 3:* AgCl, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и PbCl<sub>2</sub>

#### 4. Обнаружение и отделение Pb<sup>2+</sup>-ионов

К полученному осадку хлоридов 3 добавляют небольшое количество горячей воды и нагревают почти до кипения. Поскольку растворимость PbCl<sub>2</sub> достаточно высокая ( $PP_{PbCl_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ ), то при нагревании осадка в раствор переходят ионы Pb<sup>2+</sup>.

*Осадок 4:* AgCl, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

*Раствор 4:* ионы Pb<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>

В растворе 4 проводят обнаружение Pb<sup>2+</sup>-ионов реакциями с KI или K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Если ионы Pb<sup>2+</sup> обнаружены, проводят удаление PbCl<sub>2</sub> из осадка хлоридов, многократно обрабатывая его небольшими порциями горячей воды. Полноту удаления Pb<sup>2+</sup>-ионов проверяют реакцией с KI. Центрифугат после удаления ионов Pb<sup>2+</sup> отбрасывают.

#### 5. Обнаружение Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>-ионов и отделение Ag<sup>+</sup>-ионов

Осадок 4 обрабатывают концентрированным раствором аммиака и хорошо перемешивают. В случае присутствия Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>-ионов осадок моментально чернеет.

*Осадок 5:* [HgNH<sub>2</sub>]Cl + Hg<sup>0</sup>

*Раствор 5:* ионы [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>

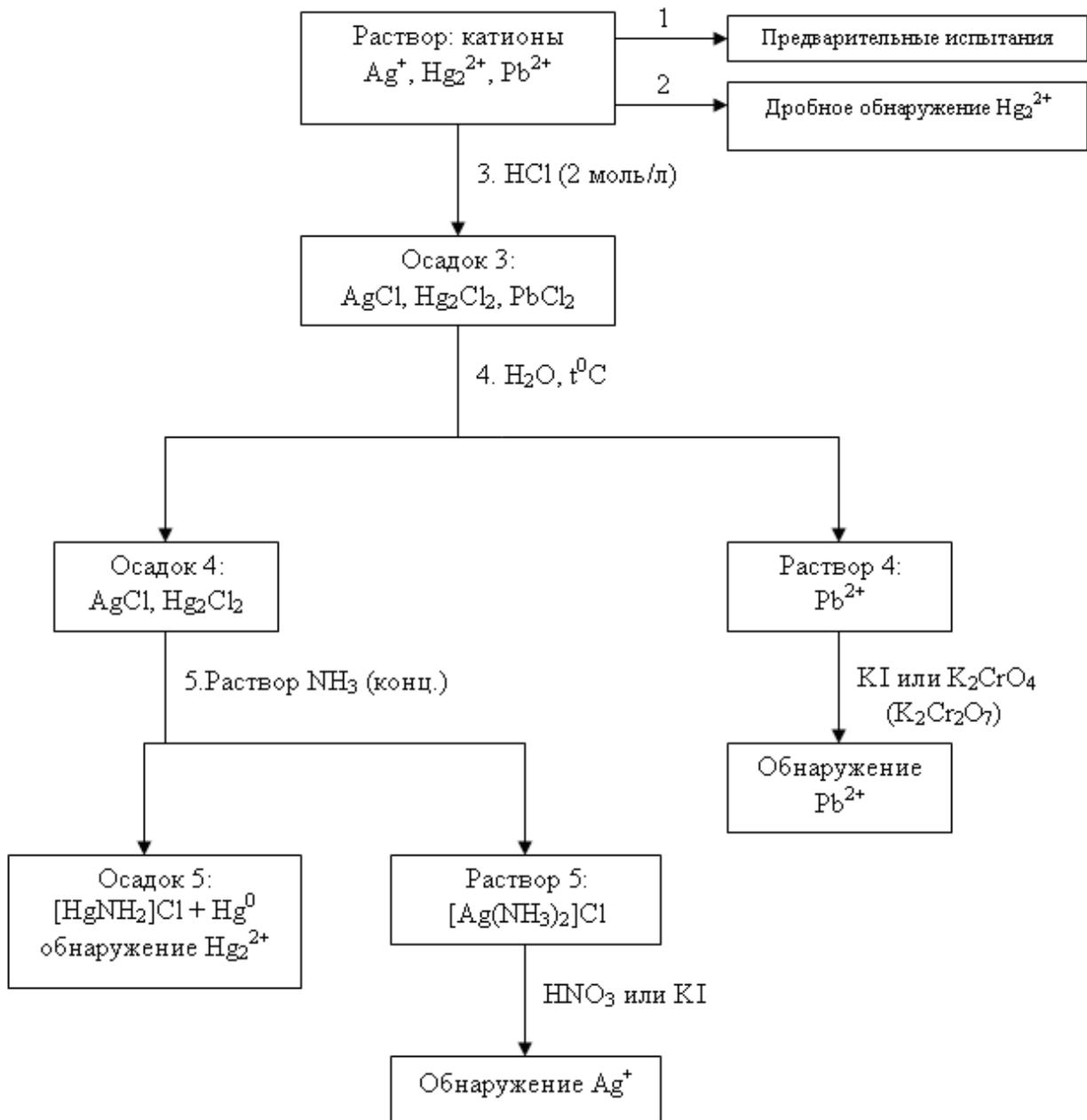
#### 6. Обнаружение Ag<sup>+</sup>-ионов

При добавлении к раствору 5 растворов HNO<sub>3</sub> (2 моль/л) или KI происходит разрушение комплекса и образование соответственно белого осадка AgCl или желтого AgI.

### 2.4.4. Контрольные вопросы

1. Какой реагент является групповым для катионов II группы? Назовите фармакопейные реакции катионов II группы.
2. С какими анионами катионы II группы дают малорастворимые соединения?
3. Какая особенность свинец (II) хлорида позволяет отделить его от смеси хлоридов II группы?
4. В чем различие в действии концентрированного раствора аммиака на хлориды серебра и ртути (I)?
5. Какими реагентами можно разрушить аммиачный комплекс серебра?
6. Какой из катионов II группы можно обнаружить дробным методом?
7. Какие соединения свинца, серебра и ртути (I) используются в медицине и фармации?

## Анализ смеси катионов II группы



## 2.5. Катионы третьей аналитической группы (Ba<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>)

### 2.5.1. Мотивационное введение и значимость темы

Из солей катионов III группы в медицинской и фармацевтической практике в основном применяют соли кальция и бария. *Кальций сульфат (жжёный гипс)* CaSO<sub>4</sub>·0,5H<sub>2</sub>O используют для наложения повязок, при изготовлении зубных порошков. *Кальций хлорид, глюконат, лактат* назначают при аллергических заболеваниях, как кровоостанавливающие средства, при пониженной свертываемости крови. *Кальций карбонат (мел)* CaCO<sub>3</sub> способен снижать повышенную кислотность желудочного сока, применяется для изготовления зубных порошков и паст. Соединения кальция играют важную роль в организме человека, входят в состав костей, тканей, крови. Они регулируют деятельность системы свертывания крови, нервные и иммунные процессы, работу сердца.

Лекарственным препаратом является *барий сульфат* BaSO<sub>4</sub> как рентгеноконтрастное средство при рентгеноскопии желудка и кишечника.

Знание качественных реакций катионов III группы необходимо при проведении фарманализа лекарственных препаратов, минеральных и питьевых вод и других объектов; для изучения профильных дисциплин (фармацевтической химии, фармацевтической технологии и др.).

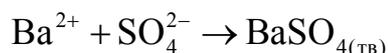
### 2.5.2. Содержание лабораторной работы

- Выполните реакции катионов Ba<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> с групповыми реагентами: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 моль/л), в присутствии этанола и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.
- Изучите растворимость полученных осадков в азотной и уксусной кислотах. Изучите условия и проведите реакцию переведения сульфатов в карбонаты.
- Выполните аналитические реакции обнаружения катионов III группы. Изучите условия их проведения. Укажите фармакопейные реакции.
- Выполните учебную задачу по анализу смеси катионов III группы и контрольную задачу по анализу смеси катионов I, II, III групп дробным и систематическим методами. Напишите отчеты.

### Аналитические реакции Ba<sup>2+</sup>-ионов

#### ■ Фармакопейная реакция с SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ионами

Серная кислота и растворимые сульфаты образуют с Ba<sup>2+</sup>-ионами белый мелкокристаллический осадок:



*Методика.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора BaCl<sub>2</sub>, прибавляют по каплям раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Выпадает белый осадок.

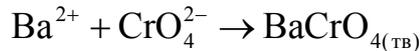
Открываемый минимум равен 10 мкг. Мешают катионы Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>.

Осадок малорастворим в воде и нерастворим в кислотах и щелочах за исключением концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в которой он заметно растворяется с образованием барий водородсульфата:



Для растворения  $\text{BaSO}_4$  его необходимо перевести в карбонат кипячением с раствором соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или поташа  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , а затем растворить полученный  $\text{BaCO}_3$  в уксусной кислоте. Методика перевода сульфатов в карбонаты приведена в гл. 2 (см. 2.5.3.).

■ *Взаимодействие с хроматами* с образованием желтого кристаллического осадка  $\text{BaCrO}_4$ , растворимого в сильных кислотах, но нерастворимого в уксусной кислоте:



*Методика.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора  $\text{BaCl}_2$  и прибавляют 3 капли раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  до выпадения желтого осадка.

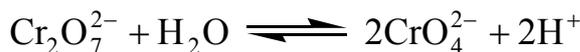
■ *Реакция с дихроматами*

Калий дихромат осаждает катионы  $\text{Ba}^{2+}$  также в виде осадка  $\text{BaCrO}_4$ :



Реакцию проводят при нагревании. Для полного осаждения  $\text{BaCrO}_4$  добавляют натрий ацетат, связывающий ионы  $\text{H}^+$  сильной кислоты в малодиссоциированную уксусную кислоту, в которой осадок нерастворим (аналогично условию проведения реакции обнаружения иона  $\text{K}^+$  с винной кислотой).

Причина того, что при протекании этой реакции выпадает осадок  $\text{BaCrO}_4$ , а не  $\text{BaCr}_2\text{O}_7$  заключается в следующем. В водных растворах дихроматов существует равновесие:



Концентрация ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  достаточна для образования малорастворимого осадка  $\text{BaCrO}_4$  ( $\text{ПР} = 1,2 \cdot 10^{-10}$ ), тогда как осадок  $\text{BaCr}_2\text{O}_7$  при этих условиях не выпадает вследствие его более высокой растворимости. Увеличению концентрации  $\text{CrO}_4^{2-}$ -ионов и более полному осаждению  $\text{BaCrO}_4$  способствует смещение равновесия вправо по принципу Ле Шателье при добавлении  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -ионов, образующих с  $\text{H}^+$ -ионами слабую уксусную кислоту.

Реакции мешают  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и другие катионы, дающие осадки хроматов. Катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  не мешают открытию катионов  $\text{Ba}^{2+}$ , т.к. при взаимодействии с  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в присутствии  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  осадки  $\text{CaCrO}_4$  и  $\text{SrCrO}_4$  не образуются вследствие их растворимости в уксусной кислоте.

*Методика.* В пробирку вносят 5 капель раствора  $\text{BaCl}_2$ , прибавляют такие же объёмы растворов  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ . Выпадает желтый осадок.

■ *Реакция окрашивания пламени*

Летучие соли бария окрашивают пламя газовой горелки в желто-зеленый цвет.

**Аналитические реакции  $\text{Sr}^{2+}$ -ионов**

■ «Гипсовая вода» (насыщенный раствор  $\text{CaSO}_4$ ) образует с катионами  $\text{Sr}^{2+}$  в нейтральных или слабокислых растворах белый осадок  $\text{SrSO}_4$ . Это происходит только через некоторое время после прибавления реагента вследствие образования пересыщенного раствора.



Причиной образования осадка является более низкое значение произведения растворимости  $\text{SrSO}_4$  ( $\text{ПР} = 3,2 \cdot 10^{-7}$ ) по сравнению с произведением растворимости  $\text{CaSO}_4$  ( $\text{ПР} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ ). Ионы  $\text{Ba}^{2+}$  мешают обнаружению ионов  $\text{Sr}^{2+}$  данной реакцией.

В отличие от ионов  $\text{Ca}^{2+}$  катионы  $\text{Sr}^{2+}$  осаждаются раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и другими растворимыми сульфатами, а также серной кислотой с образованием осадка  $\text{SrSO}_4$ , нерастворимого в кислотах и основаниях.

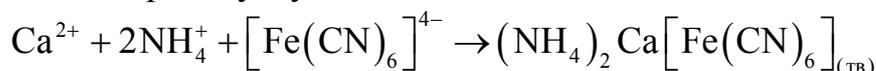
*Методика.* В пробирку вносят 4 капли раствора  $\text{SrCl}_2$ , прибавляют 5-6 капель «гипсовой воды», нагревают на водяной бане и оставляют на 10-15 минут до постепенного выделения осадка.

■ *Реакция окрашивания пламени*

Летучие соли стронция окрашивают пламя газовой горелки в карминово-красный цвет.

**Аналитические реакции  $\text{Ca}^{2+}$ -ионов**

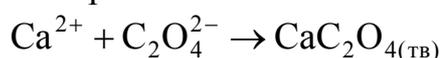
■ *Калий гексацианоферрат (II)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$*  в присутствии раствора аммиака образует с катионами  $\text{Ca}^{2+}$  белый кристаллический осадок кальций-аммоний гексацианоферрата (II)  $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , нерастворимый в отличие от осадков стронция и бария в уксусной кислоте:



Открываемый минимум равен 25 мкг, предельное разбавление –  $2 \cdot 10^3$  мл/г. Мешают ионы  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , осаждаемые гексацианоферратами.

*Методика.* К 2-3 каплям раствора  $\text{Ca}(\text{II})$  прибавляют 2-3 капли раствора аммиака. Смесь нагревают и прибавляют 3-4 капли раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Выпадает белый осадок.

■ *Аммоний оксалат  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (реакция фармакопейная)* образует с  $\text{Ca}^{2+}$ -ионами белый кристаллический осадок, легко растворимый в минеральных кислотах, но *нерастворимый в уксусной кислоте* и растворе аммиака. Оксалаты бария и стронция в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  растворимы.



Открываемый минимум (предел обнаружения) – около 100 мкг. Предельное разбавление  $6 \cdot 10^4$  мл/г. Мешают катионы  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , дающие аналогичные осадки. Реакцию проводят в слабокислой среде (рН ~ 6-6,5) в присутствии уксусной кислоты.

*Методика.* В пробирку вносят 3 капли раствора  $\text{CaCl}_2$ , прибавляют каплю раствора уксусной кислоты и 3 капли раствора аммоний оксалата до выпадения белого осадка.

■ *Реакция окрашивания пламени (фармакопейная)*

Летучие соли кальция окрашивают пламя газовой горелки в кирпично-красный цвет.

2.5.3. *Анализ смеси катионов третьей аналитической группы (схема 3)*

1. *Предварительные испытания* (внешний вид, рН, запах, наличие осадка). Если имеется осадок, то к небольшой его части добавляют разбавленный раствор  $\text{HNO}_3$ . Если осадок не растворяется – присутствуют сульфаты катионов III группы, если растворяется – присутствуют карбонаты или фосфаты.

*Систематический анализ*

2. *Осаждение сульфатов III группы* (действие группового реагента)

К раствору катионов III группы добавляют растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 моль/л) и 50% (от объема исследуемого раствора) этилового спирта. Получают осадок 2. Наименее растворимым в воде является  $\text{BaSO}_4$  (ПР =  $1,1 \cdot 10^{-10}$ ). Осадок  $\text{SrSO}_4$  растворим лучше (ПР =  $3,2 \cdot 10^{-7}$ ), а наиболее растворимым является  $\text{CaSO}_4$  (ПР =  $2,5 \cdot 10^{-5}$ ). Поскольку эти вещества имеют ионные и полярные ковалентные связи, то они лучше растворяются в полярном растворителе – воде и гораздо хуже растворяются в малополярном – этаноле (диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 81$ ,  $\epsilon_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 24,3$ ). Поэтому для понижения растворимости кальций сульфата и стронций сульфата и, следовательно, более полного их осаждения, в раствор добавляют этиловый спирт.

Осадку дают постоять 5-10 минут и испытывают на полноту осаждения. Для этого к прозрачному центрифугату вновь прибавляют по 2-3 капли  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Если раствор остается прозрачным – осаждение считают полным, если мутнеет – прибавляют по каплям групповой реагент до полного прекращения образования осадка. После центрифугирования осадок сульфатов промывают холодной очищенной водой.

3. *Перевод сульфатов катионов III группы в карбонаты*

К осадку 2 приливают (можно в фарфоровой чашке) двух-, трехкратный объем концентрированного раствора натрия карбоната, нагревают смесь до кипения и кипятят 20-30 минут. При этом происходит переход сульфатов в карбонаты. Легче всего переходят в карбонаты  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{SrSO}_4$ , т.к. их растворимость больше растворимости соответствующих карбонатов (ПР  $\text{CaSO}_4 = 2,5 \cdot 10^{-5}$ , ПР  $\text{CaCO}_3 = 3,8 \cdot 10^{-9}$ , ПР  $\text{SrSO}_4 = 3,2 \cdot 10^{-7}$ , ПР  $\text{SrCO}_3 = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ). В отличие от них рас-

творимость  $\text{BaSO}_4$  меньше, чем у  $\text{BaCO}_3$  ( $\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ,  $\text{ПР}_{\text{BaCO}_3} = 4 \cdot 10^{-10}$ ), поэтому перевод  $\text{BaSO}_4$  в  $\text{BaCO}_3$  требует многократной обработки осадка  $\text{BaSO}_4$  концентрированным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . После охлаждения и центрифугирования раствор над осадком, содержащий  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионы, сливают, осадок промывают очищенной водой, добавляют свежий раствор соды и кипятят.

Подобную операцию проводят до тех пор, пока сливаемый раствор не перестанет давать реакцию на  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионы, т.е. от прибавления к отдельной порции раствора  $\text{BaCl}_2$  и разбавленной  $\text{HCl}$  не будет образовываться осадок. Осадок карбонатов 3 отделяют центрифугированием и промывают очищенной водой.

#### 4. Растворение карбонатов III группы

Осадок 3 растворяют в растворе уксусной кислоты (2 моль/л) и открывают в растворе 4 катионы III аналитической группы.

#### 5. Обнаружение и отделение $\text{Ba}^{2+}$ -ионов

В отдельную пробирку помещают 2-3 капли раствора 4, добавляют 2-3 капли раствора натрий ацетата и 4-5 капель раствора калий дихромата. В случае присутствия ионов  $\text{Ba}^{2+}$  выпадает желтый осадок  $\text{BaCrO}_4$ . Если ионы  $\text{Ba}^{2+}$  обнаружены, ко всему раствору ацетатов 4 прибавляют 4-5 капель натрий ацетата и раствор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Смесь нагревают при перемешивании в течение 2-3 минут, осадок 5 отделяют центрифугированием и отбрасывают.

Осадок 5:  $\text{BaCrO}_4$

Раствор 5: ионы  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

#### 6. Удаление $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов

В растворе 5 осаждают  $\text{Sr}^{2+}$ - и  $\text{Ca}^{2+}$ -ионы концентрированным раствором натрий карбоната, нагревают в течение 5-10 минут и упаривают до небольшого объема. Осадок промывают и центрифугируют.

Осадок 6:  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$

Раствор 6: ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$  не исследуют

#### 7. Растворение карбонатов кальция и стронция, обнаружение $\text{Sr}^{2+}$ -ионов

Осадок 6 растворяют в уксусной кислоте (2 моль/л) при нагревании. 3-4 капли полученного раствора помещают в пробирку и приливают равный объем «гипсовой воды», нагревают 1-2 минуты и дают постоять несколько минут. Помутнение раствора свидетельствует о присутствии в растворе  $\text{Sr}^{2+}$ -ионов.

#### 8. Удаление $\text{Sr}^{2+}$ -ионов

Если ионы  $\text{Sr}^{2+}$  обнаружены, их удаляют, т.к. они мешают открытию  $\text{Ca}^{2+}$ -ионов реакцией с  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Для этого к оставшемуся уксуснокислому раствору приливают полуторный объем насыщенного раствора аммоний сульфата и нагревают в течение 5-10 минут. Образующийся осадок  $\text{SrSO}_4$  не исследуют.

Примечание: если при добавлении «гипсовой воды» сразу же образуется осадок, то это говорит о неполном отделении  $\text{Ba}^{2+}$ -ионов.

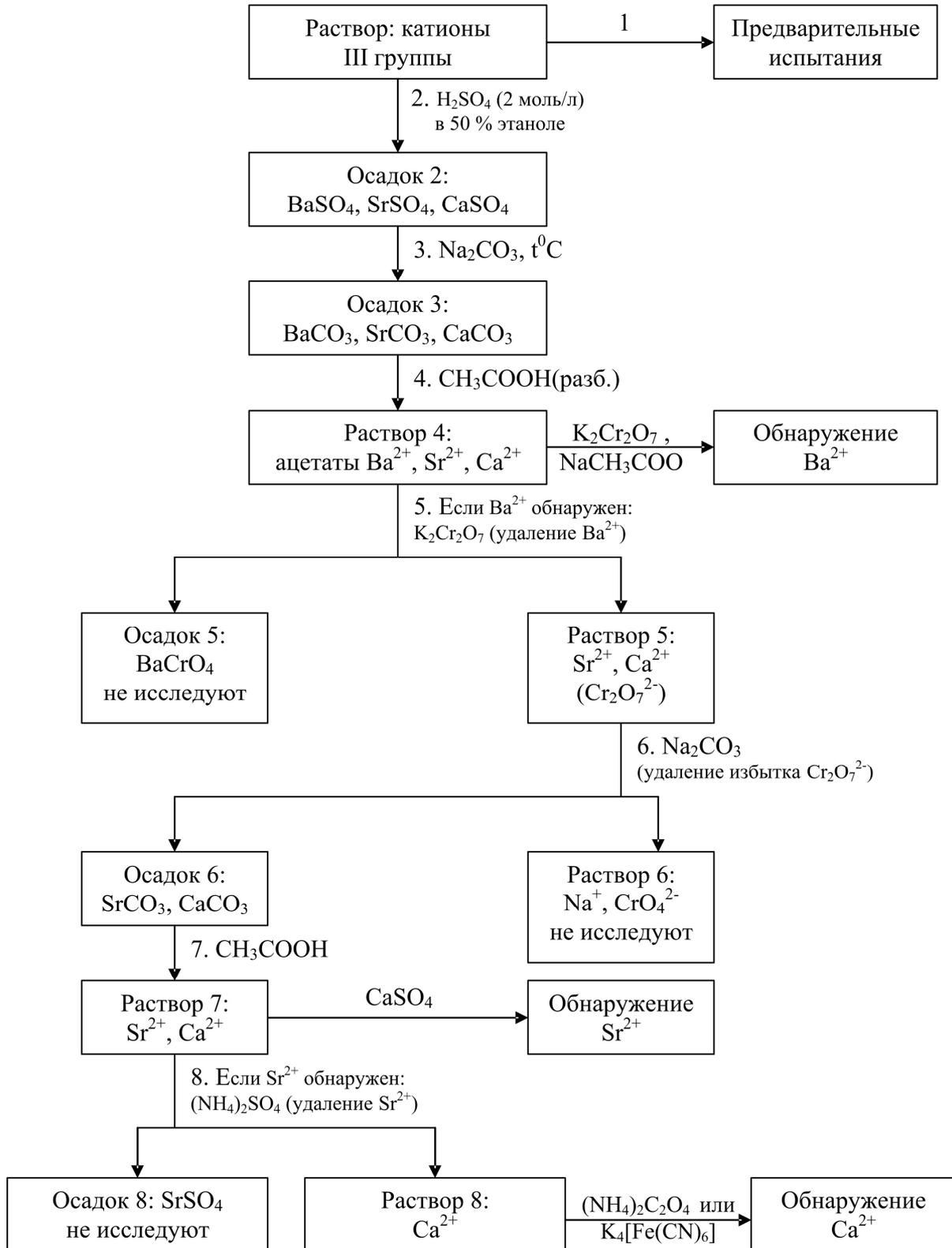
Осадок 8:  $\text{SrSO}_4$

Раствор 8:  $\text{Ca}^{2+}$ -ионы

#### 9. Обнаружение $\text{Ca}^{2+}$ -ионов

Раствор 8 упаривают до небольшого объема и открывают  $\text{Ca}^{2+}$ -ионы реакциями с  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (проверить растворимость осадка в уксусной кислоте) или с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

## Анализ смеси катионов III аналитической группы



#### 2.5.4. Контрольные вопросы

1. С какими анионами катионы III группы образуют малорастворимые соединения?
2. Какой реагент является групповым для катионов III группы?
3. Какие реакции катионов III группы являются фармакопейными?
4. Для чего при осаждении сульфатов III группы добавляют этиловый спирт?
5. Действием какого реагента можно удалить свинец (II) сульфат из осадка сульфатов III группы?
6. Как обнаружить ионы  $Ba^{2+}$  в присутствии  $Sr^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ ?
7. Как по ходу анализа разделяют ионы  $Sr^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ ?
8. В какой цвет окрашивают пламя соли, образованные катионами III группы?
9. Какие соединения бария и кальция используются в медицине и фармации?

#### 2.6. Анализ смеси катионов I-III аналитических групп (схема 4)

##### 1. Предварительные испытания

Обращают внимание на внешний вид раствора смеси катионов (цвет, запах, наличие осадка). Определяют pH раствора.

Анализируемый раствор может быть с осадком и без него. Если имеется осадок, то к небольшой его части добавляют раствор  $HNO_3$  (2 моль/л). При нерастворении осадка делают заключение о возможном наличии в нем хлоридов II группы и сульфатов III группы; при растворении – карбонатов и фосфатов.

В отдельных порциях исследуемого раствора делают пробы на присутствие катионов II и III групп. Если при действии на раствор  $HCl$  (2 моль/л) выпадает белый осадок, в исследуемом растворе находятся катионы II группы; выпадение белого осадка при действии  $H_2SO_4$  (2 моль/л) указывает на присутствие катионов III группы.

##### 2. Дробное обнаружение ионов $NH_4^+$ и $Hg_2^{2+}$

В отдельных пробах исследуемого раствора открывают ион  $NH_4^+$  реакцией с избытком натрий гидроксида при нагревании, а также ион  $Hg_2^{2+}$  с помощью медной стружки или монеты.

##### *Систематический анализ (контрольный раствор без осадка)*

##### 3. Отделение катионов II группы от катионов I и III групп

Если при проведении предварительных испытаний выяснилось, что в растворе присутствуют катионы II группы, то их отделяют от катионов других групп действием раствора хлороводородной кислоты (2 моль/л). Для этого в центрифужную пробирку наливают половину исследуемого раствора (вторая половина остается для проведения арбитражных испытаний), прибавляют избыток раствора  $HCl$ , добиваются полноты осаждения и центрифугированием отделяют осадок от раствора. Осадок промывают очищенной водой, содержа-

щей несколько капель раствора хлороводородной кислоты (2 моль/л).

*Осадок 3:*  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ . Его анализ проводят по схеме 2 для II группы катионов.

*Раствор 3:* катионы I и III групп,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , следы  $\text{Pb}^{2+}$ -ионов

4-5. *Обнаружение катионов I группы*

а) *Обнаружение  $\text{Li}^+$ -ионов*

В отдельной порции раствора 3 открывают ионы  $\text{Li}^+$  с  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (в присутствии  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) и удаляют в виде осадка  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ .

б) *Обнаружение  $\text{K}^+$ -ионов*

К отдельной порции раствора 3 добавляют насыщенный раствор соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (удаление  $\text{NH}_4^+$ - и  $\text{Li}^+$ -ионов) и кипятят.

*Осадок 4:* не исследуют

*Раствор 4:*  $\text{Na}^+$ - и  $\text{K}^+$ -ионы

В растворе 4 открывают  $\text{K}^+$ -ионы реакцией с  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .

в) *Обнаружение  $\text{Na}^+$ -ионов*

К отдельной порции раствора 3 добавляют насыщенный раствор поташа  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и кипятят (удаление  $\text{NH}_4^+$ - и  $\text{Li}^+$ -ионов).

*Осадок 5:* не исследуют

*Раствор 5:*  $\text{Na}^+$ - и  $\text{K}^+$ -ионы

В растворе 5 открывают  $\text{Na}^+$ -ионы реакцией с пикриновой кислотой.

6. *Отделение III группы катионов*

К раствору 3 добавляют раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 моль/л) и 50% (от объема исследуемого раствора) этилового спирта для понижения растворимости кальций сульфата. Осадку дают постоять 5-10 минут и испытывают на полноту осаждения. После центрифугирования осадок промывают холодной очищенной водой.

*Осадок 6:*  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$  (следы)

*Раствор 6:* катионы I группы не исследуют.

7. *Удаление  $\text{PbSO}_4$  из осадка сульфатов III группы*

К осадку 6 добавляют несколько капель 30%-ного раствора аммоний ацетата и нагревают почти до кипения. Осадок отделяют центрифугированием.

*Осадок 7:*  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ . Анализ осадка проводят по схеме 3

*Раствор 7:*  $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})]_2\text{SO}_4$  или  $[\text{Pb}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  не исследуют.

*Систематический анализ (контрольный раствор с осадком)*

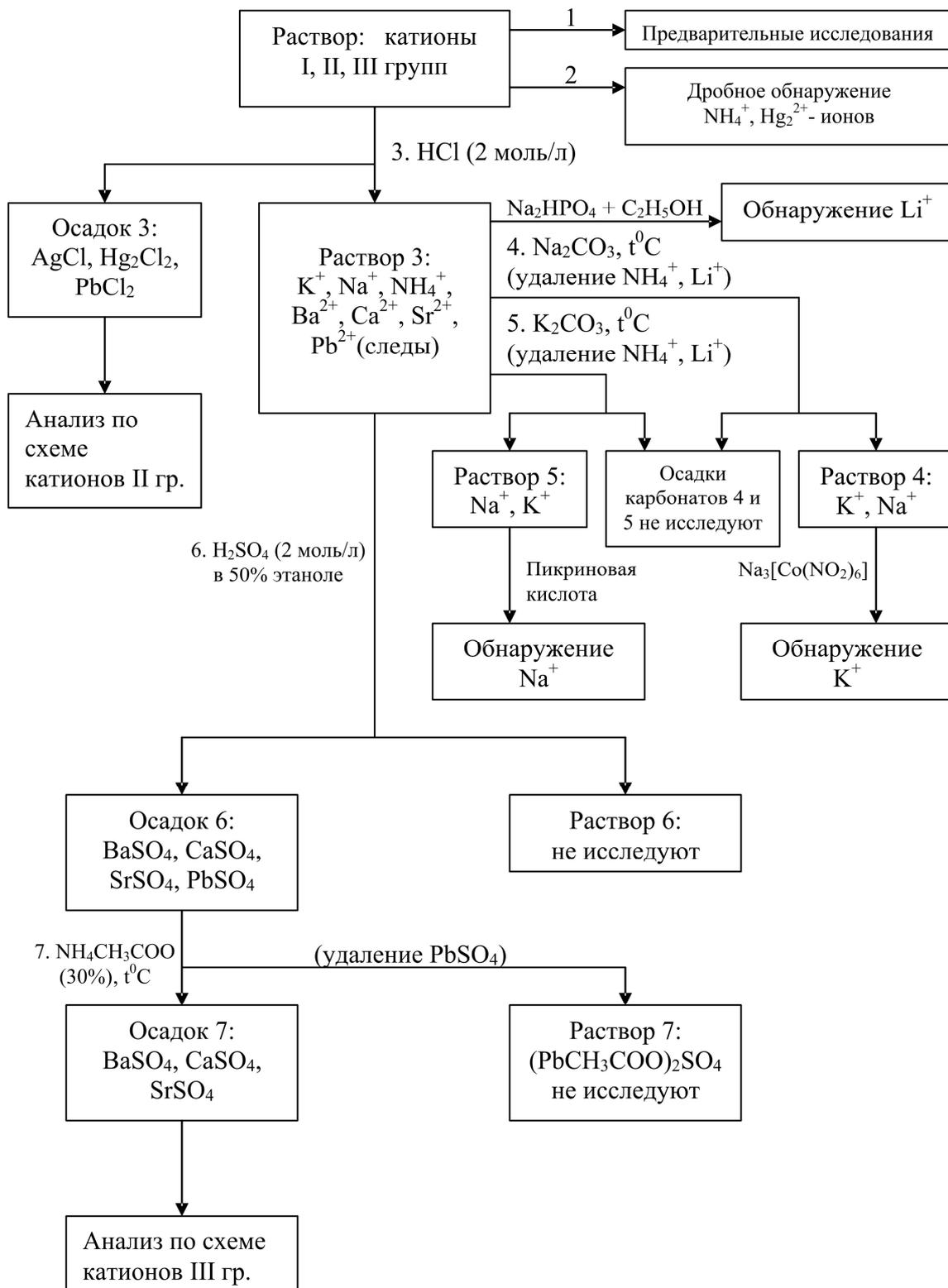
В осадке могут быть хлориды катионов II группы:  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ , а также  $\text{PbSO}_4$  и сульфаты катионов III группы  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ . Поэтому в большой центрифужной пробирке проводят доосаждение их из раствора, добавляя по каплям раствор хлороводородной кислоты (2 моль/л), раствор серной кислоты (2 моль/л) и этиловый спирт. Через 5-10 минут осадок отделяют центрифугированием, промывают водой, содержащей несколько капель  $\text{HCl}$  (2 моль/л).

*Осадок:*  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$

*Раствор:* катионы I группы,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионы

Далее из осадка последовательно открывают катионы II и III группы, проводя операции, аналогичные анализу раствора без осадка. В растворе открывают катионы I группы.

## Анализ смеси катионов I, II, III аналитических групп (раствор без осадка)



## 2.7. Катионы четвертой аналитической группы ( $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{As}^{3+}$ , $\text{As}^{5+}$ )

### 2.7.1. Мотивационное введение и значимость темы

Соединения, содержащие в своем составе катионы IV группы, находят широкое применение в фармации и медицине.

Растворимые соли алюминия оказывают местное вяжущее и противовоспалительное действие, к ним относят: *жидкость Бурова* – 8%-й раствор  $\text{AlOH}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , *алюмокалиевые квасцы*  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Нерастворимые соединения: *алюминий гидроксид*  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , *каолин (белая глина)* применяют в качестве адсорбирующих и антацидных средств.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  также используют при повышенной кислотности желудочного сока, наружно в составе присыпок. *Алюминий сульфат*  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  применяют для очистки воды, которую далее используют для приготовления лекарственных препаратов.

Цинк является составной частью инсулина и положительно влияет на его секрецию. *Цинк сульфат*  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в виде 0,1-0,25%-ных растворов применяют наружно как антисептическое и вяжущее средство при конъюнктивитах, воспалительных процессах мочеполовой системы (внутри не применяется, т.к. ядовит). *Цинк оксид*  $\text{ZnO}$  применяют наружно в виде присыпок, мазей, паст как вяжущее, дезинфицирующее средство при кожных заболеваниях (*цинкундан*, *микосептин*).

Мышьяк и его соли в больших количествах – сильнейшие яды. При работе с ними следует соблюдать меры предосторожности, опыты проводить в вытяжном шкафу, тщательно мыть руки после окончания работы. В то же время соединения мышьяка в небольших количествах являются ценными лекарственными препаратами, обладающими общеукрепляющим, тонизирующим действием, они стимулируют кроветворение. В качестве таких препаратов используют  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KAsO}_2$ . Органические соединения мышьяка: *новарсенол*, *миарсенол*, *осарсол* применяют для лечения сифилиса, амёбной дизентерии, трихомонадозов.

Растворимые соединения хрома ядовиты. Но ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , благодаря их способности к комплексообразованию, проявляют биологическую активность, участвуют в процессах обмена и нормализации усвоения глюкозы, активируют гормон инсулин, что важно для профилактики и лечения больных диабетом. Получены также данные о противоопухолевом действии соединений хрома. *Хром (III) оксид*  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  входит в состав пасты, применяемой в ортопедической практике. *Хромовый ангидрид*  $\text{CrO}_3$ , благодаря высоким окислительным свойствам, применяют для определения степени опьянения. Соли  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  используют при проведении анализа и синтеза лекарственных препаратов.

Биологическая функция олова до конца не выяснена. В состав лекарственных препаратов оно не входит. Но в количестве 28% олово входит в состав смеси (сплав  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Sn}$ ), применяемой в стоматологии, так называемой «серебряной амальгамы» (АС-2), используемой для металлических пломб.

Знание свойств и качественных реакций катионов IV группы необходимо при проведении анализа лекарственных препаратов и других соединений.

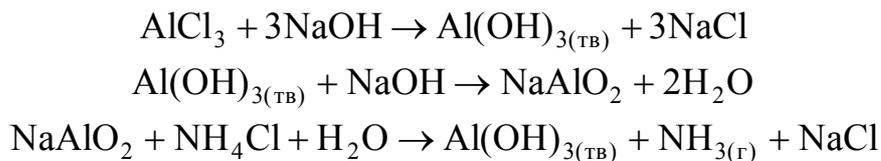
### 2.7.2. Содержание лабораторной работы

- Выполните реакции катионов IV группы ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ) с групповым реагентом NaOH (или KOH).
- Изучите свойства и растворимость осадков в кислотах и избытке группового реагента (щелочи). Убедитесь в амфотерных свойствах гидроксидов изучаемых катионов.
- Выполните реакции обнаружения катионов IV группы. Изучите условия их проведения. Укажите фармакопейные реакции.
- Выполните учебную задачу по анализу смеси катионов IV группы дробным и систематическим методами анализа. Напишите отчет.

### Аналитические реакции $\text{Al}^{3+}$ -ионов

■ *Гидролиз соли натрия алюмината  $\text{NaAlO}_2$  в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при нагревании*

Полный гидролиз соли  $\text{NaAlO}_2$  обусловлен образованием осадка и выделением газа:



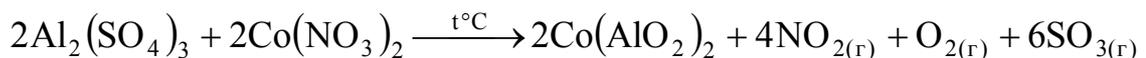
При растворении  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в щелочах (помимо  $\text{AlO}_2^-$ -ионов) образуются гидроксокомплексы:  $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{тв})} + 3\text{OH}^- \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ .

Гидроксокомплексы могут иметь состав  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ .

*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли Al (III) и прибавляют по каплям раствор NaOH (2 моль/л). Выпадает белый аморфный осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , растворимый при дальнейшем прибавлении раствора NaOH. К полученному раствору  $\text{NaAlO}_2$  прибавляют несколько кристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и смесь нагревают. Снова выпадает осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и выделяется газообразный аммиак.

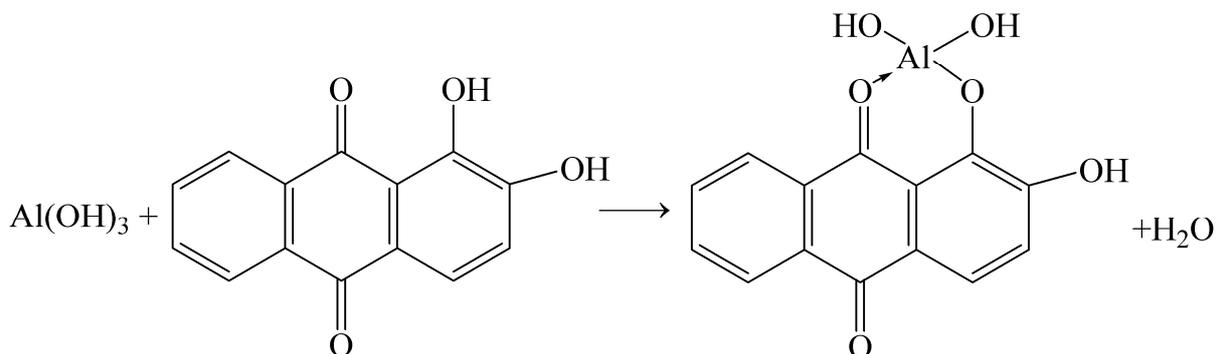
■ *Фармакопейная реакция образования «тенаровой сини»*

Разбавленный раствор кобальт (II) нитрата при прокаливании с солями алюминия в фарфоровом тигле образует смешанный оксид алюминия и кобальта – кобальт (II) алюминат  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  синего цвета, так называемую «тенаровую синь»



Реакцию можно проводить на фильтровальной бумаге, смоченной раствором смеси солей  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . Бумагу высушивают, затем ее осторожно сжигают в фарфоровом тигле на газовой горелке. Получают золу синего цвета.

■ *Ализарин*  $C_{14}H_6O_2OH$  (1,2-диоксиантрахинон) образует с алюминий гидроксидом в аммиачной среде малорастворимое внутрикомплексное соединение ализаринат алюминия ярко-красного цвета (алюминиевый лак).



Комплекс устойчив в уксуснокислой среде. Предел обнаружения 0,5 мкг.

Мешают катионы, образующие комплексы с ализарином ( $Zn^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и др.)

Реакцию чаще всего выполняют капельным методом на фильтровальной бумаге. При правильном выполнении реакция хорошо удаётся.

*Методика.* На лист фильтровальной бумаги наносят микропипеткой 1-2 капли раствора соли алюминия. Бумагу держат в парах аммиака над склянкой с концентрированным раствором аммиака. Пары аммиака образуют на бумаге пятно  $Al(OH)_3$ . Затем на него наносят каплю ализарина и снова держат бумагу в парах  $NH_3$ . Пятно окрашивается в фиолетовый цвет, характерный для ализарина. Бумагу подсушивают, наносят на нее 1-2 капли раствора  $CH_3COOH_{(разб.)}$  и снова высушивают. Фиолетовый фон ализарина исчезает и пятно становится розово-красным.

В присутствии мешающих катионов капельную реакцию проводят на фильтровальной бумаге, пропитанной раствором  $K_4[Fe(CN)_6]$ . На эту бумагу наносят 1-2 капли исследуемого раствора, в центре пятна формируются осадки ферроцианидов мешающих ионов, а  $Al^{3+}$ -ионы при добавлении 1 капли воды и 1 капли уксусной кислоты перемещаются растворителем к периферии пятна под действием капиллярных сил. Бумагу держат над парами аммиака, затем тонким капилляром обводят пятно ализарином, снова держат над склянкой с  $NH_3_{(конц.)}$ . После подкисления  $CH_3COOH$  и высушивания бумаги фиолетовая окраска исчезает, а розово-красная окраска алюминиевого лака остается.

Реакцию используют для дробного обнаружения  $Al^{3+}$ -ионов.

### Аналитические реакции $Zn^{2+}$ -ионов

#### ■ Фармакопейная реакция с $K_4[Fe(CN)_6]$

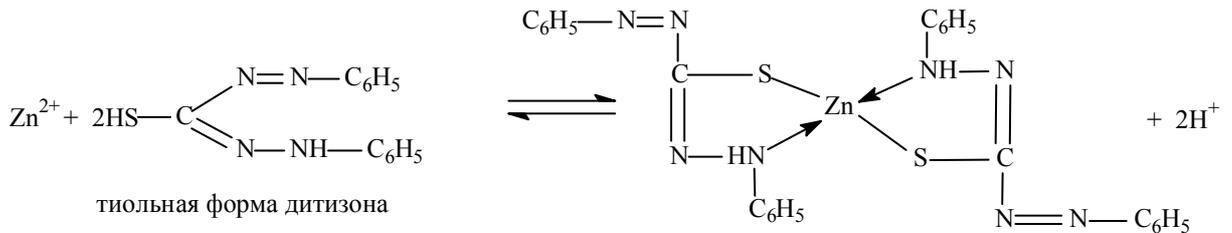
Калий гексацианоферрат (II) образует с катионами  $Zn^{2+}$  в нейтральной или слабокислой среде белый осадок двойной комплексной соли калий-цинк гексацианоферрата (II), растворимый в щелочах и нерастворимый в разбавленной  $HCl$ :



Предельная концентрация при обнаружении  $Zn^{2+}$ -ионов данной реакцией составляет  $1 \cdot 10^{-6}$  г/мл. Мешают ионы  $Ag^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и другие, образующие малорастворимые осадки с  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

*Методика.* В пробирку помещают 5-7 капель раствора соли  $Zn(II)$ , прибавляют 5-6 капель раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$  до выпадения белого осадка.

■ *Дитизон (дифенилтиокарбазон)* в щелочной среде в присутствии хлороформа образует с катионами  $Zn^{2+}$  растворимое внутрикислотное соединение – дитизонат цинка красного цвета:



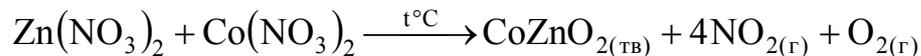
Присутствие щелочи способствует смещению равновесия вправо вследствие связывания ионов водорода в молекулы воды.

*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли цинка, прибавляют по каплям раствор  $NaOH$  (2 моль/л) до растворения выпавшего осадка  $Zn(OH)_2$  и несколько капель хлороформного раствора дитизона. Смесь в пробирке несколько раз встряхивают. Образующийся дитизонат цинка экстрагируется из водной фазы в органическую и окрашивает ее в красный цвет.

Реакция высокочувствительна: предел обнаружения – 0,025 мкг. Мешают катионы, образующие дитизонатные комплексы ( $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  и др.).

#### ■ Реакция образования «зелени Ринмана»

При нагревании смеси цинк (II) нитрата  $Zn(NO_3)_2$  и кобальт (II) нитрата  $Co(NO_3)_2$  протекает реакция образования смешанного оксида цинка и кобальта (кобальт (II) цинката)  $CoZnO_2$  зеленого цвета – так называемой «зелени Ринмана»:



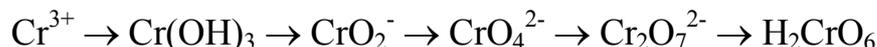
*Методика.* В пробирке или фарфоровом тигле смешивают ~ 5 капель раствора  $Zn(NO_3)_2$  и ~ 5 капель раствора  $Co(NO_3)_2$ . Смесь нагревают до кипения и кипятят около минуты. Горячим раствором смачивают полоску фильтровальной бумаги, высушивают ее и озоляют в фарфоровом тигле на газовой горелке. Образуется зола зеленого цвета.

### Аналитические реакции $Cr^{3+}$ -ионов

Ионы  $Cr^{3+}$  окрашивают водные растворы в сине-фиолетовый цвет.

#### ■ Реакция образования надхромовой кислоты $H_2CrO_6$

Для получения надхромовой кислоты необходимо осуществить следующие превращения:



При этом протекают следующие реакции:

- 1)  $\text{CrCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{тв})} + 3\text{NaCl}$
- 2)  $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 3)  $2\text{NaCrO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
- 4)  $2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 5)  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{H}_2\text{CrO}_6 + 2\text{NaNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

*Методика.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли Cr (III), прибавляют избыток раствора щелочи NaOH или KOH до растворения выпавшего серо-зеленого осадка  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Раствор окрашивается в зеленый цвет, характерный для  $\text{CrO}_2^-$ -ионов. К этому раствору добавляют несколько капель 3%-го раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , раствор становится желтым ( $\text{CrO}_4^{2-}$ -ионы). При последовательном добавлении в раствор  $\text{HNO}_3$  (2 моль/л) и 3%-го раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  вначале появляется оранжевая окраска ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионы), а затем синяя окраска надхромовой кислоты  $\text{H}_2\text{CrO}_6$ .

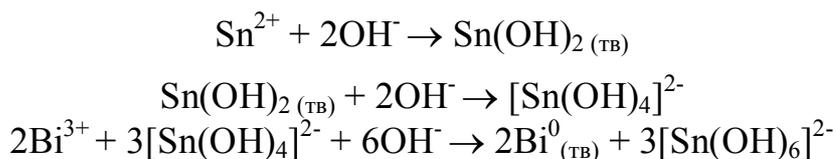
Реакцию (5) выполняют в присутствии органического растворителя, слой которого при экстракции окрашивается в интенсивно-синий цвет.

### Аналитические реакции $\text{Sn}^{2+}$ -ионов

■ *Восстановление солей висмута (III) и ртути (II) солями олова в щелочной среде*

Олово (II) является хорошим восстановителем ( $E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,15 \text{ В}$ ) и выделяет из растворов Hg (I), Hg (II), Bi (III) черные осадки свободных металлов, само окисляясь до олова (IV).

а) При взаимодействии олова (II) с висмутом (III) в щелочной среде металлический висмут выделяется в виде тонкодисперсного осадка чёрного цвета.



*Методика.* В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли Sn (II), прибавляют по каплям раствор NaOH или KOH до растворения первоначально выпавшего белого осадка  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ . К полученному раствору гидроксокомплекса олова (II) прибавляют 2-3 капли раствора  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ . При этом выпадает черный осадок металлического висмута.

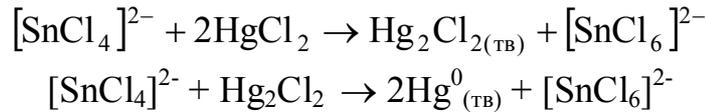
б) Аналогичную реакцию проводят с солями Hg (II).



*Методика.* В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли  $\text{SnCl}_2$ , прибавляют избыток раствора NaOH до образования гидроксокомплексов олова и 2-3 капли раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Образуется черный осадок металлической ртути.

■ *Восстановление соединений ртути (I), (II) солями олова (II) в солянокислой среде с образованием черного осадка металлической ртути.*

Реакция идет в две стадии:



*Методика.* К 2-3 каплям раствора  $\text{HgCl}_2$  или  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  прибавляют 3-4 капли солянокислого раствора  $\text{SnCl}_2$  ( $[\text{SnCl}_4]^{2-}$ ). Выпадает белый осадок каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , который постепенно чернеет за счет выделяющейся металлической ртути.

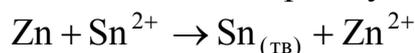
■ *Реакция с аммоний фосфоромолибдатом  $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$*

$\text{Sn}^{2+}$ -ионы восстанавливают реагент до смеси соединений молибдена различной степени окисления (молибденовой сини) и гетерополисини, в которой молибден находится в низших степенях окисления. Нужно отметить, что соли молибденовой кислоты  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  имеют сложный состав.

*Методика.* В пробирку помещают 2-3 капли раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , прибавляют 2-4 капли молибденовой жидкости и нагревают. После охлаждения содержимое пробирки разбавляют 1 мл воды и прибавляют по каплям раствор  $\text{SnCl}_2$  до появления синей окраски.

Реакцию можно выполнять на фильтровальной бумаге, которую смачивают растворами  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , молибденовой жидкости и держат над парами  $\text{NH}_3$ . После высушивания на бумагу наносят 2-3 капли раствора, содержащего  $\text{Sn}^{2+}$ -ионы. Бумага окрашивается в синий цвет.

■ *Металлический цинк* восстанавливает  $\text{Sn}^{2+}$ -ионы до свободного металла, оседающего на поверхности цинка в виде серой губчатой массы:



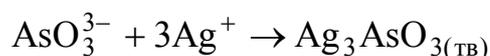
### Аналитические реакции $\text{AsO}_3^{3-}$ ( $\text{AsO}_2^-$ )-ионов

В зависимости от реакции среды (pH) мышьяк (III) и мышьяк (V) могут находиться в растворах в различных формах вследствие выраженных амфотерных свойств. В связи с преобладанием кислотных свойств мышьяк образует мышьяковистую  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  и мышьяковую  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  кислоты и, соответственно им, в щелочной среде соли арсениты ( $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ ) и арсенаты ( $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ).

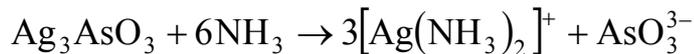
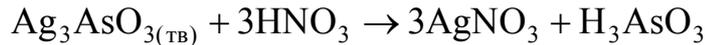
В качественном анализе изучаются свойства  $\text{AsO}_3^{3-}$  ( $\text{AsO}_2^-$ ) и  $\text{AsO}_4^{3-}$ -ионов. В сильноокислой среде мышьяк образует катионы  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ; известны соли  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{AsCl}_5$  – сильнейшие яды.

■ *Фармакопейная реакция с  $\text{AgNO}_3$*

Серебро нитрат образует с  $\text{AsO}_3^{3-}$ -ионами желтый аморфный осадок серебро арсенита  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$ :

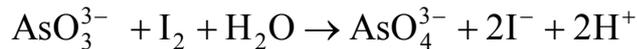


Осадок растворяется в  $\text{HNO}_3$  и в аммиаке (водн.):



*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  и прибавляют по каплям раствор  $\text{AgNO}_3$ . Выпадает желтый осадок.

■ *Раствор  $\text{I}_2$  окисляет  $\text{AsO}_3^{3-}$ -ионы до  $\text{AsO}_4^{3-}$ -ионов в нейтральной или слабощелочной средах. Раствор йода обесцвечивается.*



Реакция обратима, т.к. стандартные потенциалы R-пар близки, поэтому для смещения равновесия вправо в раствор добавляют твердый  $\text{NaHCO}_3$ , связывающий ионы водорода в слабую угольную кислоту.

*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ , прибавляют небольшое количество  $\text{NaHCO}_3(\text{тв})$  и по каплям раствор йода до обесцвечивания. Реакцию можно проводить в присутствии крахмала.

■ *Реакция с молибденовой жидкостью (раствор аммоний молибдата  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  в разведенной 1:1 азотной кислоте)*

$\text{AsO}_3^{3-}$ -ионы при анализе смеси ионов часто открывают с молибденовой жидкостью после окисления в  $\text{AsO}_4^{3-}$ -ионы действием  $\text{HNO}_3$  (6 моль/л).

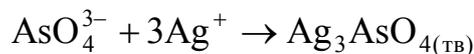
Методика проведения реакции дана при изучении свойств  $\text{AsO}_4^{3-}$ -ионов.

*Примечание:* реакции  $\text{AsO}_2^-$ -ионов аналогичны реакциям  $\text{AsO}_3^{3-}$ -ионов.

### Аналитические реакции $\text{AsO}_4^{3-}$ -ионов

■ *Фармакопейная реакция с  $\text{AgNO}_3$*

Арсенаты образуют с  $\text{AgNO}_3$  аморфный осадок  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  шоколадного цвета (растворимый в  $\text{HNO}_3$  и в водном растворе аммиака):

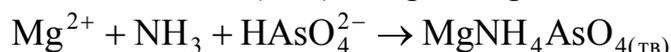


При растворении в аммиаке образуется комплекс  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_3\text{AsO}_4$ .

*Методика.* К 3-4 каплям раствора  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  в пробирке прибавляют по каплям раствор  $\text{AgNO}_3$ . Выпадает осадок шоколадного цвета.

■ *Фармакопейная реакция с магниевой смесью ( $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_3(\text{водн.}) + \text{NH}_4\text{Cl}$ )*

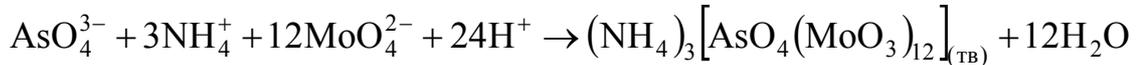
При действии магниевой смеси на раствор, содержащий  $\text{HAsO}_4^{2-}$ -ионы, образуется белый кристаллический осадок магний-аммоний арсената  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ , растворимый в кислотах ( $\text{HCl}$ ) и нерастворимый в аммиаке (водн.):



Реакция используется для разделения ионов  $\text{AsO}_3^{3-}$  и  $\text{AsO}_4^{3-}$ .

*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  и 3-4 капли магниальной смеси. При потирании стеклянной палочкой стенок пробирки медленно образуется белый мелкокристаллический осадок.

■ *Молибденовая жидкость* образует с  $\text{AsO}_4^{3-}$ -ионом желтый кристаллический осадок аммонийной соли мышьяковомолибденовой кислоты состава  $(\text{NH}_4)_3[\text{AsO}_4(\text{MoO}_3)_{12}]$ :



Иногда эту реакцию описывают уравнением:

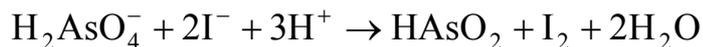


Известно описание состава осадка в виде:  $(\text{NH}_4)_3[\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

*Методика.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ , прибавляют 10-15 капель молибденовой жидкости и немного твердого  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , повышающего чувствительность реакции в связи с влиянием одноименных ионов  $\text{NH}_4^+$ . Исследуемый раствор нагревают 10 минут на водяной бане до выпадения желтого кристаллического осадка  $(\text{NH}_4)_3[\text{AsO}_4(\text{MoO}_3)_{12}]$ . Осадок нерастворим в азотной кислоте, но легко растворяется в щелочах.

Мешают фосфат-ионы, образующие аналогичный осадок.

■ *Калий йодид KI* окисляется в кислой среде  $\text{AsO}_4^{3-}$ -ионами до свободного йода:



*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора натрий арсената, добавляют столько же  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HCl}$  (2 моль/л) и по каплям раствор  $\text{KI}$ . Исследуемый раствор приобретает бурую окраску ( $\text{I}_2$ ).

Чувствительность реакции можно повысить добавлением крахмала (синее окрашивание) или при экстрагировании  $\text{I}_2$  органическим растворителем (фиолетовое окрашивание слоя хлороформа, бензола и др.).

Мешают окислители ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$  и др.).

### 2.7.3. Анализ смеси катионов четвертой аналитической группы (схема 5)

#### 1. Предварительные испытания

Внешний вид раствора (цвет, наличие осадка), определение pH.

Сине-фиолетовый цвет раствора указывает на присутствие  $\text{Cr}^{3+}$ -иона.

Проверка растворимости осадка в кислотах. Осадок предполагает присутствие в растворе гидролизующихся солей олова.

## 2. Дробный анализ

Проводится реакциями обнаружения катионов при соблюдении соответствующих условий. Открывают:

$\text{Al}^{3+}$ -ионы с ализарином (капельная реакция), проверочная реакция – образование «тенаровой сини»;

$\text{Zn}^{2+}$ -ионы – реакцией образования «зелени Ринмана»;

$\text{Sn}^{2+}$ -ионы – с аммоний фосфомолибдатом.

## Систематический анализ

3. Добавление к исследуемой смеси избытка группового реагента  $\text{NaOH}$  (2 моль/л) до растворения осадков гидроксидов.

Получают раствор 3:  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{ZnO}_2^{2-}$ ,  $\text{CrO}_2^-$ ,  $\text{SnO}_2^{2-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$  ( $\text{AsO}_2^-$ ) или гидроксокомплексы  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  и др.

Если раствор не окрашен, следовательно, отсутствуют  $\text{CrO}_2^-$ -ионы зеленого цвета.

### 4. Анализ раствора 3

К раствору 3 добавляют сухую соль  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , смесь кипятят до удаления  $\text{NH}_3$ . После охлаждения осадок и раствор разделяют центрифугированием.

Осадок 4:  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Раствор 4: ионы  $\text{ZnO}_2^{2-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$  ( $\text{AsO}_2^-$ )

### 5. Анализ осадка 4

Из отдельных порций осадка 4 открывают: ионы  $\text{Al}^{3+}$  с ализарином; ионы  $\text{Sn}^{2+}$  с солями  $\text{Bi}$  (III) или  $\text{Hg}$  (II); ионы  $\text{Cr}^{3+}$  – реакцией образования надхромовой кислоты.

### 6. Анализ раствора 4

К раствору 4 добавляют сухую соль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , смесь нагревают и после охлаждения центрифугируют.

Осадок 6:  $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$

Раствор 6: ионы  $\text{AsO}_3^{3-}$  ( $\text{AsO}_2^-$ )

### 7. Анализ осадка 6

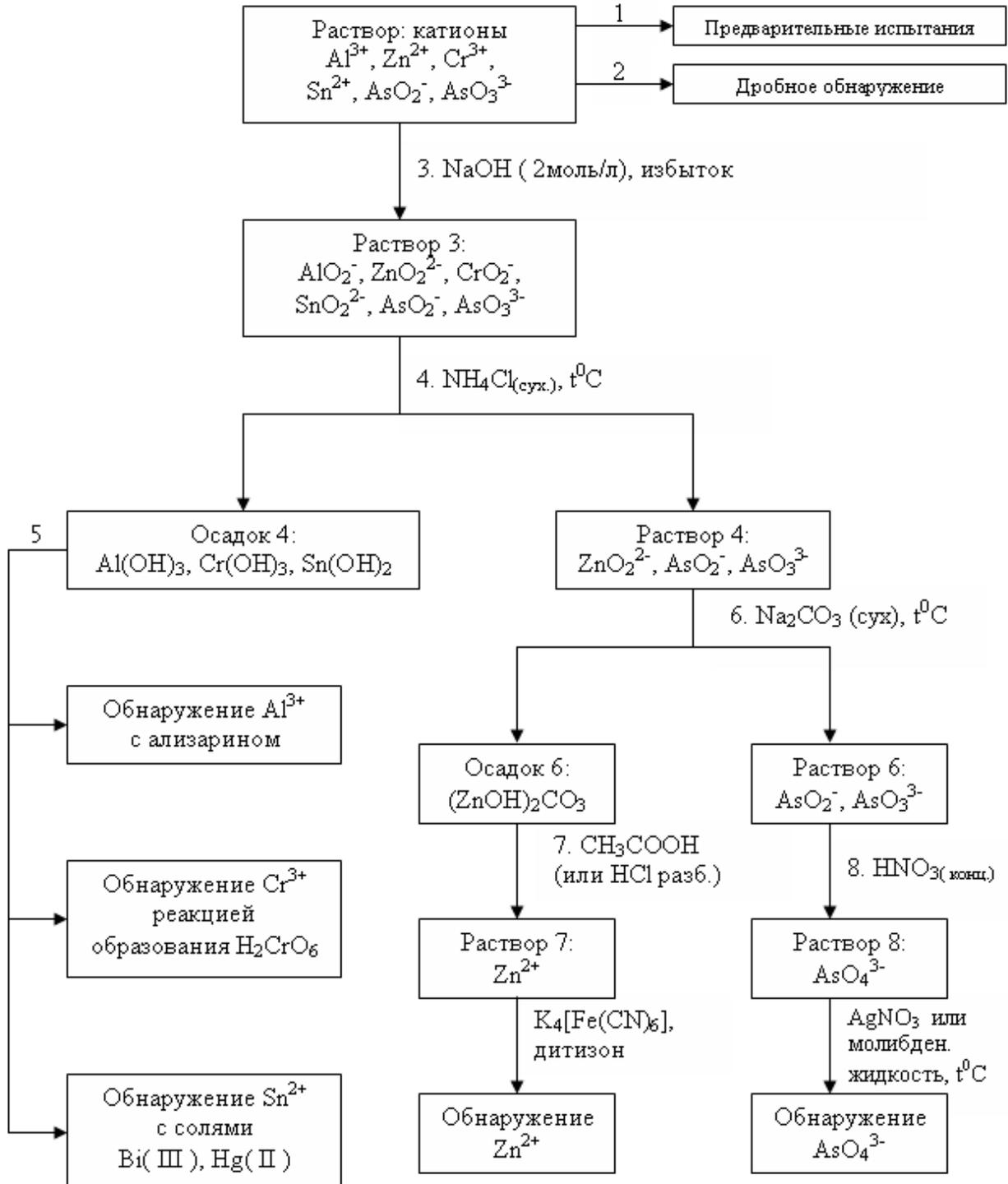
Осадок 6 растворяют в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или в  $\text{HCl}$  (2 моль/л). Получают раствор 7, в котором открывают ионы  $\text{Zn}^{2+}$  с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  или с дитизоном.

### 8. Анализ раствора 6

Ионы  $\text{AsO}_3^{3-}$  открывают с  $\text{AgNO}_3$  и с молибденовой жидкостью после их окисления в  $\text{AsO}_4^{3-}$ -ионы концентрированным раствором  $\text{HNO}_3$ .

$\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ -ионы при совместном присутствии определяют с  $\text{AgNO}_3$  и с молибденовой жидкостью (соответственно) после их разделения магниезальной смесью.

## Анализ смеси катионов IV группы



#### 2.7.4. Контрольные вопросы

1. Какой реагент является групповым для катионов IV группы?
2. Назовите специфические и фармакопейные реакции обнаружения катионов IV группы.
3. Объясните, почему для отделения  $ZnO_2^{2-}$ -,  $AsO_3^{3-}$  ( $AsO_2^-$ )-ионов от  $CrO_2^-$ -,  $SnO_2^{2-}$ -,  $AlO_2^-$ -ионов используют  $NH_4Cl_{(сух.)}$  при нагревании?
4. Каковы особенности образования надхромовой кислоты (реакция обнаружения  $Cr^{3+}$ -ионов)?
5. В каких условиях происходит переход катионов IV группы в высшую степень окисления ( $As^{+3} \rightarrow As^{+5}$ ,  $Cr^{+3} \rightarrow Cr^{+6}$ ,  $Sn^{+2} \rightarrow Sn^{+4}$ )?
6. Какие соединения катионов IV группы используются в медицине и в фармации?

### 2.8. Катионы пятой аналитической группы ( $Mg^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Bi^{3+}$ , $Sb^{3+}$ )

#### 2.8.1. Мотивационное введение и значимость темы

Соединения катионов V аналитической группы находят широкое применение в медицине и фармации.

Железо (II) входит в состав жизненно важных координационных соединений: *цитохромов, гемоглобина, миоглобина*. Для лечения железодефицитных анемий применяются препараты, содержащие железо (II): *ферковен, имферон, ферроплекс, алоэ с железосодержащими препаратами*. Железо (III) хлорид  $FeCl_3$  применяется как дезинфицирующее средство.

Из соединений марганца самое широкое применение находит *калий перманганат*  $KMnO_4$ , раствор которого используют как дезинфицирующее средство, а также при отравлениях.

Препараты магния, нерастворимые в воде, назначаются внутрь или наружно. Они оказывают в основном адсорбирующее и антацидное действие. При различных заболеваниях ЖКТ как желудочные средства употребляют *магний оксид*  $MgO$ , *магний пероксид*  $MgO_2$ , *магний трисиликат*  $Mg_2Si_3O_8 \cdot H_2O$ , *магний карбонат основной*  $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot H_2O$ . *Магний гидроксид карбонат*  $(MgOH)_2CO_3$  входит в состав присыпок. *Магний тиосульфат*  $MgS_2O_3 \cdot 6H_2O$  используется при гипертонической болезни, атеросклерозе, хронической коронарной недостаточности, заболеваниях пищевого тракта и желчных путей. *Магний сульфат*  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  применяют при гипертонической болезни, заболеваниях ЖКТ. Он вызывает слабительный, желчегонный и мочегонный эффекты.

Соединения висмута давно используют в медицине как лекарственные средства. *Основной нитрат висмута*  $Bi(OH)_2NO_3$ , *дерматол, ксероформ* применяют в качестве вяжущих и антисептических средств для лечения заболеваний кожи и ЖКТ. Органические препараты висмута: *бисмоферол, пентабисмол, бийохинол* применяют для лечения сифилиса и неспецифических воспалительных процессов. *Висмут (III) оксид*  $Bi_2O_3$  (3%) входит в состав порошка «Вис-

фат», используемого в стоматологии как пломбировочный материал.

Из соединений сурьмы в медицине применяются только органические соединения: *солюсурьмин*, *натрий винносурьмянокислый* для лечения кожных заболеваний.

Знание свойств и качественных реакций катионов V группы необходимо при проведении анализа лекарственных препаратов.

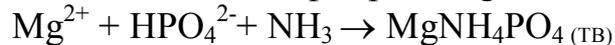
### 2.8.2. Содержание лабораторной работы

- Выполните реакции катионов V группы ( $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ ) с групповыми реагентами NaOH и концентрированным раствором  $NH_3(водн.)$ .
- Изучите свойства осадков и их растворимость в минеральных и уксусной кислотах, в избытке групповых реагентов.
- Выполните реакции обнаружения катионов V группы. Изучите условия их проведения. Укажите фармакопейные реакции.
- Выполните учебную задачу по анализу смеси катионов V группы дробным и систематическим методами анализа. Напишите отчет.

### Аналитические реакции $Mg^{2+}$ -ионов

#### ■ Фармакопейная реакция с натрий водородфосфатом.

Катионы  $Mg^{2+}$  образуют с  $Na_2HPO_4$  в присутствии  $NH_4OH$  и  $NH_4Cl$  белый кристаллический осадок магний-аммоний фосфата  $MgNH_4PO_4$ :



Аммоний хлорид препятствует образованию белого осадка  $Mg(OH)_2$  при действии аммиака, т.к. магний гидроксид растворим в солях аммония. Растворимость осадка  $Mg(OH)_2$  в солях аммония при нагревании в отличие от гидроксидов других катионов V группы объясняется более высоким значением произведения растворимости:  $ПР_{Mg(OH)_2} = 7,1 \cdot 10^{-12}$ ,  $ПР_{Fe(OH)_3} = 6,3 \cdot 10^{-38}$ ,

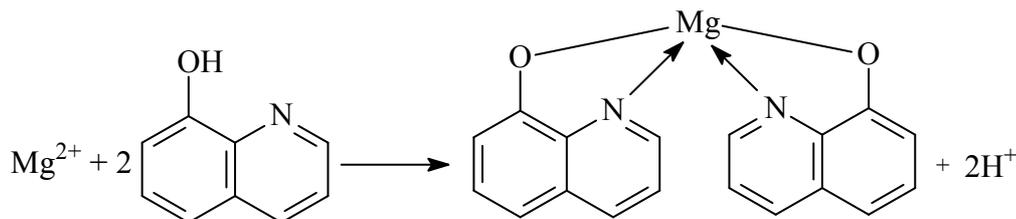
$ПР_{Sb(OH)_3} = 4 \cdot 10^{-42}$  и т.д. Аналогично объясняется растворимость осадка  $Zn(OH)_2$  в солях аммония, что используется в ходе анализа IV группы катионов для их разделения.

Предел обнаружения равен 10 мкг. Обнаружению  $Mg^{2+}$ -ионов мешают ионы  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и другие, образующие нерастворимые фосфаты.

*Методика.* Реакцию выполняют в подкисленном HCl (2 моль/л) растворе соли Mg(II), добавляя по каплям раствор аммиака до явного запаха. Растворимость  $MgNH_4PO_4$  при этом постепенно уменьшается в связи с влиянием одноименных ионов  $NH_4^+$  по принципу Ле Шателье, кристаллизация идет медленно, что способствует образованию кристаллического осадка. Осадок имеет характерную кристаллическую форму в виде шестилучевых (из концентрированных растворов) или четырехлучевых (из разбавленных растворов) звезд, наблюдаемых под микроскопом при проведении реакции на часовом стекле.

■ 8-оксихинолин ( $C_9H_6NOH$ ) образует с аммиачным раствором солей магния (pH=8-13) желто-зеленый кристаллический осадок внутрикомплексного

соединения оксихинолината магния  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ :



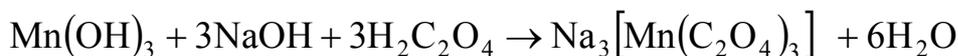
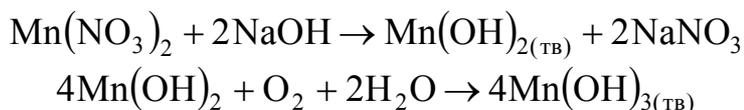
Предел обнаружения равен 0,25 мкг.

Обнаружению  $\text{Mg}^{2+}$  мешают катионы  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и другие, образующие комплексы с 8-оксихинолином.

**Методика.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли магния, 2 капли раствора аммиака и несколько капель раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до растворения первоначально выпавшего белого осадка  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Затем прибавляют 2-3 капли 5%-ного спиртового раствора 8-оксихинолина до выпадения жёлто-зелёного осадка оксихинолината магния. Осадок растворим в минеральных кислотах и в уксусной кислоте.

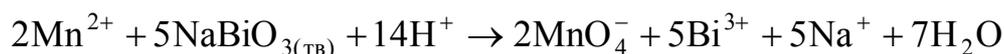
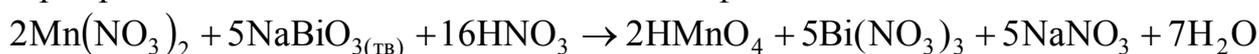
### Аналитические реакции $\text{Mn}^{2+}$ -ионов

■ Щавелевая кислота  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в щелочной среде образует с солями марганца (II) растворимый комплекс  $\text{Na}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  розового цвета.



**Методика.** В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли Mn (II) и прибавляют избыток раствора щелочи. Образуется белый осадок  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ . Через некоторое время происходит его окисление кислородом воздуха до осадка  $\text{Mn}(\text{OH})_3$  бурого цвета. Потирание стеклянной палочкой стенок пробирки ускоряет этот процесс. Затем в пробирку осторожно по каплям прибавляют щавелевую кислоту, раствор над осадком приобретает розовую окраску комплексного соединения натрия триоксалатоманганата (III).

■ Натрий висмутат  $\text{NaBiO}_3(\text{тв})$  окисляет  $\text{Mn}^{2+}$ -ионы в азотнокислой среде до пермарганцовой кислоты  $\text{HMnO}_4$  малиново-фиолетового цвета:



**Методика.** В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли Mn (II), затем удаляют этот раствор для того, чтобы избежать избытка ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , восстанавливающих ионы  $\text{MnO}_4^-$  до  $\text{MnO}_2$  – осадка бурого цвета. В пробирку прибавляют 2-3 капли  $\text{HNO}_3(\text{разб.})$  и несколько крупинок сухой соли  $\text{NaBiO}_3$ , при этом раствор окрашивается в малиново-фиолетовый цвет, характерный для  $\text{MnO}_4^-$ -ионов.

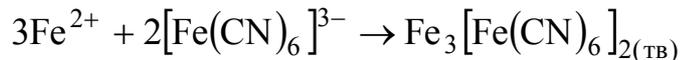
Данная реакция высокочувствительна и позволяет открывать  $Mn^{2+}$ -ионы в присутствии других ионов.

### Аналитические реакции $Fe^{2+}$ -ионов

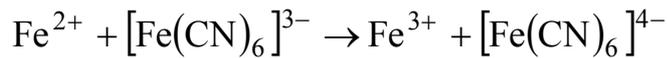
■ *Фармакопейная и специфическая реакция образования «турнбулевой сини»*

Калий гексацианоферрат (III)  $K_3[Fe(CN)_6]$  образует с ионами  $Fe^{2+}$  темно-синий осадок комплексного соединения, так называемой «турнбулевой сини».

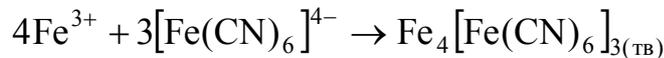
Ранее полагали, что состав этого осадка соответствует формуле  $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ .



Позднее было показано, что при образовании этого осадка происходит окислительно-восстановительный процесс, при котором реагент  $K_3[Fe(CN)_6]$  окисляет открываемые ионы  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$ :



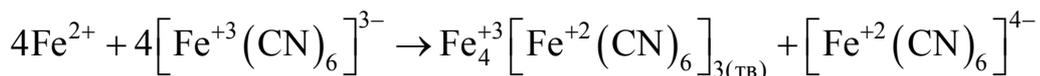
Образующиеся катионы  $Fe^{3+}$  и анионы  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  дают темно-синий осадок железо (III) гексацианоферрата (II):



По данным рентгеноструктурных исследований было показано, что по составу, структуре и свойствам этот осадок идентичен осадку «берлинской лазури», получаемой при реакции  $Fe^{3+}$  с  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

В зависимости от условий осаждения состав осадка, названного «турнбулевой синью», может меняться и соответствовать, например, формуле  $KFe^{+2}[Fe^{+3}(CN)_6] \cdot xH_2O$  при избытке катионов калия в растворе или (с учетом окисления)  $Fe_4^{+3}[Fe^{+2}(CN)_6]_B \cdot xH_2O$ . В состав осадка входит переменное количество молекул воды.

Суммарное уравнение реакции:



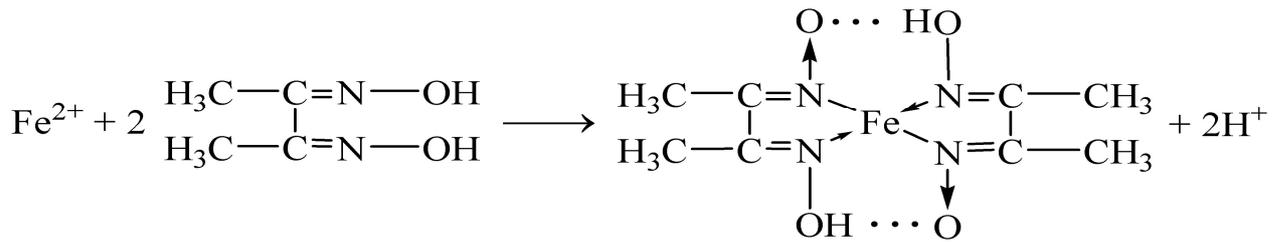
Реакция очень чувствительна: предел обнаружения 0,05 мкг.

*Методика.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли  $Fe$  (II), прибавляют 1-2 капли  $HCl$  (2 моль/л) и по каплям раствор реагента, при этом выделяется темно-синий осадок.

Осадок «турнбулевой сини» не растворяется в кислотах, но растворяется в щелочах.

■ *Диметилглиоксим (реактив Чугаева)* образует с ионом  $Fe^{2+}$  раствори-

мое в воде внутриклеточное соединение карминово-красного цвета диметилглиоксимата Fe (II):



Осадок растворяется в сильных кислотах и щелочах, нерастворим в  $\text{NH}_3(\text{водн.})$ . Предел обнаружения – 0,4 мкг. Для связывания мешающих ионов  $\text{Fe}^{3+}$  добавляют винную кислоту или  $\text{F}^-$ -ионы. Проведению реакции мешают  $\text{Ni}^{2+}$ -ионы, образующие с диметилглиоксимом осадок ало-красного цвета.

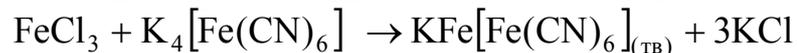
*Методика.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли Fe (II), прибавляют раствор аммиака до щелочной реакции (проба с лакмусовой или универсальной индикаторной бумагой) и добавляют 2-3 капли реактива Чугаева. Раствор окрашивается комплексным соединением в карминово-красный цвет.

### Аналитические реакции $\text{Fe}^{3+}$ -ионов

Акво-ионы железа (III)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  окрашены в желтый цвет, поэтому водные растворы солей железа (III) имеют желтую окраску.

#### ■ Фармакопейная реакция образования «берлинской лазури»

Калий гексацианоферрат (II)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  образует в кислой среде с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  темно-синий осадок комплексного соединения калий-железо(III) гексацианоферрата (II) – «берлинской лазури». *Реакция специфическая.*



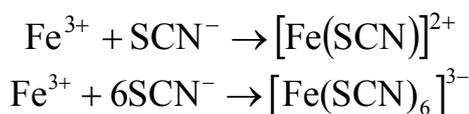
Реакция высокочувствительна: открываемый минимум – 0,05 мкг, предельное разбавление  $10^6$  мл/г.

«Берлинская лазурь» может иметь состав  $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  с переменным количеством молекул воды.

*Методика.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли Fe (III), прибавляют 1-2 капли  $\text{HCl}$  (2 моль/л) и по каплям раствор реагента, в результате реакции образуется синий осадок, нерастворимый в минеральных кислотах.

#### ■ Фармакопейная реакция с тиоцианат-ионами

Катионы  $\text{Fe}^{3+}$  реагируют с  $\text{SCN}^-$ -ионами с образованием тиоцианатных комплексов Fe (III) красного цвета. В зависимости от соотношения концентраций реагентов образуются комплексы различного состава, например:



Реакция высокочувствительна. Предел обнаружения равен 0,25 мкг.

Проведению реакции мешают окислители, восстановители, фосфаты, йодиды, фториды и другие соединения.

*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли Fe (III) и прибавляют 2-3 капли раствора аммоний тиоцианата NH<sub>4</sub>SCN или калий тиоцианата KSCN. Раствор окрашивается в красный цвет.

■ *Фармакопейная реакция с сульфосалициловой и салициловой кислотами*

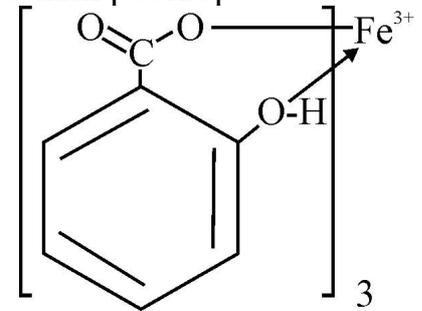
Катион Fe<sup>3+</sup> реагирует в водных растворах с сульфосалициловой кислотой с образованием окрашенных комплексов.

В зависимости от pH среды и соотношения реагирующих компонентов состав и окраска образующихся комплексов могут быть различными: при pH = 2-2,5 доминируют комплексы красного цвета, при pH = 4-8 – бурого, при pH = 9-11,5 – желтого (наиболее устойчивый комплекс). Этот комплекс доминирует в аммиачном растворе. Точное строение комплексов неизвестно.

Открываемый минимум равен 5-10 мкг.

*Методика.* В пробирку вносят 5 капель раствора соли Fe (III), прибавляют 10 капель раствора реагента и 10 капель концентрированного раствора аммиака. Раствор принимает желтую окраску. Если вместо раствора аммиака прибавить 1 мл раствора HCl, то получается не желтый, а красный раствор.

С салициловой кислотой в нейтральных и спиртовых растворах Fe<sup>3+</sup>-ионы образуют комплексы сине-фиолетового или красно-фиолетового цвета. Предполагается, что состав салицилата железа имеет структуру, указанную на рисунке. Сульфосалицилат железа, по видимому, имеет аналогичную структуру.



### Аналитические реакции Bi<sup>3+</sup>-ионов

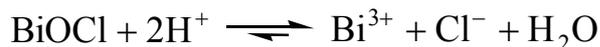
■ *Гидролиз солей Bi (III)*

Соли висмута (III) гидролизуются в водных растворах с образованием осадков малорастворимых оксосоединений – солей висмутила, например, BiOCl, BiONO<sub>3</sub> и др. Для подавления гидролиза соль висмута (III) растворяют не в чистой воде, а в растворе HCl, при этом образуются хлоридные комплексы H<sub>3</sub>[BiCl<sub>6</sub>].

При разбавлении водой растворов хлоридных комплексов висмута (III) происходит гидролиз с выделением белого осадка оксохлорида висмута BiOCl (хлорида висмутила):



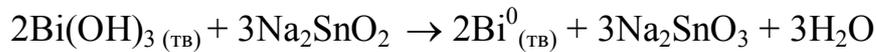
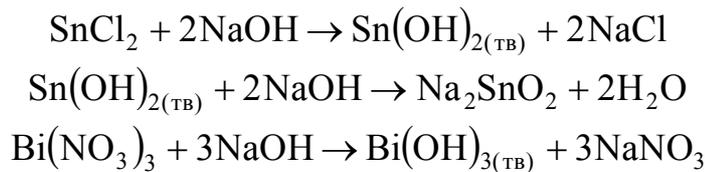
В растворе HCl при нагревании осадок растворяется (обратная реакция):



При добавлении к раствору воды вновь образуется белый осадок. Осадок BiOCl, в отличие от оксохлоридов сурьмы, не растворяется в растворах винной кислоты и ее солей.

*Методика.* К 2-3 каплям солянокислого раствора висмут (III) хлорида прибавляют по каплям воду до выпадения белого осадка BiOCl.

■ *Соли олова (II)* восстанавливают ионы Bi (III) в щелочной среде до металлического висмута черного цвета (см. аналогичную реакцию на с. 54).

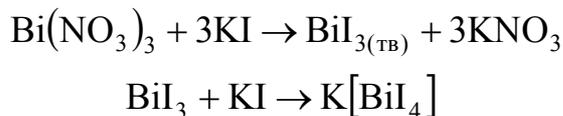


Проведению реакции мешают катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  и другие, восстанавливающиеся солями олова (II).

*Методика.* В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли Sn (II), прибавляют по каплям раствор щелочи NaOH до растворения белого осадка  $\text{Sn(OH)}_2$  с образованием натрий станнита. Затем прибавляют 2-3 капли раствора соли Bi (III). При pH = 10 образуется черный осадок металлического висмута.

■ *Калий йодид KI* выделяет из растворов солей Bi (III) черный осадок висмут (III) йодида  $\text{BiI}_3$ . *Реакция фармакопейная.*

При добавлении к подкисленному раствору соли Bi (III) раствора KI выпадает черный осадок  $\text{BiI}_3$ , растворимый в избытке реагента. Образуется комплексное соединение калий тетраiodовисмутат (III)  $\text{K[BiI}_4]$  оранжевого цвета:



Разбавление получаемого раствора водой приводит к выпадению черного осадка  $\text{BiI}_3$  с его последующим гидролизом и образованием желто-оранжевого висмутил оксидида  $\text{BiOI}$ . Суммарно реакция гидролиза идет по схеме:



Мешают катионы  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и другие, образующие осадки йодидов.

*Методика.* 2-3 капли исследуемого раствора вносят в пробирку, прибавляют 2-3 капли HCl (2 моль/л) и 2-3 капли раствора KI. Выпадает черный осадок  $\text{BiI}_3$ . Небольшую часть осадка растворяют в большом избытке калий йодида, раствор приобретает оранжевый цвет.

Реакцию можно выполнять на хроматографической бумаге, пропитанной раствором KI и высушенной. На бумагу наносят каплю раствора соли Bi (III) и наблюдают появление черной окраски.

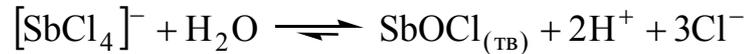
### Аналитические реакции $\text{Sb}^{3+}$ -ионов

■ *Гидролиз солей Sb (III)*

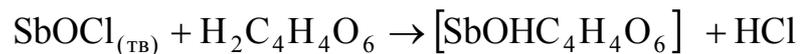
Соли сурьмы (III) гидролизуются с образованием осадков малорастворимых оксосоединений. Для подавления гидролиза соли сурьмы растворяют в

концентрированных растворах хлороводородной кислоты, в которых сурьма (III) образует прочные ацидокомплексы  $[\text{SbCl}_4]^-$ ,  $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ .

При разбавлении водой растворов, содержащих хлоридные комплексы Sb (III), происходит гидролиз с выделением белого осадка оксохлорида сурьмы (III)  $\text{SbOCl}$ :

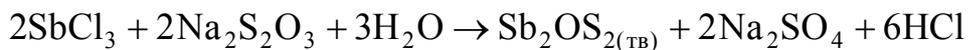


Осадок  $\text{SbOCl}$  растворяется в избытке  $\text{HCl}$  при нагревании с образованием хлоридных комплексов  $[\text{SbCl}_4]^-$  (обратная реакция). При растворении осадка в винной кислоте (в отличие от  $\text{BiOCl}$ ) образуется комплексное соединение:



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

■ *Натрий тиосульфат*  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{сух.})$  образует в солянокислых растворах при нагревании с солями Sb (III) оранжево-красный осадок сурьмяной киновары:

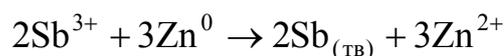


Проведению реакции мешают ионы  $\text{Bi}^{3+}$ , образующие осадок коричнево-черного цвета.

*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли солянокислого раствора соли Sb (III) и прибавляют несколько кристаллов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{сух.})$ . При нагревании в пробирке образуется оранжево-красный осадок.

Обнаружение  $\text{Sb}^{3+}$ -ионов можно проводить на хроматографической бумаге, пропитанной  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и высушенной. Подкисленный раствор соли наносят пипеткой на полоску хроматографической бумаги, затем опускают ее в предварительно расплавленный парафин для проявления. Горячий парафин способствует ускорению образования осадка, а также проявлению хроматограммы и закреплению полученного цвета.

■ *Восстановление  $\text{Sb}^{3+}$ -ионов до  $\text{Sb}^0$  в кислой среде* металлами Zn, Sn, Al, Fe и другими, стоящими в ряду напряжений левее сурьмы:



*Методика.* На поверхность металла (пластинки или гранулы) наносят каплю солянокислого раствора соли Sb (III). Через некоторое время металлическая сурьма выделяется в виде черного осадка.

### 2.8.3. Анализ смеси катионов пятой аналитической группы (схема б)

#### 1. Предварительные испытания

Внешний вид раствора (цвет, наличие осадка), запах, определение pH среды. Проверка растворимости осадка в кислотах. Проба с групповыми реагентами на присутствие катионов V группы.

#### 2. Дробный анализ

Проводится реакциями обнаружения катионов при соблюдении соответствующих условий. Открывают:

Fe <sup>2+</sup> -ионы с K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	}	обнаружение ведется только дробно
Fe <sup>3+</sup> -ионы с K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]		
Sb <sup>3+</sup> -ионы с Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3(сух.)</sub> на хроматографической бумаге		
Mn <sup>2+</sup> -ионы с NaBiO <sub>3</sub> в HNO <sub>3(разб.)</sub> .		

#### Систематический анализ

#### 3. Добавление к исследуемой смеси группового реагента NaOH (2 моль/л).

При этом образуется осадок 3 гидроксидов катионов V группы.

В отдельных порциях осадка можно обнаружить ионы Bi<sup>3+</sup> с солями Sn (II) в сильнощелочной среде и ионы Mn<sup>2+</sup> со щавелевой кислотой.

#### 4. Анализ осадка 3

К осадку 3 добавляют сухую соль NH<sub>4</sub>Cl, смесь нагревают, после охлаждения осадок и раствор разделяют центрифугированием.

*Осадок 4:* гидроксиды катионов Fe(OH)<sub>3</sub>, Mn(OH)<sub>2</sub>, Sb(OH)<sub>3</sub>, Bi(OH)<sub>3</sub>

*Раствор 4:* ионы Mg<sup>2+</sup> открывают с Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> в присутствии аммиака и NH<sub>4</sub>Cl или с 8-оксихинолином в аммиачной среде.

#### 5. Анализ осадка 4

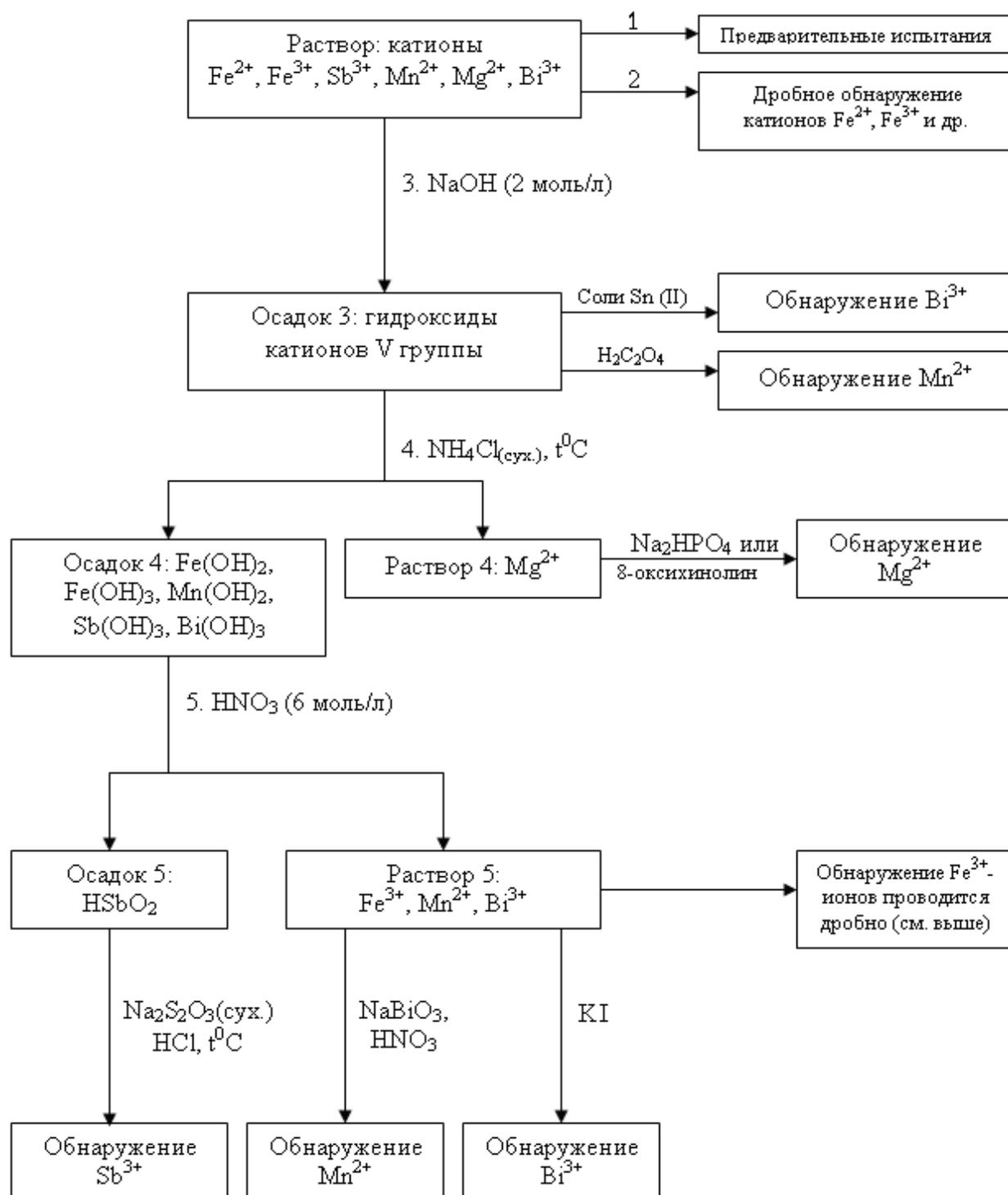
К осадку 4 добавляют HNO<sub>3</sub> (6 моль/л), часть его растворяется. Оставшийся осадок и раствор отделяют центрифугированием.

*Осадок 5:* HSbO<sub>2</sub> (метасурьмянистая кислота)

Ионы Sb<sup>3+</sup> открывают из осадка с Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3(сух.)</sub> при нагревании в присутствии HCl (2 моль/л). Следует избегать большого количества кислоты, т.к. она будет разлагать реагент с выделением SO<sub>2(г)</sub> и S<sub>(тв)</sub>, что мешает обнаружению Sb<sup>3+</sup>-ионов.

*Раствор 5:* ионы Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> и Bi<sup>3+</sup>, которые открывают с помощью соответствующих реакций: ионы Mn<sup>2+</sup> с NaBiO<sub>3(сух.)</sub> в среде HNO<sub>3</sub>, ионы Bi<sup>3+</sup> с KI. Ионы Fe<sup>3+</sup> открывают дробным методом.

## Анализ смеси катионов V группы



#### 2.8.4. Контрольные вопросы

1. Какой реагент является групповым для катионов V группы?
2. С помощью каких реактивов можно обнаружить дробно ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ?
3. Какую роль выполняет  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при проведении фармакопейной реакции на  $\text{Mg}^{2+}$ -ион?
4. В чем заключается особенность гидролиза солей Bi (III) и Sb (III)?
5. Какие реакции применяются для обнаружения катионов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{3+}$ ?
6. Какие ионы V группы обнаруживаются хроматографическими методами?
7. Какие соединения катионов V группы применяются в медицине и фармации?

### 2.9. Катионы шестой аналитической группы ( $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ )

#### 2.9.1. Мотивационное введение и значимость темы

Соединения, содержащие в своем составе катионы VI группы, широко применяются в фармации и медицине.

Препараты, содержащие кобальт: *витамин B<sub>12</sub> (цианокобаламин)*, *коамид*, *ферковен*, *антианемин*, *витогепат*, *сирепар* и другие способствуют кроветворению, используются в качестве противоанемических средств.

Препараты меди: *медь сульфат*  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  применяют наружно в виде 0,25%-ного раствора как антисептическое и вяжущее средство при конъюнктивитах, воспалительных процессах мочеполовой системы; в малых дозах (5-10 капель 1%-ного раствора с молоком) применяют внутрь при анемии; 5%-ный раствор используют наружно при ожогах фосфором; *медь цитрат*  $[\text{Cu}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_8]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  применяется в виде глазной мази при трахоме и конъюнктивите. Соли меди и органических кислот входят в состав мази (*ундецин*) для лечения грибковых заболеваний.

Соединения ртути: *дихлорид*  $\text{HgCl}_2$ , *оксидцианид*  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{HgO}$ , *дийодид*  $\text{HgI}_2$ , *амидохлорид*  $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$ , *оксид*  $\text{HgO}$  – активные антисептики и противовоспалительные средства. *Ртуть (II) оксид* также применяют при изготовлении глазных мазей. Но следует помнить, что Hg металлическая, соли ртути (особенно Hg (II)) ядовиты и чем лучше они растворимы, тем более токсичны. При работе с ними следует соблюдать меры предосторожности, тщательно мыть руки после окончания работы.

Кадмий, никель и их соединения обладают высокой токсичностью, поэтому в состав лекарственных препаратов не входят. Но они входят в состав многих химических реактивов для проведения фармацевтического анализа.

Качественные реакции обнаружения катионов VI группы используют при проведении анализа лекарственных препаратов и других соединений.

### 2.9.2. Содержание лабораторной работы

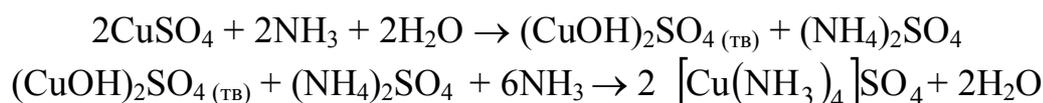
- Выполните реакции катионов VI группы ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) с групповым реагентом – концентрированным раствором аммиака.
- Изучите свойства и растворимость осадков в кислотах и в избытке группового реагента. Составьте таблицу растворимости.
- Выполните реакции обнаружения катионов VI группы. Укажите фармакопейные реакции. Изучите условия их проведения.
- Выполните учебную задачу по обнаружению катионов VI группы систематическим методом анализа. Напишите отчет.

#### Аналитические реакции $\text{Cu}^{2+}$ -ионов

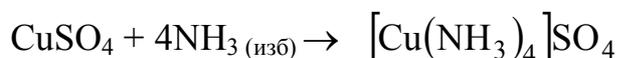
Акво-ионы меди (II)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$  окрашены в голубой цвет, поэтому растворы солей меди (II) имеют голубую окраску.

##### ■ Фармакопейная реакция с концентрированным раствором аммиака

Раствор аммиака, взятый в небольшом количестве, осаждает из раствора соли Cu (II) основную соль голубовато-зеленого цвета, легко растворимую в избытке концентрированного раствора  $\text{NH}_3$ . При этом образуется аммиачный комплекс тетраамминмедь (II) сульфат  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  ярко-синего цвета:



или:



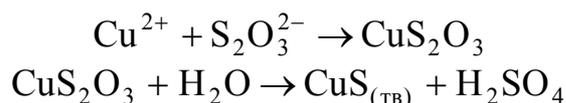
В кислой среде комплекс разрушается. При добавлении к раствору  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HNO}_3$  окраска из синей переходит в голубую (цвет аквокомплекса Cu (II)).

Проведению реакции мешают ионы  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ .

*Методика.* В пробирку вносят 3-5 капель раствора соли меди (II) и прибавляют по каплям концентрированный раствор аммиака при перемешивании. Раствор окрашивается в ярко-синий цвет.

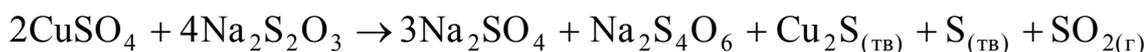
■ *Натрий тиосульфат*  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  осаждает из растворов солей Cu (II) при нагревании осадок  $\text{CuS}$  черного цвета.

Реакция основана на гидролизе соли  $\text{CuS}_2\text{O}_3$ :



Осадок  $\text{CuS}$  растворим в  $\text{HNO}_3$ , это позволяет отделить  $\text{Cu}^{2+}$  от  $\text{Hg}^{2+}$ , сульфид которой нерастворим в  $\text{HNO}_3$ , а также от  $\text{Cd}^{2+}$ -иона, который в этих условиях не образует желтый осадок  $\text{CdS}$ .

При избытке реактива в кислой среде образуется черный осадок  $\text{Cu}_2\text{S}$  и S:



*Методика.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли Cu (II), прибавляют 1-2 капли раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 моль/л) и 2-3 кристаллика Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Содержимое пробирки нагревают до образования черного осадка.

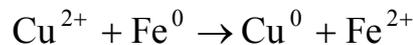
■ *Калий гексацианоферрат (II) K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]* образует с солями Cu (II) красно-бурый осадок медь (II) гексацианоферрата (II):



Проведению реакции мешают ионы Fe<sup>3+</sup>, которые связывают в прочный фторидный комплекс [FeF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, добавляя к раствору NaF.

*Методика.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли Cu (II) и прибавляют 2-3 капли раствора K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Осадок Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] нерастворим в разбавленных кислотах, но растворим в аммиаке.

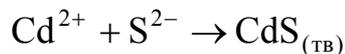
■ *Фармакопейная реакция восстановления ионов Cu<sup>2+</sup> до Cu<sup>0</sup> металлами Fe, Zn, Al:*



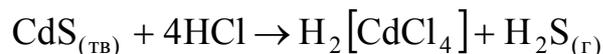
*Методика.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли Cu (II), добавляют 1 каплю раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 моль/л) и немного железных опилок. Через некоторое время они покрываются налетом металлической меди в виде красной губчатой массы.

### Аналитические реакции Cd<sup>2+</sup>-ионов

■ *Na<sub>2</sub>S в кислой среде* осаждает Cd<sup>2+</sup>-ионы из растворов солей в виде желтого осадка CdS. *Реакция специфическая.*

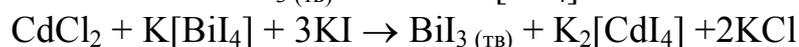


*Методика.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли Cd (II) и прибавляют 1-2 капли растворов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 моль/л) и Na<sub>2</sub>S. Образуется желтый осадок, нерастворимый в щелочах и кислотах, за исключением HCl, в которой он растворяется с образованием хлоридного комплекса:



■ *Реакция с калий тетраiodовисмутатом(III) K[BiI<sub>4</sub>]*

Осадок BiI<sub>3</sub>, полученный при взаимодействии соли Bi (III) и KI, растворяется в избытке KI с образованием комплексной соли калий тетраiodовисмутата (III). Катионы Cd (II), являясь более активными комплексообразователями, чем катионы Bi(III), разрушают комплекс K[BiI<sub>4</sub>] и образуют новый, более устойчивый комплекс калий тетраiodокадмиата (II). Освободившиеся Bi<sup>3+</sup>-ионы образуют с I<sup>-</sup>-ионами осадок BiI<sub>3</sub> черного цвета:



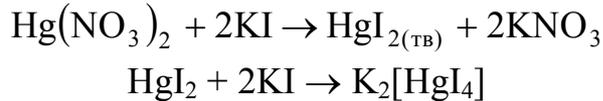
*Методика.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, прибавляют избыток раствора KI до растворения образовавшегося чёрного осадка. К раствору K[BiI<sub>4</sub>] оранжевого цвета прибавляют несколько капель раствора CdCl<sub>2</sub>. Выпадает черный осадок BiI<sub>3</sub>.

Реакцию можно провести на фильтровальной бумаге, на которую наносят каплю раствора  $K[ViI_4]$  и каплю раствора соли кадмия. На бумаге появляется черное пятно, которое исчезает при добавлении к нему по каплям раствора калий йодида.

### Аналитические реакции $Hg^{2+}$ -ионов

#### ■ Фармакопейная реакция с KI

Соль ртути (II) с калий йодидом дает оранжево-красный осадок  $HgI_2$ , который растворяется в избытке реагента, образуя бесцветный устойчивый комплекс калий тетраiodогидраргирата (II):



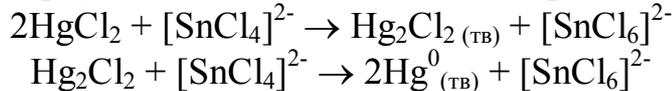
Мешают ионы  $Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ , образующие окрашенные осадки йодидов, а также окислители.

*Методика.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли Hg (II) и 1-2 капли раствора KI. К небольшому количеству осадка прибавляют значительный избыток KI до полного его растворения.

Обнаружение ионов  $Hg^{2+}$  можно проводить капельным методом на хроматографической бумаге, пропитанной раствором KI. На бумаге появляется красно-оранжевое пятно, исчезающее при добавлении избытка раствора KI.

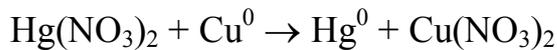
#### ■ Восстановление $Hg^{2+}$ -ионов солями Sn (II) и металлической медью

а) Олово (II) восстанавливает катионы  $Hg^{2+}$  вначале до катионов  $Hg_2^{2+}$ , а затем до металлической ртути, выделяющейся в виде черного осадка:



*Методика.* В пробирку вносят 2 капли раствора соли Hg (II) и 3 капли солянокислого раствора  $SnCl_2$ . Выпадает белый осадок каломели  $Hg_2Cl_2$ , который постепенно чернеет.

б) Металлическая медь восстанавливает катионы  $Hg^{2+}$  до металлической ртути, образующей амальгаму меди:



*Методика.* На медную пластинку наносят 2 капли раствора  $Hg(NO_3)_2$ . После протирания пластинки фильтровальной бумагой серое пятно амальгамы меди становится блестящим.

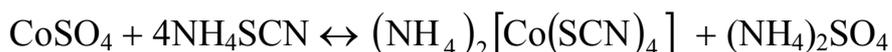
Проведению реакций а и б мешают катионы  $Hg_2^{2+}$ .

### Аналитические реакции $Co^{2+}$ -ионов

Акво-ионы кобальта (II)  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  окрашены в розовый цвет, поэтому разбавленные водные растворы солей кобальта (II) имеют розовую окраску.

■ Аммоний тиоцианат  $NH_4SCN$  в ацетоне образует с ионами  $Co^{2+}$  комплексную соль аммоний тетратиоцианокобальтата (II)  $(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$

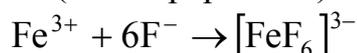
синего цвета:



Комплекс в водных растворах неустойчив ( $\lg\beta = 2,2$ ) и равновесие комплексообразования смещается влево в сторону образования розового аквакомплекса кобальта (II). Для смещения равновесия вправо реакцию проводят при избытке тиоцианат-ионов. В присутствии органических растворителей устойчивость комплекса повышается.

Открываемый минимум (предел обнаружения) равен 0,5 мкг.

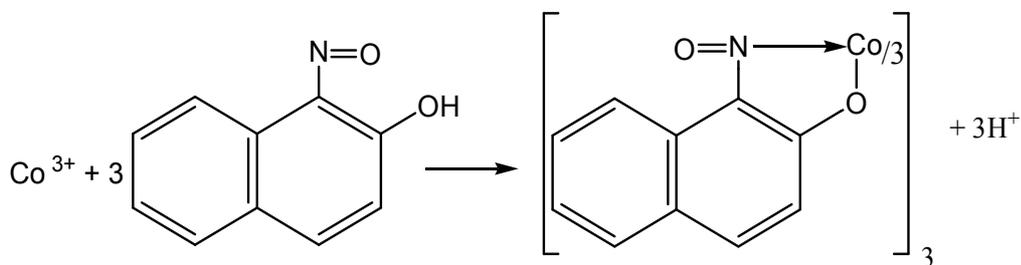
Проведению реакции мешают катионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , образующие окрашенные комплексы с  $\text{SCN}^-$ -ионами. Мешающее действие  $\text{Fe}^{3+}$ -ионов устраняют, связывая их в прочные фторидные (или тартратные) комплексы:



Кроме того, ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  можно устранить, восстановив их олово (II) хлоридом до железа (II) и меди (I).

*Методика.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли Co (II) и прибавляют 5-6 капель насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в ацетоне. Раствор окрашивается в синий цвет.

■ *Реактив Ильинского*  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{OH}$  (1-нитрозо-2-нафтол или  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол) окисляет ионы Co (II) в Co (III) и образует с ними пурпурно-красный осадок внутрикомплексного соединения состава  $[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{O}]_3\text{Co}$ :



Реакцию проводят в нейтральной или слабокислой среде.

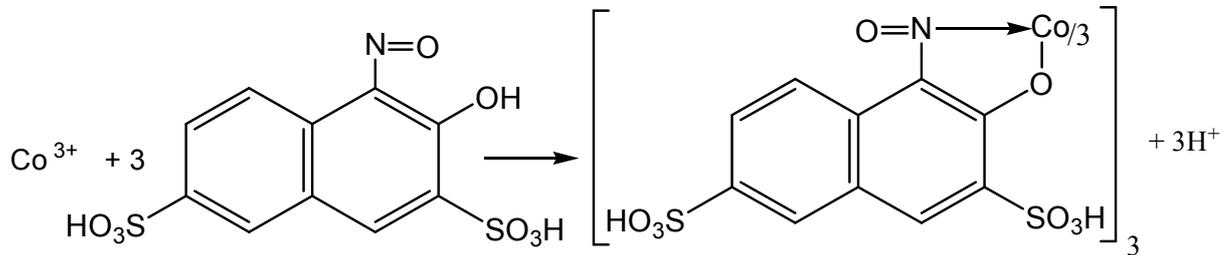
Мешают ионы Cu (II).

*Методика.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли Co (II), 1-2 капли  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и прибавляют 2-3 капли 1%-ного раствора реактива Ильинского. При осторожном нагревании наблюдают выделение пурпурно-красного осадка.

Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге: на бумагу наносят каплю раствора соли Co (II) и каплю 1%-ного раствора 1-нитрозо-2-нафтола в уксусной кислоте. На бумаге образуется красно-коричневое пятно.

■ *Фармакопейная реакция с нитрозо-R-солью*

Нитрозо-R-соль (1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота) в кислой среде при нагревании окисляет ионы Co (II) в Co (III) и образует с ними внутримолекулярное комплексное соединение красного цвета.



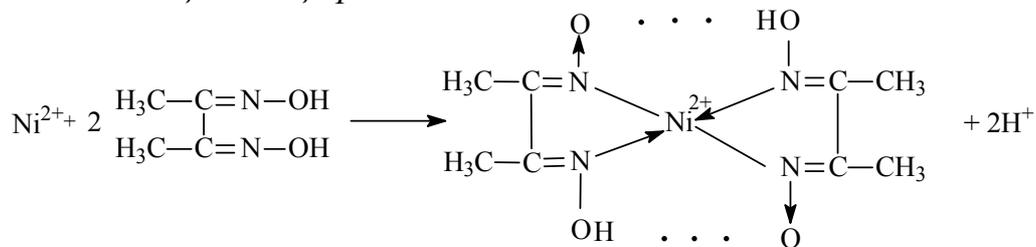
Реакция высокочувствительна: предел обнаружения – 0,05 мкг.

*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли Co (II) и 3-4 капли раствора HCl (2 моль/л), содержимое нагревают до кипения, прибавляют 3-4 капли свежеприготовленного раствора нитрозо-R-соли в 50%-ной уксусной кислоте и снова нагревают. Раствор окрашивается в красный цвет. Из более концентрированных растворов выпадает красный осадок.

**Аналитические реакции Ni<sup>2+</sup>-ионов**

Аквокомплексы никеля (II) [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> окрашены в зеленый цвет, поэтому водные растворы солей никеля (II) имеют зеленую окраску.

■ *Диметилглиоксим (реактив Чугаева)* образует с ионом Ni<sup>2+</sup> в аммиачной среде ало-красный осадок внутримолекулярной соли никель диметилглиоксимата. *Реакция специфическая.*



Осадок растворяется в сильных кислотах и щелочах, нерастворим в растворе аммиака.

Предел обнаружения равен 0,16 мкг, предельное разбавление 3·10<sup>5</sup> мл/г. Реакции мешают ионы Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, образующие с аммиаком окрашенные осадки гидроксидов, и ионы Fe<sup>2+</sup>, образующие с реактивом Чугаева растворимый окрашенный комплекс.

*Методика.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли Ni (II), прибавляют 3-4 капли раствора NH<sub>3</sub>(конц.) и 1 каплю спиртового раствора реактива Чугаева. Выпадает ало-красный осадок комплексного соединения.

Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге и использовать в качестве дробной реакции. Для этого на фильтровальную бумагу наносят каплю раствора соли Ni (II), затем каплю спиртового раствора

диметилглиоксима. Бумагу держат над склянкой с концентрированным раствором аммиака (в парах  $\text{NH}_3$ ) до появления розово-красного пятна.

### 2.9.3. Анализ смеси катионов шестой аналитической группы (схема 7)

#### 1. Предварительные испытания

а) Внешний вид раствора (цвет, запах, наличие осадка).

Следует помнить, что водные растворы солей  $\text{Cu}^{2+}$  имеют голубой цвет,  $\text{Ni}^{2+}$  – зеленый,  $\text{Co}^{2+}$  – розовый,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$  – бесцветны. При совместном присутствии ионов их окраска может маскироваться.

б) Определение pH раствора. Проверка растворимости осадка (при его наличии) в кислотах.

в) Проба с групповым реагентом – 25% -ным раствором аммиака.

В избытке раствора аммиака образуются растворимые аммиакаты:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  – ярко-синего цвета,  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  – бесцветные,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  – красно-синего,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  – желто-бурого цвета.

#### 2. Дробный анализ

Проводится реакциями обнаружения катионов при соблюдении соответствующих условий. Открывают:

$\text{Hg}^{2+}$ -ионы с металлической Cu (монета, стружка);

$\text{Co}^{2+}$ -ионы с  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (в ацетоне) и с реактивом Ильинского;

$\text{Ni}^{2+}$ -ионы с диметилглиоксимом (реактивом Чугаева);

$\text{Cu}^{2+}$ -ионы с раствором  $\text{NH}_3(\text{конц.})$  в избытке.

#### Систематический анализ

3. Исследуемую смесь катионов подкисляют раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 моль/л), прибавляют немного сухой соли  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и кипятят содержимое в конической пробирке в течение 2-3 минут. Осадок и раствор после охлаждения разделяют на центрифуге.

Осадок 3:  $\text{CuS}$  ( $\text{Cu}_2\text{S}+\text{S}$ ) и  $\text{HgS}$

Раствор 3: ионы  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$

#### 4. Анализ осадка 3

Осадок 3 обрабатывают раствором  $\text{HNO}_3$  при нагревании. Часть осадка растворяется. Смесь центрифугируют.

Осадок 4:  $\text{HgS}$ ,  $\text{S}^0$

Раствор 4: ионы  $\text{Cu}^{2+}$  открывают с аммиаком в избытке или с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

#### 5. Анализ осадка 4

Осадок 4 обрабатывают смесью  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  при нагревании и отделяют от раствора после охлаждения центрифугированием.

Осадок 5:  $\text{S}^0$  (не исследуют)

Раствор 5: ионы  $\text{Hg}^{2+}$  открывают с  $\text{KI}$  или с медью (монета, стружка)

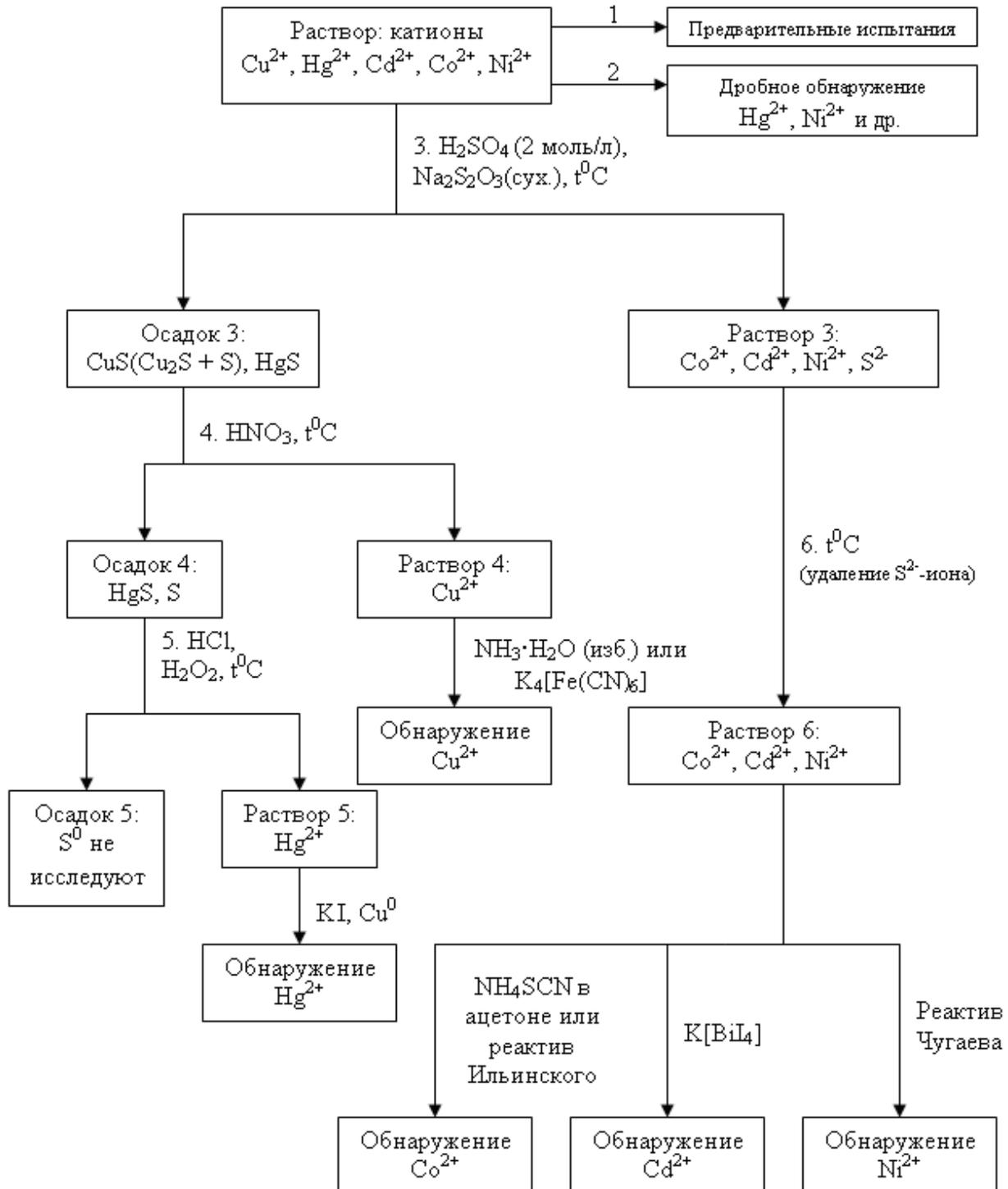
#### 6. Анализ раствора 3

Из раствора удаляют  $\text{S}^{2-}$ -ионы кипячением. Полноту удаления проверяют с помощью фильтровальной бумаги, пропитанной солями  $\text{Pb}$  (II). При неполном удалении  $\text{S}^{2-}$ -ионы образуют с ионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  черные осадки  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$ . По-

лучают раствор 6, в котором открывают: ионы  $\text{Co}^{2+}$  – с реактивом Ильинского или с  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в ацетоне; ионы  $\text{Ni}^{2+}$  – с реактивом Чугаева; ионы  $\text{Cd}^{2+}$  – с  $\text{K}[\text{BiI}_4]$ .

Схема 7

## Анализ смеси катионов VI группы



#### 2.9.4. Контрольные вопросы

1. Какой групповой реагент используется для отделения катионов VI группы от катионов других аналитических групп?
2. Что происходит при действии избытка группового реагента?
3. Какие реакции используются для обнаружения катионов VI группы?
4. Какие реакции обнаружения являются фармакопейными?
5. Какой ион может мешать обнаружению ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ? Как устранить его мешающее действие?
6. Какие ионы VI группы можно обнаруживать на хроматографической бумаге и капельным методом на фильтровальной бумаге?
7. Какие соединения с катионами VI группы используются в медицине и фармации?

### 2.10. Анализ смеси катионов IV – VI аналитических групп (схема 8)

#### 1. Предварительные испытания

Обращают внимание на внешний вид раствора смеси катионов (цвет, наличие осадка). В бесцветном растворе отсутствуют катионы, имеющие характерную окраску. Наличие объемного белого осадка предполагает присутствие катионов легко гидролизующихся солей (например,  $\text{Sb}^{3+}$ ). Определяют pH раствора.

#### 2. Дробное обнаружение некоторых ионов

В отдельных порциях исследуемого раствора открывают ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  специфическими и фармакопейными реакциями обнаружения.  $\text{Al}^{3+}$ -ионы открывают капельной реакцией с ализарином, учитывая влияние мешающих ионов.

#### 3. Отделение катионов IV группы от катионов V и VI групп

В центрифужную пробирку помещают раствор исследуемой смеси катионов IV – VI групп, прибавляют в избытке раствор  $\text{NaOH}$  (2 моль/л). Смесь нагревают, затем центрифугируют.

*Осадок 3:* гидроксиды и основные соли катионов V и VI групп.

*Раствор 3:* IV группа в виде анионов и гидроксокомплексов (если раствор не окрашен, то в нем отсутствуют  $\text{CrO}_2^-$ -ионы).

Далее определение проводят по схеме анализа катионов IV группы.

#### 4. Отделение катионов V группы от катионов VI группы

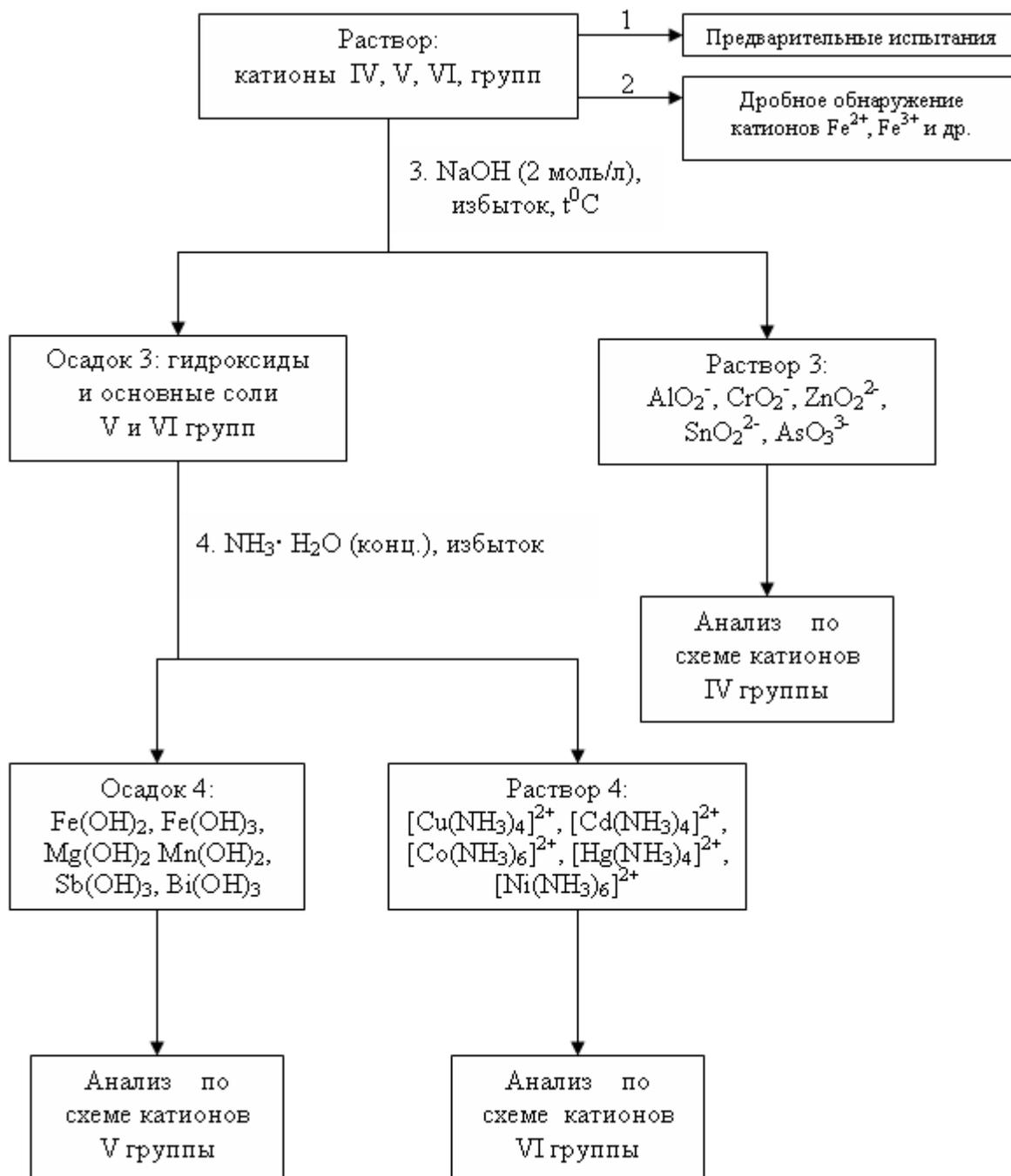
К осадку 3 прибавляют в избытке концентрированный раствор аммиака. Осадок от раствора отделяют центрифугированием.

*Осадок 4:* гидроксиды катионов V группы. Исследование осадка 4 проводят по схеме анализа катионов V группы.

*Раствор 4:* аммиакаты катионов VI группы. Их определение проводят по схеме анализа катионов VI группы.

*Примечание:* при анализе осадка 4 и раствора 4 следует обращать внимание на их окраску, помня о возможной маскировке катионов.

## Анализ смеси катионов IV, V, VI групп



## 2.11. Анализ смеси катионов I – VI аналитических групп (схема 9)

### 1. Предварительные испытания

Обращают внимание на внешний вид исследуемого раствора (цвет, наличие осадка), запах. Определяют рН среды. Если раствор бесцветный и прозрачный, значение рН = 2-4, то можно предположить, что в нем отсутствуют окрашенные и гидролизующиеся катионы:  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ . Несколько окрашенных ионов, присутствующих в растворе, маскируют друг друга.

### 2. Дробный анализ

В отдельных порциях раствора проводят с помощью соответствующих реакций дробное обнаружение катионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и других (см. предыдущие разделы). Кроме того, дробный анализ можно проводить в каждой группе катионов после их разделения групповыми реагентами.

### Систематический анализ

### 3. Отделение II группы катионов

К исследуемому раствору прибавляют раствор хлороводородной кислоты (2 моль/л), проверяют полноту осаждения, затем осадок от раствора отделяют центрифугированием.

*Осадок 3:* хлориды II группы катионов исследуют по схеме анализа II группы (см. схему 2)

*Раствор 3:* катионы I, III, IV, V, VI групп

### 4. Отделение III группы катионов

К раствору 3 прибавляют раствор серной кислоты (2 моль/л) и этиловый спирт (50 % от объема), проверяют полноту осаждения, смесь центрифугируют.

*Осадок 4:* сульфаты III группы и  $\text{PbSO}_4$  исследуют по схеме анализа III группы (см. схему 3)

*Раствор 4:* катионы I, IV, V, VI групп

### 5. Отделение I и IV группы катионов

К раствору 4 прибавляют избыток раствора натрия гидроксида (2 моль/л), смесь центрифугируют.

*Осадок 5:* гидроксиды и основные соли V, VI групп

*Раствор 5:* катионы I группы, анионы и гидроксокомплексы IV группы катионов. Анализ раствора 5 проводят по схемам 1 и 5.

### 6. Растворение осадка 5 и отделение $\text{Sb}^{3+}$ -ионов

К осадку 5 прибавляют раствор азотной кислоты (6 моль/л). В раствор 6 переходят катионы V и VI групп, за исключением катионов  $\text{Sb}^{3+}$ , которые остаются в виде белого осадка 6 метасурьмяной кислоты  $\text{HSbO}_2$ . Этот осадок центрифугируют, растворяют в небольшом количестве концентрированной хлороводородной кислоты и в растворе открывают сурьму (III) реакциями обнаружения.

Следует отметить, что осадок  $\text{HSbO}_2$  может не выпасть, несмотря на то, что дробным методом ионы Sb (III) были обнаружены и исследуемый раствор

содержал обильный осадок, который чаще всего образуется при гидролизе солей сурьмы.

7. *Разделение катионов V и VI групп*

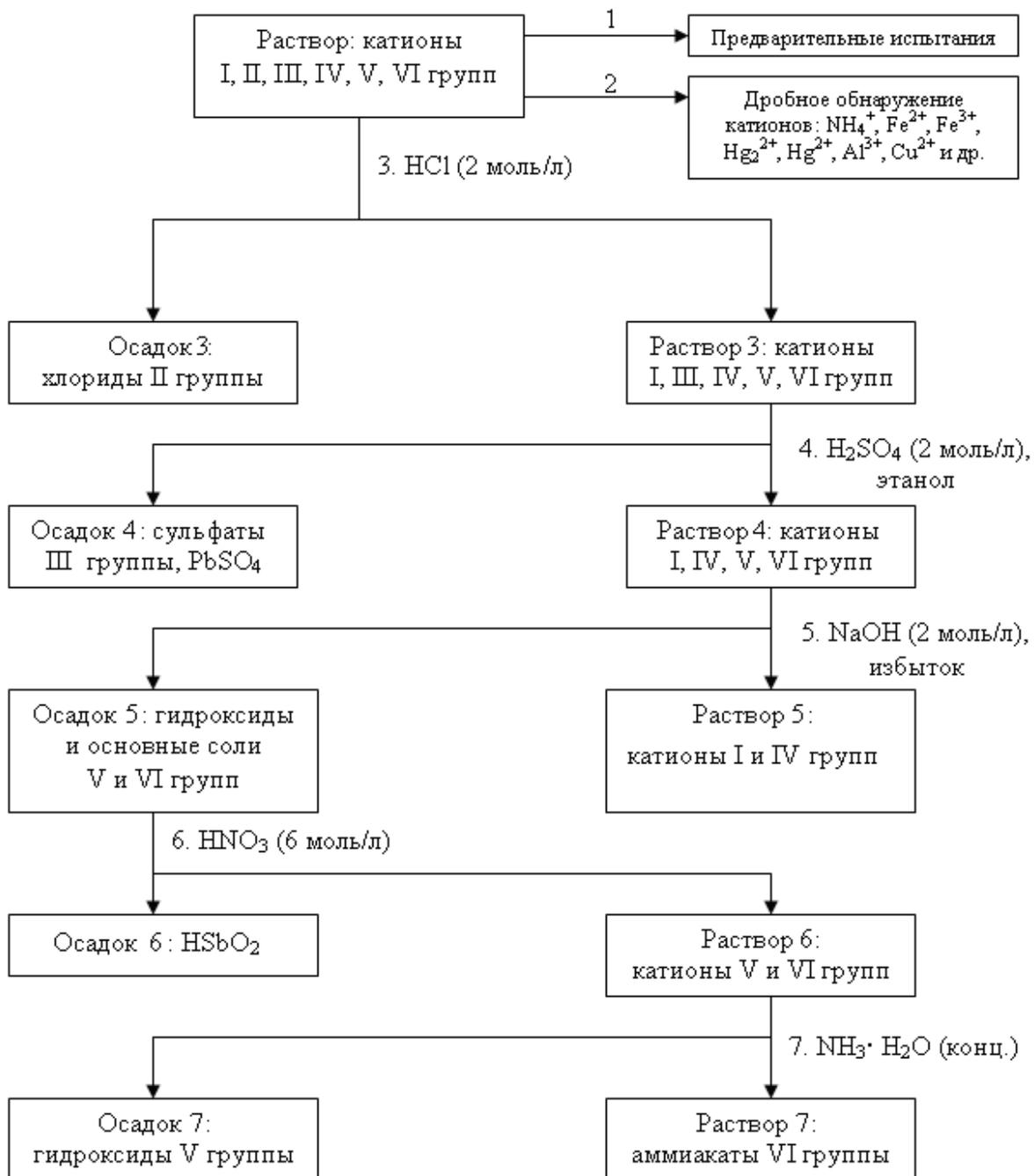
Азотнокислый раствор 6 после отделения осадка  $\text{HSbO}_2$  нейтрализуют раствором соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1 моль/л), затем прибавляют избыток концентрированного раствора аммиака и нагревают до  $40 - 50^\circ\text{C}$ . Смесь центрифугируют.

*Осадок 7:* гидроксиды катионов V группы исследуют по схеме анализа 6.

*Раствор 7:* комплексные аммиакаты VI группы исследуют по схеме анализа 7.

Схема 9

Анализ смеси катионов I – VI аналитических групп



## Глава 3. Аналитические свойства и анализ анионов

### 3.1. Мотивационное введение, значимость темы

Знание свойств анионов используется для решения ряда вопросов теории и практики аналитической химии. Широкое распространение получили различные методы титриметрического количественного анализа, в которых используются те или иные свойства анионов: методы осадительного и комплексиметрического титрования (аргентометрия, тиоцианометрия, меркурометрия, меркуриметрия); методы, основанные на окислительно-восстановительных свойствах анионов (нитритометрия, броматометрия, йодометрия и др.). Перечисленные методы являются фармакопейными и широко используются в фармацевтической химии для анализа различных лекарственных веществ: галогенидов ( $NaCl$ ,  $KI$ ,  $KBr$ ), препаратов серебра (*колларгол*, *протаргол*,  $AgNO_3$ ), *стрептоцида*, *новокаина*, *сульфацила*, *резорцина*, *тимола*, *салициловой кислоты и ее солей*, *анальгина*, *антипирина*, *глюкозы*, *аскорбиновой кислоты* и др.

В фармации анализ анионов используется для установления подлинности и чистоты лекарственных средств по Государственной фармакопее X, XI изданий.

Анализ анионов имеет большое теоретическое и практическое значение при создании новых лекарственных веществ, поскольку функциональные группы, влияющие в определенной мере на лечебные свойства препаратов, содержат те или иные анионы неорганического и органического характера. В то же время некоторые анионы ( $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ) могут присутствовать в лекарственных веществах как примеси, что ухудшает их качество и сокращает срок годности.

Многие лекарственные препараты содержат различные анионы.

*0,9%-ный NaCl* применяют в медицинской практике как физиологический раствор, а *10%-ный* – гипертонический раствор.  $CaCl_2$  в виде микстуры употребляют как кровоостанавливающее и общеукрепляющее средство, состав  $CaCl_2$ +*уротропин* используют при лечении гриппа и ОРВИ.

Препараты, содержащие *Г-ионы*, используют при лечении нарушений функции щитовидной железы, в виде *раствора Люголя* йод и калий йодид применяют для лечения заболеваний горла. *Калий бромид*, *натрий бромид* ( $KBr$ ,  $NaBr$ ) назначают в микстуре как средства успокаивающие и регулирующие деятельность центральной нервной системы. Соль *натрий нитрит*  $NaNO_2$  входит в состав *нитроглицерина*, используемого при лечении сердечно-сосудистых заболеваний. *Серебро нитрат*  $AgNO_3$  (*ляпис*) используют как дезинфицирующее средство и для прижиганий. Из солей серной кислоты в качестве лекарственных препаратов используют  $MgSO_4$  (слабительное и гипотензивное средство),  $Na_2SO_4$  (слабительное и желчегонное средство),  $BaSO_4$  (рентгеноконтрастное вещество), *кальций сульфат*  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$  – жжёный гипс (для наложения повязок). Соль *натрий тиосульфат*  $Na_2S_2O_3$  применяют при лечении полиартритов, а также как антидот при отравлениях.  $Na_2SO_3$  используют как стабилизатор легко окисляющихся веществ,  $CaCO_3$ ,  $NaHCO_3$  назначают для лечения заболе-

ваний желудка. В состав цитостатиков (противоопухолевые препараты) входят анионы  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ . Эти анионы интересны еще и тем, что фосфорнокислые соли алкалоидов, в частности, *кодеин*, входят в состав *кокарбоксилазы* (сердечно-сосудистое средство), которая является дифосфорным эфиром *витамина B<sub>1</sub>*. *Гормональные препараты* стероидного строения содержат  $CH_3COO^-$ -ионы, например, кортизон-ацетат, гидрокортизон-ацетат и др.  $AsO_4^{3-}$  и  $AsO_3^{3-}$ -ионы входят в состав препаратов, стимулирующих кроветворение.

Многие органические анионы входят в состав лекарственных препаратов. *Бензойная кислота* и *натрий бензоат* – активные антисептики, *натрий цитрат* применяют для консервирования крови, *натрий салицилат* оказывает анальгезирующее, жаропонижающее и противовоспалительное действие; его используют при остром ревматизме, ревматическом эндокардите и миокардите. Ацетилсалициловая кислота (*аспирин*) является жаропонижающим, противоревматическим и антисептическим средством.

Таким образом, в практике провизора необходимо знать свойства анионов, уметь проводить качественный и количественный анализ лекарственных средств, содержащих анионы.

Методы редоксиметрии, основанные на окислительно-восстановительных свойствах анионов, используются: в биохимии – для изучения свойств белков, ферментов, гормонов и других биологически активных веществ, а также при изучении направления и скорости биохимических процессов; в нормальной и патологической физиологии – для исследования крови при изучении кислотно-щелочного равновесия; в клинических дисциплинах – для анализа крови, желудочного содержимого, мочи, спинномозговой жидкости, экссудатов и т.д. Свойства анионов используются в фармацевтической, токсикологической, органической, физической, коллоидной химии, в фармацевтической технологии, в курсе фармакогнозии.

## 3.2. Аналитическая классификация анионов

Положение элементов в периодической системе элементов Д.И. Менделеева, их строение, физико-химические свойства лежат в основе различных вариантов аналитических классификаций катионов и анионов.

Анионы, в основном, образованы p-элементами: В, С, N, P, S, F, Cl, Br, I, As и др. и некоторыми d-элементами: Cr, Mn и др.

Многие из этих элементов имеют переменную степень окисления, поэтому образуют различные кислоты и их соли, анионы которых изучаются в качественном анализе, например:  $HClO_4$ ,  $HCl$ ,  $HBrO_3$ ,  $H_2SO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$  и др.

### 3.2.1. Классификация анионов по отношению к действию групповых реагентов

Классификация основана на растворимости солей бария и серебра соответствующих кислот. По этой классификации все анионы делят на три группы.

### *I аналитическая группа анионов*

В эту группу входят анионы, образующие нерастворимые в воде соли бария:  $\text{SO}_4^{2-}$  - (сульфат),  $\text{SO}_3^{2-}$  - (сульфит),  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  - (тиосульфат),  $\text{CO}_3^{2-}$  - (карбонат),  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  - (оксалат),  $\text{HPO}_4^{2-}$  - (водородфосфат),  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  - (диводородфосфат),  $\text{PO}_4^{3-}$  - (фосфат),  $\text{BO}_2^-$  - (метаборат),  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$  - (тетраборат),  $\text{F}^-$  - (фторид),  $\text{AsO}_3^{3-}$  - (арсенит),  $\text{AsO}_4^{3-}$  - (арсенат),  $\text{CrO}_4^{2-}$  - (хромат),  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  - (дихромат),  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$  - (тарtrat),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$  - (цитрат)-ионы.  $\text{CrO}_4^{2-}$ -ион имеет желтую окраску раствора,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  – оранжевую, остальные ионы бесцветны.

Групповым реагентом первой группы анионов является раствор  $\text{BaCl}_2$ , осаждение проводится в нейтральной или слабощелочной среде, т.к. все соли (кроме  $\text{BaSO}_4$ ) растворимы в минеральных кислотах. Фосфат, карбонат, метаборат бария растворимы в уксусной кислоте. Для большей полноты осаждения используют смесь растворов  $\text{BaCl}_2 + \text{CaCl}_2$ .

### *II аналитическая группа анионов*

К ней относятся анионы, образующие нерастворимые в воде и в разбавленной азотной кислоте соли серебра:  $\text{Cl}^-$  - (хлорид),  $\text{Br}^-$  - (бромид),  $\text{I}^-$  - (йодид),  $\text{S}^{2-}$  - (сульфид),  $\text{SCN}^-$  - (тиоцианат),  $\text{CN}^-$  - (цианид),  $\text{BrO}_3^-$  - (бромат),  $\text{IO}_3^-$  - (йодат),  $\text{ClO}^-$  - (гипохлорит),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$  - (бензоат)-ионы.

Перечисленные анионы II группы бесцветны, но некоторые из них образуют окрашенные соединения с катионами p- и d-элементов, например:  $\text{Ag}_2\text{S}$  – черный осадок,  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$  – раствор красного цвета.

Групповым реагентом II группы анионов является раствор  $\text{AgNO}_3$ , осаждение проводится в присутствии разбавленной (2 моль/л) азотной кислоты. Бромат-ионы ( $\text{BrO}_3^-$ ) осаждаются из концентрированных растворов солей, осадок  $\text{AgBrO}_3$  (бледно-желтоватого цвета) растворим в разбавленных растворах  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в растворах аммиака, натрий тиосульфата. Осадок  $\text{Ag}_2\text{S}$  растворяется в  $\text{HNO}_3$  (2 моль/л) при нагревании;  $\text{AgCl}$  – в растворах  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  за счет образования растворимых аммиачных комплексов. Осадки  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$  растворимы в  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KCN}$  с образованием тиосульфатных и цианидных комплексов.

*Следует отметить и помнить, что:*

а) соли бария анионов II группы растворимы в воде, поэтому анионы этой группы не осаждаются групповым реагентом  $\text{BaCl}_2$ ;

б) анионы I группы дают осадки с  $\text{AgNO}_3$ , но, в отличие от анионов II группы, они растворимы в разбавленной (2 моль/л)  $\text{HNO}_3$ , поэтому не осаждаются солью серебра в её присутствии. Осадок  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  заметно растворим в воде.

### *III аналитическая группа анионов*

В неё входят анионы, соли бария и серебра которых растворимы в воде:  $\text{NO}_2^-$  (нитрит),  $\text{NO}_3^-$  (нитрат),  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (ацетат),  $\text{ClO}_3^-$  (хлорат),  $\text{MnO}_4^-$  (пер-

манганат),  $\text{HOС}_6\text{H}_4\text{COO}^-$  (салицилат). Все анионы бесцветны, за исключением  $\text{MnO}_4^-$ -иона, имеющего малиново-фиолетовую окраску.

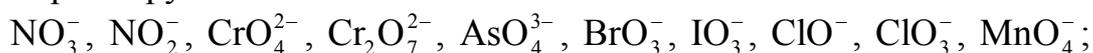
Группового реагента третья группа анионов не имеет, т.к. все соли этих ионов растворимы в воде.

*Примечание:* анионы хрома, мышьяка, марганца изучаются в гл. 2 (см. 2.7.2 и 2.8.2).

### 3.2.2. Классификация анионов по окислительно-восстановительным свойствам

По окислительно-восстановительным свойствам анионы делятся на 3 группы:

первая группа – анионы-окислители:

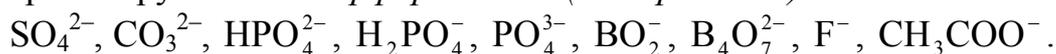


вторая группа – анионы-восстановители:



из них  $\text{S}^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  – анионы сильные восстановители;

третья группа – индифферентные (нейтральные) анионы:

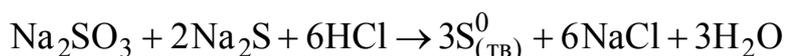


Эти анионы не проявляют окислительно-восстановительных свойств.

*Примечание:*

а)  $\text{NO}_2^-$ -ион проявляет окислительные и восстановительные свойства, т.е. является *Redox-амфотерным*;

б)  $\text{SO}_3^{2-}$ -ион проявляет окислительные свойства только в присутствии сильного восстановителя:



Возможность и направление протекания окислительно-восстановительных реакций (ОВР) оценивается прежде всего по значениям стандартных потенциалов  $E^0$  R-пар: окислители из R-пар с большими значениями  $E^0$  окисляют любые восстановители из R-пар с меньшими значениями  $E^0$  и наоборот: восстановители из R-пар с меньшими значениями  $E^0$  восстанавливают окислители из R-пар с большими значениями  $E^0$ .

В соответствии с этим правилом проводится проба на присутствие в растворе анионов окислителей и восстановителей действием KI и  $\text{KMnO}_4$  в сернокислых растворах. Проба на анионы сильные восстановители проводится раствором  $\text{I}_2$ .

Калий йодид восстанавливает все анионы-окислители из R-пар с  $E^0 > 0,54$  В ( $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 = +0,54$  В), а калий перманганат окисляет все анионы-

восстановители из R-пар с  $E^0 < 1,51$  В ( $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,51$  В). Йод (довольно

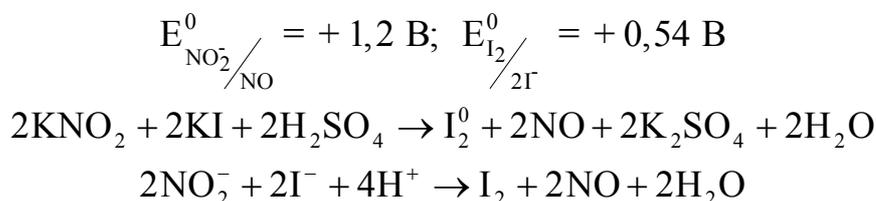
слабый окислитель) окисляет анионы – сильные восстановители из редокс-пар с  $E^0 < 0,54 \text{ В}$ .

### ***Проба на анионы-окислители***

К части исследуемого раствора прибавляют растворы KI и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 моль/л). В результате протекания ОВР выделяется свободный  $\text{I}_2$ , окрашивающий раствор в бурый цвет, что является внешним эффектом реакции. Если к реакционной смеси добавить эфир или хлороформ, то при встряхивании происходит экстракция  $\text{I}_2$ , окрашивающего слой органического растворителя в фиолетовый цвет (в зависимости от концентрации реагентов цвет раствора может быть менее интенсивным).

Выделение  $\text{I}_2$  можно обнаружить по посинению раствора крахмала.

*Например:*

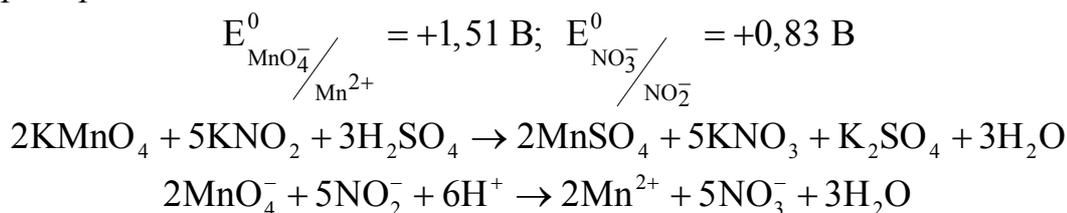


*Примечание:* в слабокислой среде нитрат-ион  $\text{NO}_3^-$  реагирует с калий йодидом при нагревании.

### ***Проба на анионы-восстановители***

К части исследуемого раствора прибавляют разбавленные растворы  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 моль/л). В результате происходит обесцвечивание малиново-фиолетовой (или розовой) окраски раствора  $\text{KMnO}_4$ .

*Например:*

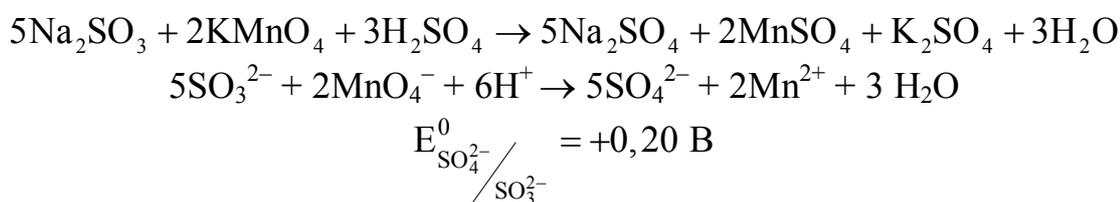


*Примечания:*

а) оксалат-ион  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  заметно обесцвечивает  $\text{KMnO}_4$  только при нагревании;

б) хлорид-ион  $\text{Cl}^-$  в обычных условиях реагирует с  $\text{KMnO}_4$  медленно;

в)  $\text{SO}_3^{2-}$ -ион окисляется до  $\text{SO}_4^{2-}$  иона:

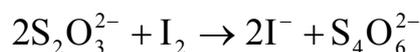
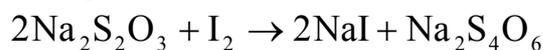


**Проба на анионы – сильные восстановители:**  $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ .

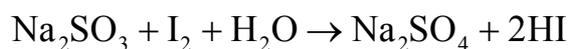
К части исследуемого раствора прибавляют раствор йода, который в присутствии данных ионов обесцвечивается.

Например:

$$E_{S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-}}^0 = +0,22 \text{ В}, \quad E_{I_2/2I^-}^0 = +0,54 \text{ В}$$



$$E_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}}^0 = +0,20 \text{ В}$$



### 3.2.3. Классификация анионов по свойствам неустойчивых кислот

К этой группе анионов относятся ионы:  $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $CH_3COO^-$ . Проба на их присутствие проводится действием разбавленных растворов хлороводородной или серной кислот. По выделению газообразных продуктов реакции делают вывод о присутствии соответствующих анионов в растворе.

Таблица 9. Свойства анионов неустойчивых кислот

анион	уравнение реакции	внешний эффект
$S^{2-}$	$S^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S_{(г)}$	запах тухлых яиц
$SO_3^{2-}$	$SO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow SO_{2(г)} + H_2O$	запах жженой серы
$S_2O_3^{2-}$	$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow SO_{2(г)} + S^0_{(тв)} + H_2O$	запах жженой серы, желтый осадок
$CO_3^{2-}$	$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_{2(г)} + H_2O$	пузырьки газа в растворе
$NO_2^-$	$2NO_2^- + 2H^+ \rightarrow 2HNO_2$ $2HNO_2 \rightarrow NO_{2(г)} + NO_{(г)} + H_2O$	бурые пары газа с резким запахом
$CH_3COO^-$	$CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH$	запах уксуса

Действие групповых реагентов приведено в таблице 10.

Таблица 10. Действие групповых реагентов на изучаемые анионы

анионы реагенты	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{S}_2\text{C}_3^{2-}$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{HPO}_4^{2-}$ $\text{PO}_4^{3-}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	$\text{BrO}_3^-$	$\text{SCN}^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$
$\text{BaCl}_2$	Бел. ос.	Бел. ос.	Бел. ос.	Бел. ос.	Бел. ос.	Бел. ос.	—	—	—	—	—	—	—	—
* $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$	—	—	—	—	—	—	Бел. ос.	Св. жел. ос.	Желт. ос.	Бел. ос.	Бел. ос.	—	—	—
$\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$\text{I}_2$	—	$\text{I}_2$	$\text{I}_2$ ( $t^\circ\text{C}$ )	—
$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	—	Обесц.	Обесц.	—	—	Обесц. ( $t^\circ\text{C}$ )	**Обесц. ( $t^\circ\text{C}$ )	Обесц. и выд. $\text{Br}_2$	Обесц. и выд. $\text{I}_2$	—	Обесц.	Обесц.	—	—
$\text{I}_2$	—	Обесц.	Обесц.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{HCl}$ (2 моль/л)	—	$\text{SO}_{2(\text{г})}$	$\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{S}_{(\text{тв})}$	$\text{CO}_{2(\text{г})}$	—	—	—	—	—	—	—	$\text{NO}_{2(\text{г})}$	—	$\text{CH}_3\text{COOH}$ запах

Примечания: \* анионы I группы образуют белые осадки с  $\text{AgNO}_3$ , растворимые в  $\text{HNO}_3$ , поэтому не осаждаются солью серебра в азотнокислой среде.

\*\* реакцию проводят под тягой с раствором  $\text{KMnO}_4$  (конц.) в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.)

### 3.3. Задания для подготовки к занятиям по свойствам анионов

- Дайте общую характеристику элементов, образующих анионы I, II, III аналитических групп: положение элементов в периодической системе элементов Д.И. Менделеева, основные физические и химические свойства.
- Изучите классификацию анионов по отношению к действию групповых реагентов, по окислительно-восстановительным свойствам и по свойствам анионов неустойчивых кислот.
- Напишите уравнения реакций анионов I аналитической группы:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_2^-$ ,  $\text{V}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  с групповым реагентом  $\text{BaCl}_2$ . Изучите условия осаждения, растворимость осадков в минеральных и уксусной кислотах. Напишите уравнения реакций растворения осадков.
- Напишите уравнения реакций анионов II аналитической группы:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$  с групповым реагентом  $\text{AgNO}_3$ . Реакции  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ -ионов с  $\text{AgNO}_3$  являются фармакопейными. Изучите растворимость осадков в кислотах. Напишите уравнения реакций.
- Составьте таблицу растворимости осадков анионов I и II групп.
- Напишите уравнения реакций анионов-окислителей:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$  с  $\text{KI}$  в среде  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- Напишите уравнения реакций анионов-восстановителей:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  с  $\text{KMnO}_4$  в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Напишите уравнения реакций анионов – сильных восстановителей:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  с  $\text{I}_2$ .
- Напишите уравнения реакций обнаружения анионов I, II, III аналитических групп с реагентами, указанными в таблицах 11 – 13. Изучите условия их выполнения, укажите аналитические эффекты и свойства продуктов реакций.

Таблица 11. Реакции первой аналитической группы анионов

Анион	Реагент	Аналитический эффект
$\text{SO}_4^{2-}$	Соли бария <i>Реакция фармакопейная</i>	Белый кристаллический осадок $\text{BaSO}_4$ , нерастворимый в кислотах и щелочах
	Соли свинца	Белый кристаллический осадок $\text{PbSO}_4$
$\text{SO}_3^{2-}$	Минеральные кислоты <i>Реакция фармакопейная</i>	Выделение $\text{SO}_{2(\text{г})}$
	Натрий нитропруссид $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	Комплексное соединение $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOSO}_3]$ розово-красного цвета
	Окислители: $\text{I}_2$ , $\text{KMnO}_4$ в среде $\text{H}_2\text{SO}_4$	Обесцвечивание растворов
	Водород пероксид $\text{H}_2\text{O}_2$	Окисление до $\text{SO}_4^{2-}$
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Минеральные кислоты <i>Реакция фармакопейная</i>	Выделение $\text{SO}_{2(\text{г})}$ и $\text{S}_{(\text{тв})}^0$
	Соли серебра (I) и меди (II)	Гидролиз тиосульфатов с образованием черных осадков $\text{Ag}_2\text{S}$ , $\text{CuS}$
	Окислители: $\text{I}_2$ , $\text{KMnO}_4$ в среде $\text{H}_2\text{SO}_4$	Обесцвечивание растворов
	Водород пероксид $\text{H}_2\text{O}_2$	Окисление до $\text{SO}_4^{2-}$
$\text{CO}_3^{2-}$	Минеральные кислоты <i>Реакция фармакопейная</i>	Выделение $\text{CO}_{2(\text{г})}$
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Соли кальция <i>Реакция фармакопейная</i>	Белый кристаллический осадок $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , нерастворимый в $\text{CH}_3\text{COOH}$
	$\text{KMnO}_4$ в среде $\text{H}_2\text{SO}_4$	Обесцвечивание раствора
$\text{HPO}_4^{2-}$ $\text{PO}_4^{3-}$	Магнезиальная смесь ( $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) <i>Реакция фармакопейная</i>	Белый мелкокристаллический осадок $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$
	Молибденовая жидкость ( $\text{NH}_4$ ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> в $\text{HNO}_3$ (конц.) <i>Реакция фармакопейная</i>	Желтый кристаллический осадок аммоний фосфомолибдата $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$
$\text{BO}_2^-$ $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ <i>Реакция фармакопейная</i>	Образование этилового эфира борной кислоты $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{B}$ , окрашивающего пламя в зеленый цвет

Таблица 12. Реакции второй аналитической группы анионов

Анион	Реагент	Аналитический эффект
$S^{2-}$	Минеральные кислоты	Выделение $H_2S_{(г)}$
	Соли кадмия	Желтый осадок $CdS$
	Натрий нитропруссид $Na_2[Fe(CN)_5NO]$	Комплексное соединение $Na_4[Fe(CN)_5NOS]$ красно-фиолетового цвета
$Cl^-$	$AgCl \xrightarrow{NH_3} \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl \xrightarrow{HNO_3} \rightarrow AgCl_{(тв)}$ <i>Реакция фармакопейная</i>	Белый творожистый осадок $AgCl$
$Br^-$	$AgNO_3$ в среде $HNO_3$ <i>Реакция фармакопейная</i>	Светло-желтый осадок $AgBr$
	Окислители: $KMnO_4$ , хлорная вода ( $Cl_2$ ) и др. <i>Реакции фармакопейные</i>	Окисление $Br^-$ -ионов до $Br_2$
$I^-$	$AgNO_3$ в среде $HNO_3$ <i>Реакция фармакопейная</i>	Желтый осадок $AgI$
	Окислители: $NaNO_2$ , $FeCl_3$ <i>Реакции фармакопейные</i>	Окисление $I^-$ -ионов до $I_2$
	Окислители: $KMnO_4$ , хлорная вода ( $Cl_2$ ) и др.	
$BrO_3^-$	$Br^-$ и $I^-$ -ионы в кислой среде	Выделение свободных $Br_2$ и $I_2$
	$MnSO_4$ в среде $H_2SO_{4(конц.)}$	Окисление до промежуточного соединения $MnBr_4$ красного цвета с его дальнейшим гидролизом и образованием бурого осадка $MnO_2$
$SCN^-$	$FeCl_3$ в кислой среде	Образование тиоцианатных комплексов красного цвета с различным содержанием лигандов $SCN^-$ (к.ч.=1,2...6)

Таблица 13. Реакции третьей аналитической группы анионов

Анион	Реагент	Аналитический эффект
$\text{NO}_2^-$	Минеральные кислоты <i>Реакция фармакопейная</i>	Выделение газообразных оксидов азота: NO и NO <sub>2</sub> желто-бурого цвета
	Реактив Грисса (смесь сульфаниловой кислоты с 1-нафтиламином)	Образование азокрасителя красного цвета
	Антипирин в слабокислой среде H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <i>Реакция фармакопейная</i>	Образование нитрозоантипирина изумрудно-зеленого цвета
	Дифениламин в среде H <sub>2</sub> SO <sub>4(конц.)</sub> <i>Реакция фармакопейная</i>	Окисление реагента до дифенохинондиимина (раствор синего цвета)
	KI в среде H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Выделение свободного I <sub>2</sub>
	Соли аммония при нагревании	Реакция разложения и удаления NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -ионов в виде свободного азота
$\text{NO}_3^-$	FeSO <sub>4</sub> в среде H <sub>2</sub> SO <sub>4(конц.)</sub>	Образование соединения состава [FeNO]SO <sub>4</sub> бурого цвета («бурое кольцо»)
	Металлическая медь Cu <sup>0</sup> в среде H <sub>2</sub> SO <sub>4(конц.)</sub> <i>Реакция фармакопейная</i>	Выделение оксидов азота: NO и NO <sub>2</sub> (газ желто-бурого цвета)
	Металлические Al <sup>0</sup> или Zn <sup>0</sup>	Восстановление до NH <sub>3</sub>
	Антипирин в сильнокислой среде (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Образование нитроантипирина ярко-красного цвета
	Дифениламин в среде H <sub>2</sub> SO <sub>4(конц.)</sub> <i>Реакция фармакопейная</i>	Окисление реагента до дифенохинондиимина (раствор синего цвета)
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	FeCl <sub>3</sub> <i>Реакция фармакопейная</i>	Образование растворимого темно-красного (цвета крепкого чая) ацетата или оксиацетата железа (III)
	CH <sub>3</sub> COONa <sub>(насыщ.)</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH в среде H <sub>2</sub> SO <sub>4(конц.)</sub> <i>Реакция фармакопейная</i>	Образование уксусноэтилового эфира с характерным приятным запахом
	Минеральные кислоты	Выделение уксусной кислоты с характерным запахом

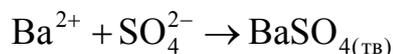
### 3.4. Содержание лабораторной работы

- Выполните реакции анионов I аналитической группы с групповым реагентом  $BaCl_2$ . Изучите условия осаждения и растворимость осадков в минеральных и уксусной кислотах. Составьте таблицу растворимости солей.
- Выполните реакции анионов II аналитической группы с групповым реагентом  $AgNO_3$ . Изучите условия осаждения и растворимость осадков в минеральных и уксусной кислотах, в водном растворе аммиака, в растворе натрий тиосульфата. Составьте таблицу растворимости солей.
- Выполните реакции анионов-окислителей и анионов-восстановителей с групповыми реагентами.
- Выполните реакции обнаружения анионов I, II, III аналитических групп. Изучите условия их проведения.
- Изучите дробный и систематический методы анализа анионов. Выполните учебные и контрольные задачи по анализу смесей анионов. Напишите отчеты.

3.4.1. Реакции анионов I аналитической группы:  $SO_4^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $VO_2^-$ ,  $B_4O_7^{2-}$ ,  $F^-$  с групповым реагентом  $BaCl_2$ .

Осаждение проводится в нейтральной или слабощелочной среде (pH = 7-8). Для проведения реакции с фосфат-ионами, в основном, используют растворы  $Na_2HPO_4$  и  $Na_3PO_4$ .

■  $SO_4^{2-}$ -ионы образуют с катионами  $Ba^{2+}$  белый мелкокристаллический осадок барий сульфата  $BaSO_4$ . Реакция фармакопейная.

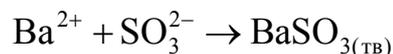


Осадок не растворяется в минеральных кислотах, за исключением концентрированной  $H_2SO_4$ , в которой он частично растворим с образованием  $Ba(HSO_4)_2$ .

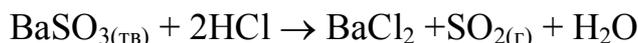


*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора  $Na_2SO_4$  (или другого растворимого сульфата), проверяют pH раствора и прибавляют 3-4 капли раствора  $BaCl_2$ . Выпадает белый осадок  $BaSO_4$ .

■  $SO_3^{2-}$ -ионы образуют с ионами  $Ba^{2+}$  белый кристаллический осадок барий сульфита  $BaSO_3$ . Реакция фармакопейная.



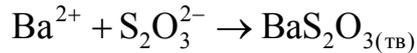
Осадок растворяется в разбавленных  $HCl$  и  $HNO_3$  с выделением газообразного диоксида серы  $SO_2$ :



Сульфит-ионы образуют аналогичный осадок со стронций хлоридом  $SrCl_2$ , это свойство используется при разделении ионов  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  в ходе анализа.

*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора  $Na_2SO_3$  и 3-4 капли раствора  $BaCl_2$ . Выпадает белый осадок  $BaSO_3$ .

■  $S_2O_3^{2-}$ -ионы образуют с катионами  $Ba^{2+}$  белый мелкокристаллический осадок барий тиосульфата  $BaS_2O_3$ :

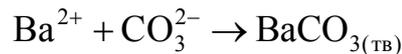


Осадок разлагается в кислотах с выделением  $SO_2$  (г) и твердой серы  $S^0$ :



*Методика.* К 3-4 каплям раствора натрий тиосульфата  $Na_2S_2O_3$  прибавляют 3-4 капли раствора  $BaCl_2$ . Выпадает белый осадок  $BaS_2O_3$ .

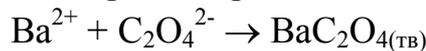
■  $CO_3^{2-}$ -ионы образуют с катионами  $Ba^{2+}$  белый мелкокристаллический осадок барий карбоната  $BaCO_3$ :



Осадок растворяется в  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $CH_3COOH$ .

*Методика.* К 3-4 каплям раствора  $Na_2CO_3$  (или  $K_2CO_3$ ) прибавляют 3-4 капли раствора  $BaCl_2$ . Выпадает белый осадок  $BaCO_3$ .

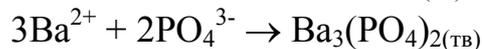
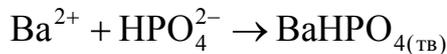
■  $C_2O_4^{2-}$ -ионы осаждаются барий хлоридом в виде белого осадка  $BaC_2O_4$ :



Осадок растворяется в минеральных кислотах, а при кипячении – в уксусной.

*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора  $(NH_4)_2C_2O_4$  и прибавляют 3-4 капли раствора  $BaCl_2$ . Выпадает белый осадок  $BaC_2O_4$ .

■  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ -ионы образуют с  $BaCl_2$  белые осадки  $BaHPO_4$  и  $Ba_3(PO_4)_2$ :



Осадки растворимы в  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $CH_3COOH$ .

*Методика.* К 3-4 каплям растворов  $Na_2HPO_4$  и  $Na_3PO_4$  прибавляют 3 – 4 капли раствора  $BaCl_2$ . Выпадают белые осадки  $BaHPO_4$  и  $Ba_3(PO_4)_2$ .

■  $BO_2^-$ -,  $B_4O_7^{2-}$ -метаборат и тетраборат ионы (борат-ионы) образуют с катионами  $Ba^{2+}$  белый кристаллический осадок барий метабората  $Ba(BO_2)_2$ :



Осадок растворяется в  $HNO_3$  и  $CH_3COOH$ .

*Методика.* К 3-4 каплям раствора  $Na_2B_4O_7$  прибавляют по каплям раствор  $BaCl_2$  до прекращения образования белого осадка  $Ba(BO_2)_2$ .

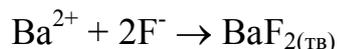
$BO_2^-$  – анион не существующей в растворах метаборной кислоты  $HBO_2$ , но в свободном состоянии кислота существует в виде трех кристаллических модификаций. В водных растворах тетра-, орто- и метаборная кислоты находятся в равновесии:



Ортоборная кислота не образует соли с катионами металлов, но дает со спиртами сложные эфиры  $(C_2H_5O)_3B$ ,  $(CH_3O)_3B$ . Метаборная и тетраборная кислоты образуют соли – метабораты и тетрабораты, из них растворимы в воде бораты аммония и щелочных металлов.

В качественном и количественном анализах чаще всего используется натрий тетраборат – бора  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ .

■  $F^-$ -ионы образуют с катионами  $Ba^{2+}$  белый студенистый осадок барий фторида  $BaF_2$ :



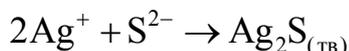
Осадок растворяется при нагревании в  $HCl$ ,  $HNO_3$  и в присутствии катионов аммония  $NH_4^+$ .

*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора  $NaF$ , прибавляют по каплям раствор  $BaCl_2$  до образования белого объемистого осадка  $BaF_2$ .

3.4.2. Реакции анионов II аналитической группы:  $S^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SCN^-$ ,  $BrO_3^-$  с групповым реагентом  $AgNO_3$

Осаждение проводится в присутствии азотной кислоты  $HNO_3$  (2 моль/л), в которой осадки нерастворимы.

■  $S^{2-}$ -ионы с катионами  $Ag^+$  дают черный осадок серебро (I) сульфида  $Ag_2S$ :

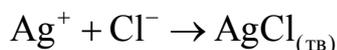


Осадок не растворяется в водном растворе аммиака, но растворим в разбавленной азотной кислоте при нагревании:



*Методика.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора  $Na_2S$  или  $(NH_4)_2S$  и прибавляют по каплям раствор  $AgNO_3$ . Образуется черный осадок  $Ag_2S$ .

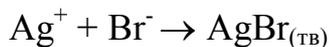
■  $Cl^-$ -ионы образуют с катионами  $Ag^+$  белый творожистый осадок серебро хлорида  $AgCl$ :



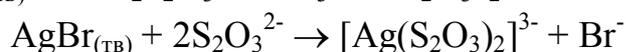
Осадок при стоянии на свету темнеет вследствие выделения металлического серебра при фотохимическом разложении соли.  $AgCl$  растворяется в  $NH_3$  (водн.),  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $Na_2S_2O_3$  с образованием растворимых комплексов серебра (см. раздел 2.4.2.).

*Методика.* К 3-4 каплям раствора  $NaCl$  ( $KCl$ ,  $HCl$ ) прибавляют по каплям раствор  $AgNO_3$ . Выпадает белый осадок  $AgCl$ .

■  $Br^-$ -ионы образуют с катионами  $Ag^+$  осадок  $AgBr$  светло-желтого цвета. Реакция фармакопейная.

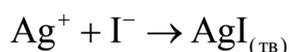


Осадок нерастворим в  $HNO_3$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ , частично растворяется в концентрированном растворе  $NH_3$ , хорошо растворим в растворе  $Na_2S_2O_3$  с образованием тиосульфатного комплекса:



*Методика.* К 3-4 каплям раствора  $NaBr$  или  $KBr$  прибавляют 3-4 капли раствора  $AgNO_3$ . Выпадает светло-желтый осадок  $AgBr$ .

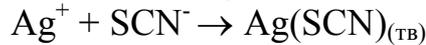
■  $I^-$ -ионы осаждаются катионами  $Ag^+$  в виде желтого осадка серебро йодида  $AgI$ . Реакция фармакопейная.



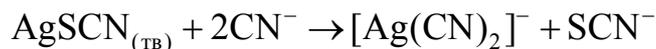
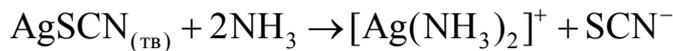
Осадок нерастворим в азотной кислоте и в растворе аммиака, растворяется в  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с образованием тиосульфатного комплекса.

*Методика.* К 3-4 каплям раствора  $\text{KI}$  прибавляют 4-5 капель раствора  $\text{AgNO}_3$ . Выпадает желтый осадок  $\text{AgI}$ .

■  $\text{SCN}^-$ -ионы при взаимодействии с катионами  $\text{Ag}^+$  образуют белый творожистый осадок серебро тиоцианата  $\text{AgSCN}$ :



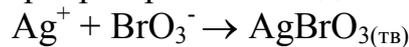
Осадок нерастворим в минеральных кислотах и в растворах  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , растворяется в водном растворе аммиака, в растворах натрия тиосульфата, калий цианида и при избытке тиоцианат-ионов с образованием соответствующих растворимых комплексов серебра, например:



Реакция растворения в  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  аналогична реакции растворения  $\text{AgBr}$  (см. выше).

*Методика.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора  $\text{KSCN}$  или  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и прибавляют по каплям раствор  $\text{AgNO}_3$  до выпадения белого осадка  $\text{AgSCN}$ .

■  $\text{BrO}_3^-$ -ионы из концентрированных растворов броматов осаждаются катионами  $\text{Ag}^+$  в виде осадка серебро бромата бледно-желтого цвета:



Осадок растворяется в разбавленных растворах аммиака,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и в  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора  $\text{KBrO}_3$  и прибавляют 3-4 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ . Выпадает бледно-желтый осадок  $\text{AgBrO}_3$ .

На основании реакций анионов I и II аналитических групп с групповыми реагентами составьте *таблицу растворимости солей*.

3.4.3. Реакции анионов-окислителей:  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$  с  $\text{KI}$  в среде  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 моль/л). Проба на анионы-окислители приведена в гл. 3 (см. 3.2.2).

3.4.4. Реакции анионов-восстановителей:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  с  $\text{KMnO}_4$  в среде  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 моль/л). Проба на анионы-восстановители приведена в гл. 3 (см. 3.2.2).

Реакции на анионы  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (сильные восстановители) проводят с раствором  $\text{I}_2$  (см. 3.2.2).

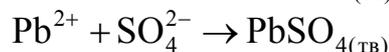
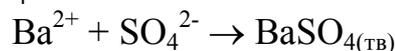
3.4.5. Реакции анионов неустойчивых кислот  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  с минеральными кислотами (см. 3.2.3)

*Примечание.* Реакции на анионы-окислители, восстановители, на анионы неустойчивых кислот выполняются *обязательно* в вытяжном шкафу.

### 3.4.6. Аналитические реакции анионов I группы

#### Реакции $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов

■ С солями бария (реакция фармакопейная) и свинца  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионы образуют белые осадки  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{PbSO}_4$ :



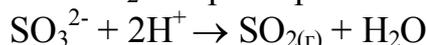
Осадок  $\text{BaSO}_4$  нерастворим в минеральных и уксусной кислотах, за исключением концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в которой он частично растворим с образованием  $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$ .

Осадок  $\text{PbSO}_4$  частично растворяется в минеральных кислотах, щелочах, в растворах  $\text{CH}_3\text{COONa}$  или  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  с образованием комплексных соединений (см. 4.3.4).

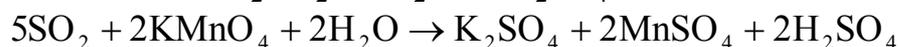
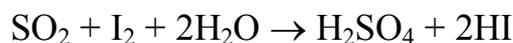
*Методика.* В 2 пробирки вносят по 2-3 капли раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и прибавляют в первую пробирку 2-3 капли раствора  $\text{BaCl}_2$ , во вторую пробирку 2-3 капли раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Выпадают белые осадки.

#### Реакции $\text{SO}_3^{2-}$ -ионов

■ Фармакопейная реакция разложения сульфитов минеральными кислотами с выделением газообразного  $\text{SO}_2$  с характерным запахом жженой серы:



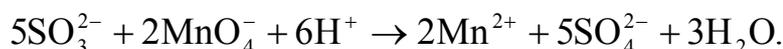
Кроме того, выделяющийся диоксид серы можно обнаружить по обесцвечиванию растворов  $\text{I}_2$  и  $\text{KMnO}_4$ :



Реакция ускоряется при нагревании и при  $\text{pH} < 7$ .

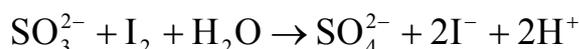
*Методика.* В пробирку вносят 5-6 капель раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , прибавляют 5-6 капель раствора  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , пробирку встряхивают и по характерному запаху открывают сульфит-ионы.

■ Окисление сульфит-ионов калий перманганатом в кислой среде до сульфат-ионов:



*Методика.* К 3-4 каплям раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  прибавляют 2-3 капли  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 моль/л) и по каплям сильно разбавленный (до светло-розовой окраски) раствор  $\text{KMnO}_4$ . Раствор обесцвечивается вследствие восстановления  $\text{MnO}_4^-$ -ионов до  $\text{Mn}^{2+}$ -ионов.

■ Фармакопейная реакция с раствором  $\text{I}_2$ :

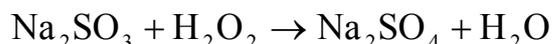


Желтый раствор йода обесцвечивается в связи с восстановлением  $\text{I}_2$  до  $\text{I}^-$ -ионов.

*Методика.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , прибавляют строго по каплям раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до нейтральной реакции среды (по уни-

версальной индикаторной бумаге) и затем по каплям разбавленный раствор  $I_2$  (бледно-желтого цвета), который обесцвечивается.

■ *Окисление сульфит-ионов раствором водород пероксида до сульфат-ионов:*



*Методика.* К 3-4 каплям раствора  $Na_2SO_3$  прибавляют 3-4 капли 3%-ного раствора  $H_2O_2$ . Образование  $SO_4^{2-}$ -ионов проверяют, добавляя к полученному раствору  $BaCl_2$  и проверяя растворимость осадка в кислотах.

■ *С нитропруссидом натрия  $Na_2[Fe(CN)_5NO]$  сульфит-ионы в нейтральной среде образуют комплексное соединение розово-красного цвета:*

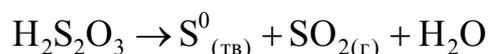
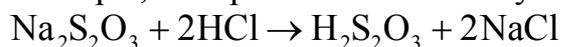


*Методика.* К 3-4 каплям раствора  $Na_2SO_3$  прибавляют 3-4 капли реагента. Раствор окрашивается в розово-красный цвет.

### Реакции $S_2O_3^{2-}$ -ионов

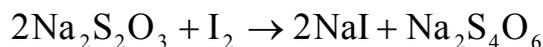
■ *Фармакопейная реакция разложения тиосульфатов минеральными кислотами.*

При действии минеральных кислот на тиосульфаты вначале образуется нестабильная тиосерная кислота, разлагающаяся с выделением газообразного диоксида серы и элементарной серы, которая вызывает помутнение раствора:



*Методика.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора  $Na_2S_2O_3$  и столько же капель раствора  $HCl$ . Раствор быстро мутнеет ( $S^0$ ) и ощущается характерный запах  $SO_2$ .

■ *Тиосульфат-ионы восстанавливают нейтральные или слабощелочные растворы йода до йодид-ионов, окисляясь при этом до тетраионат-ионов  $S_4O_6^{2-}$ :*



Эта реакция имеет большое значение в количественном титриметрическом анализе (йодиметрия, хлорйодиметрия, бромометрия).

*Методика.* К 3-4 каплям разбавленного раствора  $I_2$  прибавляют по каплям раствор  $Na_2S_2O_3$  до обесцвечивания бурого раствора йода.

■ *Соли серебра и меди образуют с  $S_2O_3^{2-}$ -ионами тиосульфаты серебра и меди, которые при гидролизе ( $t^0C$ ) разлагаются с образованием черных осадков  $Ag_2S$  и  $CuS$  (см. 2.4.2 и 2.9.2).*

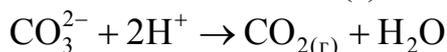
■ *Окисление тиосульфат-ионов раствором водород пероксида до сульфат-ионов:*



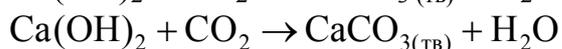
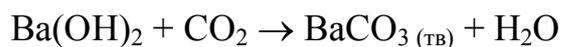
*Методика.* К 2-3 каплям раствора  $Na_2S_2O_3$  прибавляют 3-4 капли 3%-ного раствора  $H_2O_2$ . Образование  $SO_4^{2-}$ -ионов проверяют действием раствора  $BaCl_2$ .

### Реакции $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов

■ *Фармакопейная реакция разложения карбонатов и водородкарбонатов минеральными кислотами с выделением  $\text{CO}_2$  (г):*



Выделяющийся углекислый газ можно обнаружить по помутнению баритовой или известковой воды. Для этого сразу же после добавления кислоты к исследуемому раствору пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опускают в баритовую или известковую воду. Происходит помутнение раствора вследствие образования осадков соответственно  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$ :



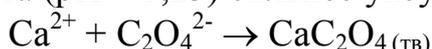
Аналогичные эффекты дает газообразный  $\text{SO}_2$  (осадки  $\text{BaSO}_3$ ,  $\text{CaSO}_3$ ), поэтому перед обнаружением  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов сульфит- и тиосульфат-ионы окисляют раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

*Методика.* В пробирку вносят 8-10 капель раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{NaHCO}_3$ , прибавляют столько же капель  $\text{HCl}$  (2 моль/л). Наблюдают бурное выделение пузырьков газа  $\text{CO}_2$ .

### Реакции $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионов

■ *Фармакопейная реакция с солями кальция*

Оксалат-ионы осаждаются в виде белого кристаллического осадка  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , растворимого в минеральных кислотах и нерастворимого в уксусной кислоте, т.к. щавелевая кислота ( $\text{pK} = 1,23$ ) сильнее уксусной ( $\text{pK} = 4,74$ ):

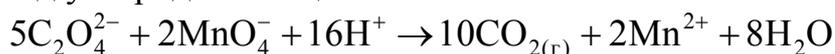


Реакцию проводят в слабокислой среде ( $\text{pH} \approx 6-6,5$ ) в присутствии  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Чувствительность реакции около 100 мкг. Проведению реакции мешают катионы  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , образующие такие же осадки.

Методика проведения реакции приведена в гл. 2 (см. 2.5.2).

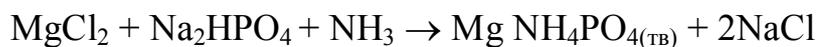
■ *Восстановление  $\text{KMnO}_4$  оксалат-ионами в сернокислой среде при нагревании.* Продуктами окислительно-восстановительной реакции являются газообразный диоксид углерода и бесцветные  $\text{Mn}^{2+}$ -ионы:



*Методика.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , прибавляют 3-5 капель раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 моль/л), нагревают смесь до  $\sim 70-80^\circ\text{C}$  (не кипятить!) и медленно по каплям прибавляют разбавленный раствор калий перманганата. Происходит выделение газа  $\text{CO}_2$  и обесцвечивание малиново-фиолетового раствора  $\text{KMnO}_4$ . Для ускорения реакции помимо нагревания можно использовать твердый катализатор  $\text{MnSO}_4$ .

### Реакции $\text{HPO}_4^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ -ионов

■ *Магнезиальная смесь* (водные растворы  $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ ) образует с водородфосфат-ионом  $\text{HPO}_4^{2-}$  белый мелкокристаллический осадок магний-аммоний фосфата  $\text{Mg NH}_4\text{PO}_4$  (реакция фармакопейная):

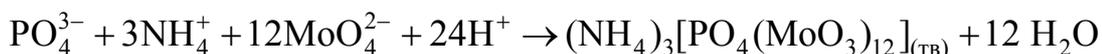
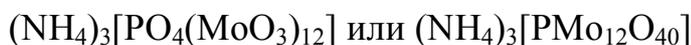


Осадок растворяется в кислотах.

Условия и методика проведения реакции приведена в гл. 2.(см. 2.8.2).

■ *Фармакопейная реакция с молибденовой жидкостью* (раствор аммоний молибдата  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  в  $\text{HNO}_3$ ).

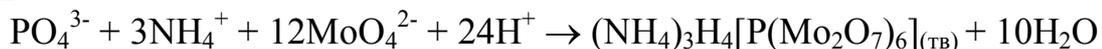
Ортофосфат-ионы  $\text{PO}_4^{3-}$  и водородфосфат-ионы  $\text{HPO}_4^{2-}$  образуют с молибдатом аммония в среде  $\text{HNO}_3$  при нагревании желтый кристаллический осадок комплексной аммонийной соли фосфоромолибденовой гетерополикислоты – аммоний фосфоромолибдата состава:



Кроме того, эту реакцию описывают уравнением, по которому образуется *кислая* аммонийная соль фосфоромолибденовой гетерополикислоты  $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ :



или:



Осадок растворяется в  $\text{HNO}_3$ , в растворах щелочей и аммиака, в избытке фосфат-ионов. Для полного осаждения фосфат-ионов реакцию проводят при большом избытке молибденовой жидкости, чтобы все фосфат-ионы перешли в комплексное соединение. При недостатке реагента осадок не образуется, но раствор приобретает желтую окраску.

Чувствительность реакции повышается при добавлении твердого  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , что объясняется влиянием одноименных ионов  $\text{NH}_4^+$ , понижающих растворимость осадка. Реакции мешают анионы-восстановители:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и др., восстанавливающие Mo (VI) гетерополианиона до молибденовой сини (смеси соединений молибдена с различной степенью окисления:  $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и др.). Для удаления восстановителей 2-3 капли исследуемого раствора предварительно кипятят с 3 каплями *концентрированной* азотной кислоты.

Реакция фосфат-ионов с молибденовой жидкостью проводится при отсутствии  $\text{AsO}_4^{3-}$ -ионов, дающих аналогичный эффект.

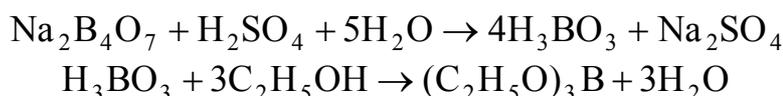
*Методика.* В пробирку вносят 1-2 капли  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  или  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , прибавляют 6-7 капель  $\text{HNO}_3$  (конц.), несколько кристалликов  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 9-10 капель мо-

либдата аммония и нагревают смесь до  $\sim 40-50^{\circ}\text{C}$ . Выпадает желтый осадок аммоний фосфоромолибдата. Если реакцию проводят с молибденовой жидкостью, то добавляют 2-3 капли  $\text{HNO}_3$  (конц.), т.к. реагент содержит в своем составе азотную кислоту в соотношении с водой (1:1).

### Реакции $\text{VO}_2^-$ , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ -ионов

■ *Фармакопейная реакция* обнаружения борат-ионов и борной кислоты с этанолом в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) основана на образовании легколетучего борноэтилового эфира  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{B}$ , окрашивающего пламя газовой горелки или горящего спирта в зеленый цвет.

Реакция образования сложных эфиров борсодержащих ионов протекает в 2 стадии:

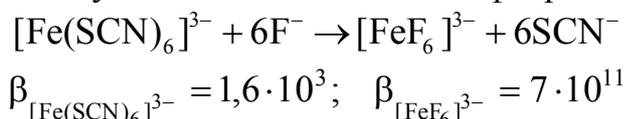


Реакция проводится в присутствии концентрированной серной кислоты при достаточно большой концентрации  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ -ионов.

*Методика.* В фарфоровом тигле или чашке выпаривают досуха 8-10 капель раствора буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , затем после охлаждения к сухому остатку прибавляют 3-4 капли  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.), 5-6 капель этилового спирта, осторожно перемешивают содержимое стеклянной палочкой и поджигают. Пламя спирта по краям окрашивается в зеленый цвет.

### Реакции $\text{F}^-$ -ионов

■ Фторид-ионы разрушают *тиоцианатные комплексы железа (III)* красного цвета и образуют более устойчивые бесцветные фторидные комплексы:

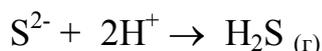


*Методика.* К 2-3 каплям раствора соли железа (III) прибавляют 1 каплю разбавленного раствора  $\text{KSCN}$ . Раствор окрашивается в красный цвет, к нему прибавляют по каплям раствор  $\text{NaF}$  до обесцвечивания раствора.

### 3.4.7. Аналитические реакции анионов II группы

#### Реакции $\text{S}^{2-}$ -ионов

■ *Минеральные кислоты* выделяют из растворов сульфидов газообразный сероводород  $\text{H}_2\text{S}$ :

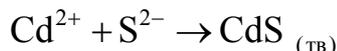


*Сероводород – ядовитый газ, поэтому все реакции с выделением  $\text{H}_2\text{S}$  необходимо проводить в вытяжном шкафу!*

Выделяющийся газ определяют по характерному запаху, а также по образованию на фильтровальной бумаге, пропитанной раствором  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , черного осадка  $\text{PbS}$ .

*Методика.* В вытяжном шкафу в пробирку вносят 2-3 капли раствора  $\text{Na}_2\text{S}$  и прибавляют 3-4 капли хлороводородной кислоты (2 моль/л).

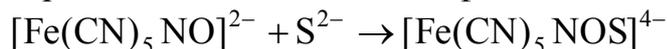
■ *Соли кадмия* образуют с сульфид-ионами в кислых или нейтральных растворах желтый осадок  $\text{CdS}$ . *Реакция специфическая.*



Осадок нерастворим в кислотах, за исключением разбавленной  $\text{HNO}_3$  при нагревании.

Методику проведения реакции см. в 2.9.2.

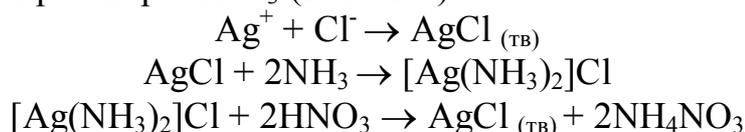
■ *Натрий нитропруссид*  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  образует с  $\text{S}^{2-}$ -ионами в щелочной или аммиачной среде комплексный анион фиолетового цвета:



*Методика.* К 2-3 каплям свежеприготовленного раствора  $\text{Na}_2\text{S}$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  прибавляют 3-4 капли реагента. Раствор окрашивается в фиолетовый цвет.

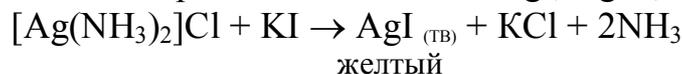
### Реакции $\text{Cl}^-$ -ионов

■ *Фармакопейная реакция с серебром нитратом*  $\text{AgNO}_3$  в среде  $\text{HNO}_3$  основана на образовании белого осадка  $\text{AgCl}$  и его растворении в концентрированном растворе  $\text{NH}_3$  с последующим разрушением бесцветного аммиачного комплекса действием раствора  $\text{HNO}_3$  (2 моль/л):



*Методика.* К 2-3 каплям раствора хлороводородной кислоты  $\text{HCl}$  или её растворимой соли  $\text{NaCl}$  прибавляют 2-3 капли  $\text{HNO}_3$  (2 моль/л) и по каплям раствор  $\text{AgNO}_3$  до образования белого творожистого осадка  $\text{AgCl}$ . Затем прибавляют водный раствор  $\text{NH}_3$  (конц.) до растворения осадка. К полученному раствору аммиаката серебра прибавляют по каплям раствор  $\text{HNO}_3$  (2 моль/л), наблюдают выпадение осадка  $\text{AgCl}$ .

Разрушение аммиачного комплекса серебра происходит также при действии растворов  $\text{KI}$  или  $\text{KBr}$  с образованием осадков  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgBr}$ , например:



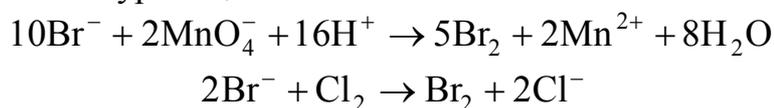
*Фармакопейная реакция* обнаружения  $\text{Cl}^-$ -ионов является также фармакопейной реакцией обнаружения ионов серебра.

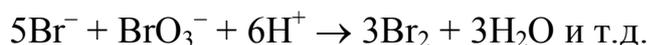
### Реакции $\text{Br}^-$ -ионов

■ *Фармакопейная реакция с серебром нитратом*  $\text{AgNO}_3$  (см. 3.4.2).

■ *Фармакопейные реакции с сильными окислителями:*  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{NaClO}$  и др.

В кислой среде бромид-ионы окисляются до брома  $\text{Br}_2$ , окрашивающего водный раствор в желто-бурый цвет:





В органических растворителях (хлороформ и др.) бром растворяется лучше и окрашивает их при экстракции в желтый или желто-оранжевый цвета.

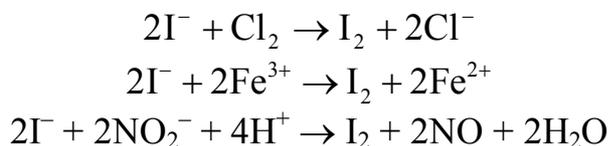
Мешают восстановители:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ -ионы и др., реагирующие с указанными окислителями.

*Методика.* К 2-3 каплям раствора KBr или NaBr прибавляют 2-3 капли раствора серной кислоты (2 моль/л) и 4-5 капель свежеприготовленной хлорной воды. Раствор встряхивают, затем прибавляют 3-4 капли органического растворителя и смесь снова встряхивают. Бром переходит в органическую фазу и окрашивает её в желтый или желто-оранжевый цвет (иногда в желто-бурый).

### Реакции I<sup>-</sup>-ионов

- *Фармакопейная реакция с серебром нитратом  $\text{AgNO}_3$*  (см. 3.4.2).
- *Фармакопейные реакции с окислителями:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ .*

В кислой среде йодид-ионы окисляются до йода  $\text{I}_2$ , окрашивающего водный раствор в желто-коричневый цвет:



*Примечание:* для обнаружения  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ -ионов используют хлорную воду.

При экстрагировании  $\text{I}_2$  из водной фазы хлороформом, четыреххлористым углеродом слой органического растворителя окрашивается в фиолетовый цвет.

При избытке хлорной воды образующийся  $\text{I}_2$  окисляется далее до бесцветной йодноватой кислоты  $\text{HIO}_3$  (раствор обесцвечивается):

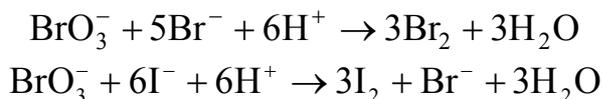


Проведению реакции мешают более сильные восстановители:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионы.

*Методика.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора KI, прибавляют по каплям хлорную воду до выделения свободного  $\text{I}_2$ , добавляют 3-4 капли органического растворителя и смесь встряхивают. Йод переходит в органическую фазу и окрашивает её в фиолетовый цвет. При дальнейшем прибавлении хлорной воды и встряхивании пробирки со смесью происходит обесцвечивание раствора.

### Реакции $\text{BrO}_3^-$ -ионов

■ *Бромат-ионы восстанавливаются бромид- и йодид-ионами в кислой среде, окисляя их до свободных брома  $\text{Br}_2$  и йода  $\text{I}_2$ :*



Проведению реакции мешают восстановители:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и др., реагирующие с  $\text{BrO}_3^-$ -ионами и окисляющиеся до сульфат-ионов.

*Методика.* В две пробирки вносят по 2-3 капли раствора калий бромата  $\text{KBrO}_3$ , прибавляют в каждую по 2-3 капли раствора  $\text{HCl}$  (2 моль/л) или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2

моль/л) и по 3-4 капли хлороформа или другого органического растворителя (толуола). В первую пробирку прибавляют 4-5 капель KBr, во вторую – столько же раствора KI и обе пробирки встряхивают. В первой пробирке слой органического растворителя окрашивается в желто-коричневый цвет ( $\text{Br}_2$ ), во второй – в фиолетовый цвет ( $\text{I}_2$ ).

■ Реакция с марганец (II) сульфатом в присутствии концентрированной серной кислоты рассмотрена в гл. 3 (см. 3.5.3).

### Реакции $\text{SCN}^-$ -ионов

■ Тиоцианат-ионы образуют с катионами  $\text{Fe}^{3+}$  в кислой среде (для подавления гидролиза солей железа (III)) тиоцианатные комплексы красного цвета состава  $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ , где  $n = 1, 2, \dots, 6$ . При повышенных концентрациях ионов  $\text{SCN}^-$  в растворе преобладают комплексы с большим значением  $n$ , при пониженных – с меньшим. Комплексы можно экстрагировать амиловым спиртом, диэтиловым эфиром и другими растворителями.

Реакция высокочувствительная, предел обнаружения составляет 0,25 мкг.

Реакцию можно выполнять в пробирке (см. 2.8.2) и капельным методом на фильтровальной бумаге. Мешают анионы:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  и другие.

*Методика.* На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора KSCN или  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и каплю раствора соли железа (III). Бумага окрашивается в красный цвет.

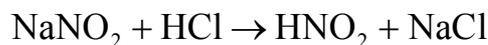
### 3.4.8. Аналитические реакции III группы анионов

#### Реакции $\text{NO}_2^-$ -ионов

*Нитриты токсичны!*

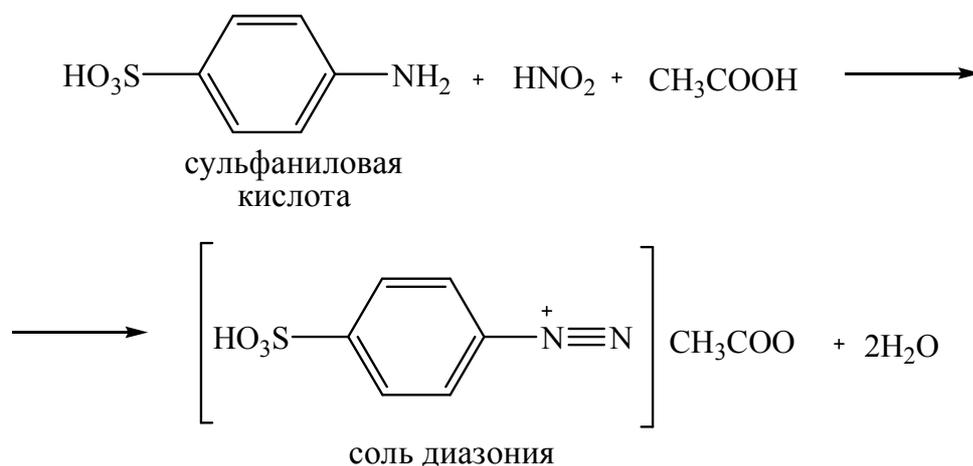
■ Фармакопейная реакция с сильными кислотами.

Нитрит-ионы под действием разбавленных HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вначале переходят в неустойчивую азотистую кислоту  $\text{HNO}_2$ , которая разлагается с выделением газообразных оксидов азота NO и  $\text{NO}_2$ . Диоксид азота имеет желто-бурый цвет и резкий запах.

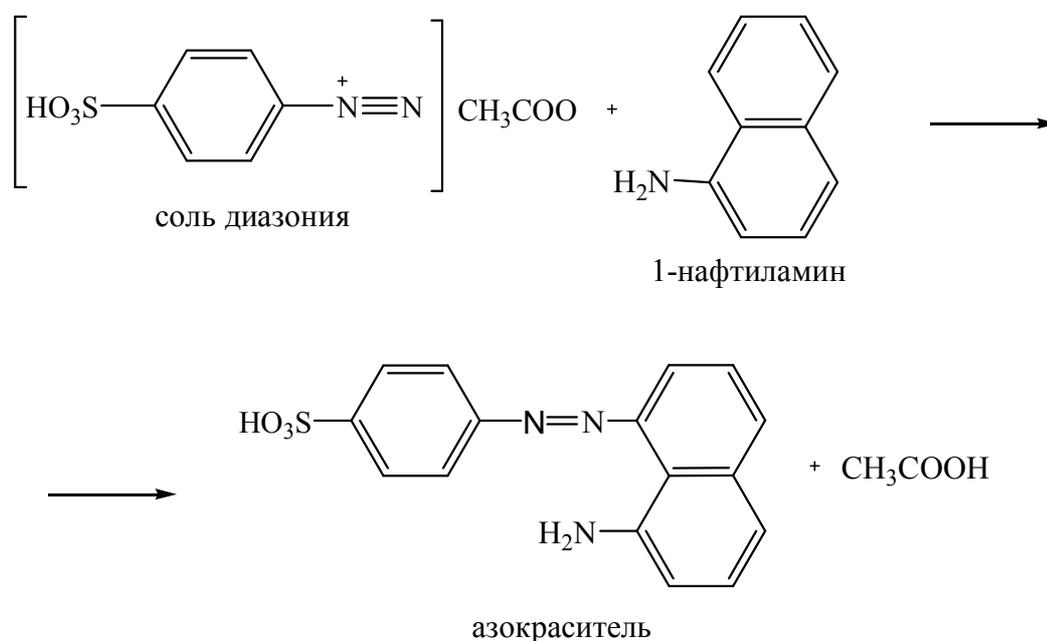


*Методика.* В вытяжном шкафу в пробирку помещают 2-3 капли раствора натрия нитрита и прибавляют 2-3 капли разбавленной серной кислоты. Выделяются желто-бурые пары оксидов азота.

■ Реактив Грисса (смесь сульфаниловой кислоты  $\text{HSO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  с 1-нафтиламином  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$ ) образует с нитрит-ионами в нейтральных и уксуснокислых растворах ярко-красный продукт реакции – азокраситель. Реакция специфическая. В кислой среде нитрит-ионы выделяют азотистую кислоту, которая реагирует с сульфаниловой кислотой, давая соль диазония:



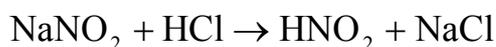
Далее соль диазония вступает в реакцию азосочетания с 1-нафтиламином, образуя азокраситель красного цвета:

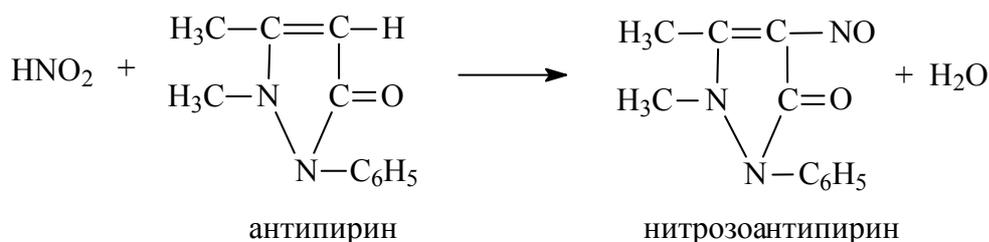


Чувствительность реакции высокая – предел обнаружения  $\sim 0,01$  мкг. Нитрат-ион аналогичной реакции не дает.

*Методика.* В пробирку или на стеклянную пластинку помещают 2 капли раствора  $\text{NaNO}_2$ , 2 капли нейтрального или уксуснокислого раствора сульфаниловой кислоты и каплю 1-нафтиламина. Смесь окрашивается в красный цвет вследствие образования азокрасителя.

■ *Фармакопейная реакция с антипирином.* В слабокислой среде антипирин образует с нитрит-ионами нитрозоантипирин изумрудно-зелёного цвета:

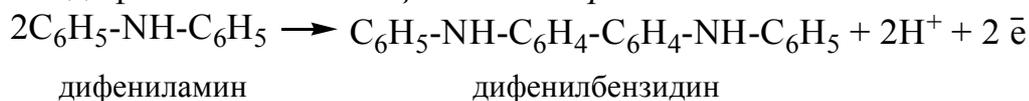




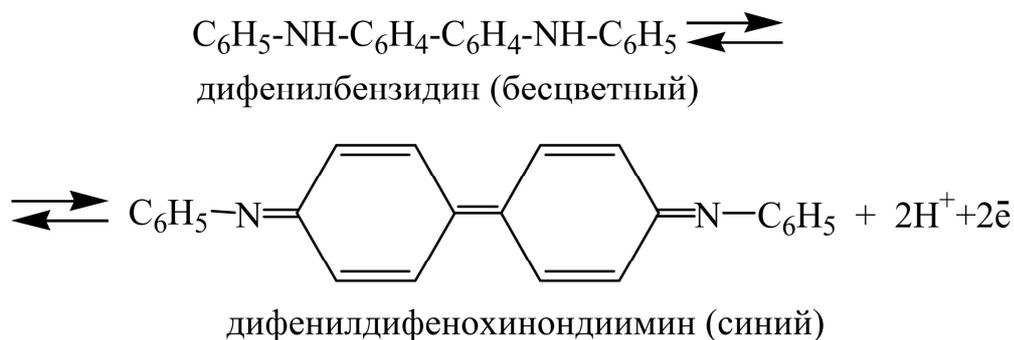
*Методика.* К 3-4 каплям исследуемого раствора прибавляют 2 капли раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HCl}$  (2 моль/л) и 4-5 капель антипирина. Раствор окрашивается в ярко-зеленый цвет.

■ *Фармакопейная реакция с дифениламином.* Эта реакция является фармакопейной и для нитрат-ионов, поэтому нитриты нельзя открывать с дифениламином в присутствии нитратов.

Считается, что превращение дифениламина под действием окислителей в кислой среде происходит по следующей схеме. Вначале происходит необратимое окисление дифениламина в *бесцветный дифенилбензидин*:



Две молекулы дифениламина отдают два электрона и теряют два иона водорода. Затем происходит обратимое окисление молекулы дифенилбензидина бесцветного до *дифенилдифенохинондиимина*, окрашенного в синий цвет:



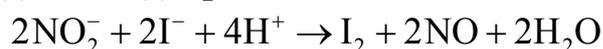
Продукт реакции при стоянии разрушается и окраска из синей превращается в бурую, а затем в желтую. Природа продуктов этой реакции пока не установлена.

Мешают анионы-окислители ( $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и др.), а также анионы-восстановители ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{I}^-$  и др.).

Дифениламин как индикатор используется в методах окислительно-восстановительного титрования.

*Методика.* В фарфоровую чашку или на чистую сухую стеклянную пластину наносят 3-4 капли раствора дифениламина в *концентрированной* серной кислоте и каплю (или кристаллик) натрий нитрита  $\text{NaNO}_2$ . Смесь окрашивается в ярко-синий цвет, который через некоторое время изменяется в бурый и затем в желтый.

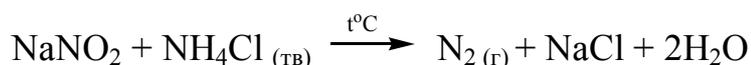
■ *Калий йодид KI* в кислой среде ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) окисляется нитрит-ионами до свободного йода  $\text{I}_2$ :



Методика проведения и характеристика реакции дана в гл. 3 (см. 3.2.2).

■ *Реакция разложения нитрит-ионов солями аммония.*

Нитрит-ионы окисляют катионы аммония  $\text{NH}_4^+$  до свободного азота  $\text{N}_2$ :



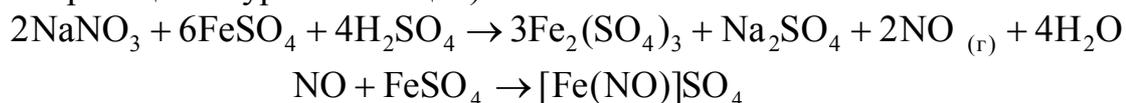
Реакцию используют для удаления  $\text{NO}_2^-$ -ионов из раствора перед обнаружением  $\text{NO}_3^-$ -ионов, т.к. некоторые реакции этих ионов аналогичны (например, реакция с дифениламином или реакция «бурого кольца»).

*Методика.* В пробирку вносят 5 капель раствора  $\text{NaNO}_2$ , прибавляют 1-2 микрошпателя кристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до полного получения насыщенного раствора соли аммония и смесь осторожно нагревают. Из раствора выделяются пузырьки газа – азота.

*Примечание:* насыщенный раствор образуется тогда, когда часть кристаллов прибавленной соли уже не растворяется.

### Реакции $\text{NO}_3^-$ -ионов

■ *Соли железа (II) и концентрированная серная кислота* образуют с нитрат-ионами соединение состава  $[\text{FeNO}]\text{SO}_4$ , окрашенное в бурый цвет (так называемая реакция «бурого кольца»):



Реакцию с образованием того же соединения дают и  $\text{NO}_2^-$ -ионы, поэтому перед обнаружением нитрат-ионов этой реакцией нитрит-ионы удаляют, как описано выше.

Чувствительность реакции 2,5 мкг.

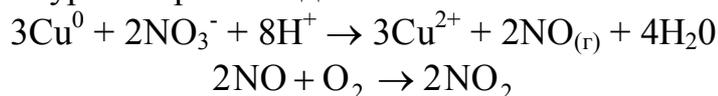
Мешают анионы  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ .

*Методика.* К 3-4 каплям раствора  $\text{FeSO}_4$  или к нескольким кристалликам твердой соли прибавляют 3-4 капли исследуемого раствора и осторожно, по стенке пробирки, добавляют 2-3 капли концентрированной серной кислоты.

Содержимое пробирки не перемешивают! На границе раздела фаз появляется бурое кольцо неустойчивого комплексного соединения  $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ .

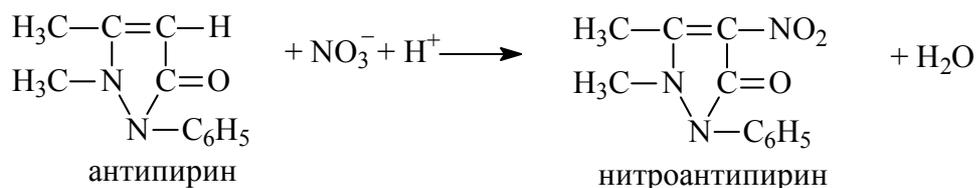
■ *Фармакопейная реакция с металлической медью.*

Нитрат-ионы в среде концентрированной серной кислоты при нагревании с  $\text{Cu}^0$  образуют желто-бурые пары оксидов азота:



*Методика.* В пробирку помещают 2-3 капли раствора калий нитрата (или натрий нитрата), прибавляют 3-4 капли  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.), немного металлической меди и осторожно (под тягой!) нагревают содержимое. Выделяются желто-бурые пары  $\text{NO}_2$  с резким запахом.

■ *Антипирин* образует с нитрат-ионами в присутствии *концентрированной* серной кислоты нитроантипирин ярко-красного цвета:



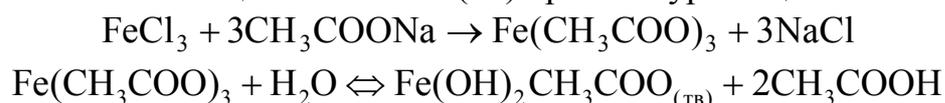
*Методика.* В пробирку помещают 2-3 капли раствора  $\text{NaNO}_3$  или  $\text{KNO}_3$ , 2-3 капли раствора антипирин и осторожно, по стенке пробирки, по каплям прибавляют 12-15 капель *концентрированной*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при перемешивании до появления ярко-красной окраски раствора.

■ *Фармакопейная реакция с дифениламином.* Эта реакция общая для нитрит-ионов  $\text{NO}_2^-$  и нитрат-ионов  $\text{NO}_3^-$  и проводится точно так же, как и для нитрит-ионов (см. выше), только вместо раствора натрий нитрита используют раствор натрий или калий нитрата. Поэтому данной реакцией нельзя открывать нитраты в присутствии нитритов.

Реакция довольно чувствительна: предел обнаружения нитрат-ионов составляет около 0,5 мкг.

### Реакции $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -ионов

■ *Фармакопейная реакция с железом (III) хлоридом  $\text{FeCl}_3$ .* Ацетат-ионы с катионами  $\text{Fe}^{3+}$  при  $\text{pH} = 5-8$  образуют растворимый темно-красный (цвет крепкого чая) ацетат или оксиацетат железа (III). При разбавлении водой и при нагревании из раствора  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  в результате гидролиза выпадает хлопьевидный осадок основного ацетата железа (III) красно-бурого цвета:



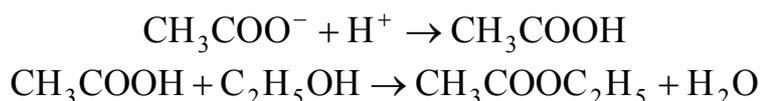
Осадок выделяется при избытке ацетат-ионов в растворе. В зависимости от соотношения концентраций ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  состав осадка может соответствовать формулам:  $\text{FeOH}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_6$ ,  $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2]\text{CH}_3\text{COO}$  и др.

Мешают анионы  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , образующие осадки с  $\text{Fe}^{3+}$ -ионами, анионы  $\text{SCN}^-$  (образование красных комплексов), а также  $\text{I}^-$ -ионы (бурая окраска раствора  $\text{I}_2$  в связи с окислением ионов  $\text{I}^-$  катионами  $\text{Fe}^{3+}$ ).

*Методика.* В пробирку помещают 6-7 капель раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и прибавляют 2-3 капли раствора  $\text{FeCl}_3$ . Раствор окрашивается в темно-красный цвет. Смесь в пробирке осторожно нагревают и кипятят, при этом из раствора выпадает красно-бурый осадок основного ацетата железа (III).

■ *Фармакопейная реакция образования уксусно-этилового эфира.* При взаимодействии ацетат-ионов с этанолом в среде концентрированной серной

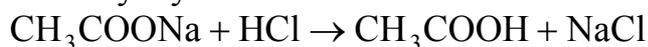
кислоты образуется уксусно-этиловый эфир (этилацетат)  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  с характерным приятным запахом:



При реакции с изоамиловым спиртом  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$  образуется изоамилацетат (так называемая «грушевая эссенция»).

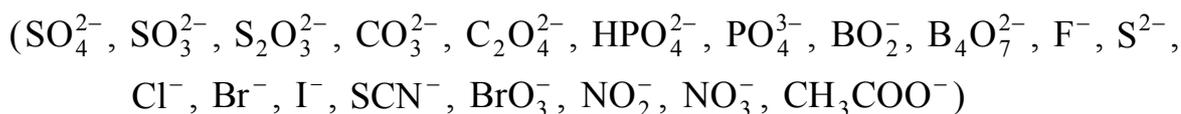
*Методика.* В пробирку помещают небольшое количество сухого натрий ацетата, прибавляют 3-4 капли  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.), 1-2 капли раствора  $\text{AgNO}_3$  (катализатор) и 4-5 капель этилового спирта. Смесь осторожно нагревают на водяной бане. Ощущается приятный запах уксусно-этилового эфира.

■ *Минеральные кислоты* выделяют из растворов ацетатов уксусную кислоту с характерным запахом уксуса:



Мешают анионы  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , выделяющие при действии кислот газообразные продукты с характерными аналитическими признаками.

### 3.5. Анализ смеси анионов



Для анализа анионов используют дробный и систематический методы. Однако, чаще обнаружение анионов ведут дробным методом, в отдельных порциях исследуемого раствора в произвольной последовательности, т.к. анионы в большинстве случаев не мешают открытию друг друга. В соответствии с этим при анализе анионов групповые реагенты применяют не для разделения групп, а, в основном, для того, чтобы установить их наличие или отсутствие. Если установлено, что какая-либо группа отсутствует, то обнаружение входящих в неё анионов не проводят.

При анализе анионов необходимо придерживаться определенного плана работы. Анализ начинают с предварительных испытаний для того, чтобы установить отсутствие в растворе некоторых анионов и, таким образом, упростить дальнейший анализ.

#### 3.5.1. Предварительные испытания

##### *Определение реакции среды*

Если pH исследуемого раствора  $\leq 2$ , в растворе могут присутствовать анионы сильных кислот и отсутствуют анионы слабых, неустойчивых кислот:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ . При  $\text{pH} > 7$  могут присутствовать все изучаемые анионы.

*Проба на присутствие анионов неустойчивых кислот:* к части раствора прибавляют раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 моль/л). Выделение тех или иных газообразных

продуктов реакции и другие внешние эффекты указывают на присутствие соответствующих ионов в растворе (см. 3.2.3). Если выделение пузырьков газа незаметно, пробирку нагревают.

*Пробы на присутствие анионов I и II аналитических групп* проводятся действием групповых реагентов  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{AgNO}_3$  с соблюдением условий осаждения. Образование осадков указывает на присутствие анионов этих групп в растворе.

Следует обратить внимание:

а) если осадок анионов I группы с групповым реагентом  $\text{BaCl}_2$  не растворяется в  $\text{HCl}$  или  $\text{HNO}_3$ , это указывает на присутствие  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов;

б) если осадок, образующийся при добавлении к раствору группового реагента  $\text{AgNO}_3$ , растворяется в  $\text{HNO}_3$  – это указывает на отсутствие анионов II группы. Если осадок после отделения и промывания темнеет ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), это указывает на присутствие  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов.

*Проба на анионы-окислители:*  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ .

К 2-3 каплям исследуемого раствора прибавляют по 2-3 капли растворов  $\text{KI}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 моль/л). Выделение свободного йода указывает на присутствие анионов-окислителей (см. 3.2.2). Реакцию желательно проводить в присутствии органического растворителя, слой которого окрашивается йодом в малиново-фиолетовый цвет. Крахмал окрашивается йодом в синий цвет.

*Проба на анионы-восстановители:*  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$ .

К 2-3 каплям исследуемого раствора прибавляют по 2-3 капли растворов  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 моль/л). Обесцвечивание раствора указывает на присутствие анионов-восстановителей (см. 3.2.2). Анионы – сильные восстановители  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  определяют по обесцвечиванию раствора  $\text{I}_2$  (см. 3.2.2).

*Примечание:* в кислых средах ( $\text{pH} = 3-5$ ) совместное присутствие в растворе анионов-окислителей и восстановителей исключается, т.к. между ними происходят окислительно-восстановительные реакции.

В таблице 10 приведено действие групповых реагентов на анионы и указаны внешние аналитические эффекты.

На основании проведенных исследований можно сделать *предварительные* выводы о присутствии тех или иных ионов в растворе.

### 3.5.2. Дробный анализ анионов

#### *Обнаружение $\text{SO}_4^{2-}$ -иона*

При отсутствии в растворе  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов обнаружение  $\text{SO}_4^{2-}$ -иона можно проводить дробным методом. К части исследуемого раствора прибавляют при  $\text{pH} = 7-8$  групповой реагент  $\text{BaCl}_2$ ; нерастворимость образующегося белого осадка  $\text{BaSO}_4$  в кислотах указывает на присутствие сульфат-ионов.

### Обнаружение $\text{BrO}_3^-$ -ионов

Если проба на анионы-окислители положительна, но  $\text{NO}_2^-$ -ионы отсутствуют (реакция с  $\text{HCl}$  (2 моль/л), антипирином), то  $\text{BrO}_3^-$ -ионы можно открывать дробно в кислой среде реакциями окисления йодидов и бромидов до свободных  $\text{I}_2$  и  $\text{Br}_2$  (см. 3.4.7).

Йодиды легче, чем бромиды, окисляются броматами, т.к. являются более сильными восстановителями, поэтому реакция броматов с  $\text{KI}$  более чувствительна.

Обнаружение фосфат-, борат-, оксалат-, ацетат-, фторид-ионов проводят соответствующими реакциями при отсутствии мешающих ионов и соблюдении условий их выполнения (см. 3.4.6):

- анионы  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  открывают с магниезиальной смесью и с молибденовой жидкостью;
- анионы  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$  – реакцией окрашивания пламени борноэтиловым эфиром;
- анионы  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  – с солями кальция;
- анионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  – с минеральными кислотами по характерному запаху уксусной кислоты, выделяющейся из растворов ацетатов;
- анионы  $\text{F}^-$  – реакцией разрушения тиоцианатных комплексов железа (III).

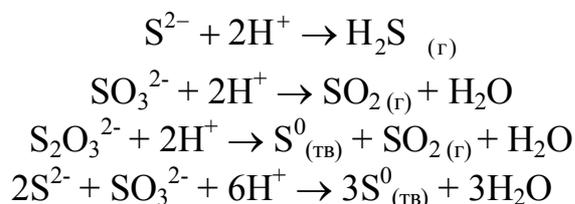
### 3.5.3. Систематический анализ смеси анионов I, II, III аналитических групп (схемы 10, 11)

*Методические рекомендации к обнаружению и анализу смесей анионов.*

#### **Анализ смеси анионов: $\text{S}^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$**

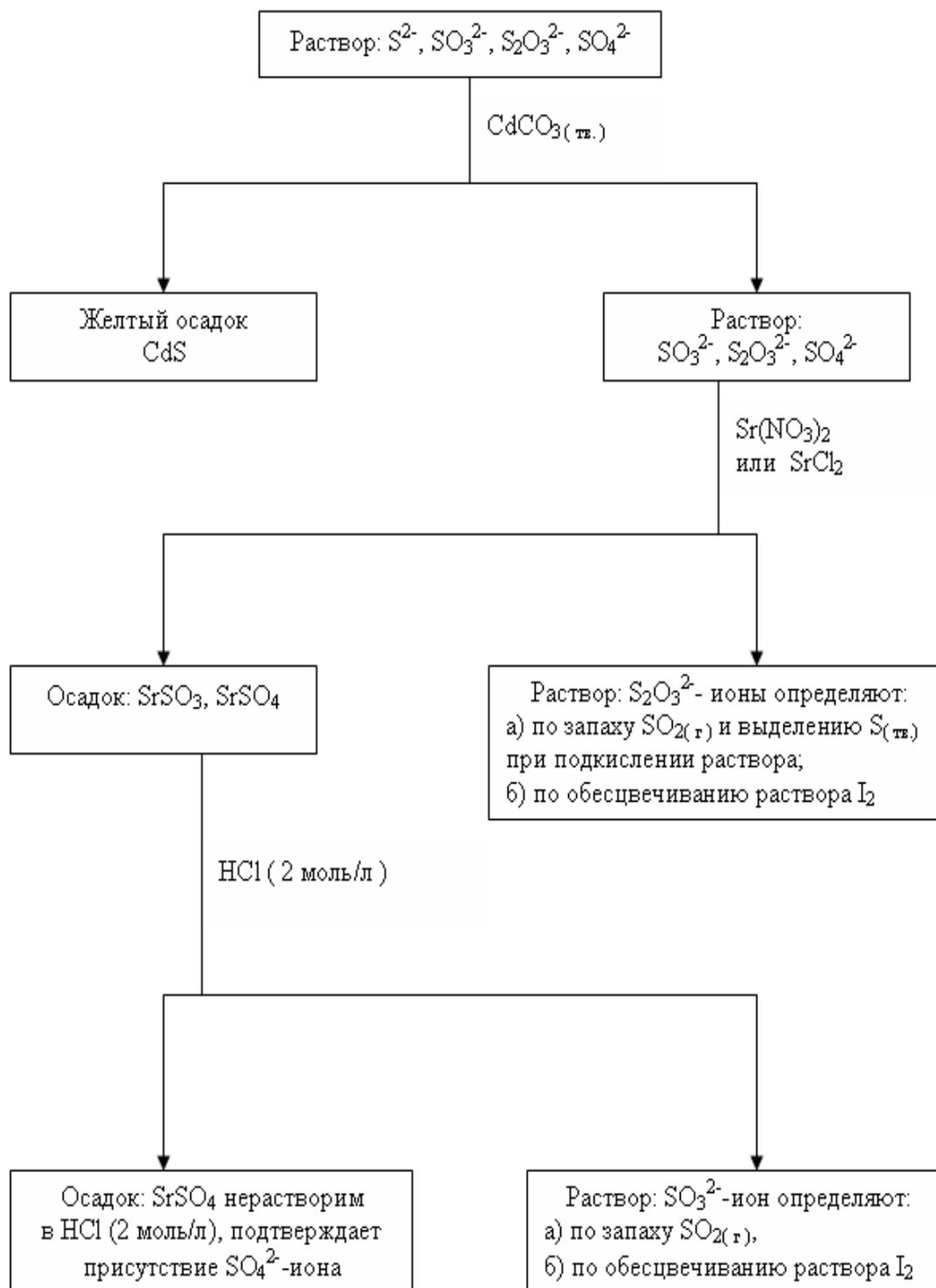
Если проба на присутствие анионов-сильных восстановителей с раствором  $\text{I}_2$  положительна, то их обнаружение, включая  $\text{SO}_4^{2-}$ -ион, проводят систематическим методом анализа (схема 10).

При совместном присутствии  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионы мешают обнаружению друг друга, т.к. при подкислении  $\text{HCl}$  (2 моль/л) в исследуемом растворе одновременно протекают реакции:



Сульфат-ион может быть переоткрыт в связи с выделением осадка серы, нерастворимого в кислотах подобно  $\text{BaSO}_4$ , но следует иметь в виду, что сера имеет желтоватый цвет и по внешнему виду отличается от белого осадка барий сульфата.

Систематический анализ смеси анионов  
 $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$





*Пояснения к схеме анализа 10:*

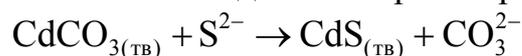
а) Образование желтого осадка CdS используется для отделения сульфид-ионов (если они обнаружены) от других анионов, содержащих серу. Обнаружение  $S^{2-}$ -ионов проводят в предварительных испытаниях по выделению  $H_2S$  (г) или с натрий нитропруссидом в *щелочной* среде по появлению красно-фиолетового окрашивания раствора:



Натрий нитропруссид окрашивает *нейтральные* растворы сульфитов в розово-красный цвет, следовательно, при несоблюдении pH раствора  $SO_3^{2-}$ -ионы мешают обнаружению  $S^{2-}$ -ионов данной реакцией.

Для образования осадка CdS используют твердый кадмий карбонат, т.к. в случае применения растворимых солей кадмия в осадок вместе с CdS выпал бы и  $CdSO_3$ .

Кадмий карбонат плохо растворяется в воде, поэтому создает в растворе небольшую концентрацию  $Cd^{2+}$ -ионов. Однако, эта концентрация оказывается достаточной для превышения произведения растворимости кадмий сульфида ( $PP = 1,6 \cdot 10^{-28}$ ), который полностью осаждается из раствора:



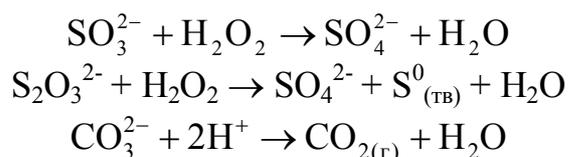
Произведение растворимости  $CdSO_3$  оказывается недостижимым и  $SO_3^{2-}$ -ионы остаются в растворе.

При осаждении CdS необходимо энергично перемешивать (взбалтывать) раствор и проверять полноту осаждения  $S^{2-}$ -ионов. Кадмий карбонат не должен содержать примеси  $SO_4^{2-}$ -ионов.

б) Действием реагентов  $Sr(NO_3)_2$  или  $SrCl_2$  проводят разделение  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ -ионов. Осадок  $SrSO_4$  необходимо тщательно промыть очищенной водой для удаления  $S_2O_3^{2-}$ -ионов.

*Обнаружение  $CO_3^{2-}$ -ионов в присутствии  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ -ионов*

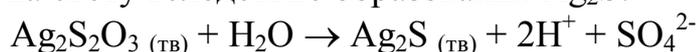
Прежде чем открывать  $CO_3^{2-}$ -ионы, исследуемый раствор обрабатывают избытком 3%-ного раствора  $H_2O_2$  для окисления  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ -ионов до  $SO_4^{2-}$ -ионов и затем добавляют 2 моль/л раствор HCl. Бурное выделение пузырьков газа указывает на присутствие  $CO_3^{2-}$ -ионов. Уравнения реакций имеют вид:



Полноту окисления можно проверить действием раствора  $BaCl_2$  и проверкой растворимости осадка  $BaSO_4$  в минеральных кислотах.

### Анализ смеси анионов: $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{SCN}^-$

Присутствие в растворах более сильных восстановителей ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов) мешает обнаружению  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ -ионов, поэтому осаждение II группы анионов групповым реагентом  $\text{AgNO}_3$  в присутствии  $\text{HNO}_3$  (2 моль/л) проводится после удаления  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{SO}_3^{2-}$ -ионов действием реагентов  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CdCO}_3$  (тв). Тиосульфат-ион следует окислить до сульфат-иона действием 3%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , т.к. он образует с  $\text{AgNO}_3$  белый осадок  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , чернеющий на свету вследствие образования  $\text{Ag}_2\text{S}$ :



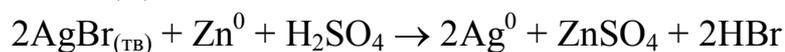
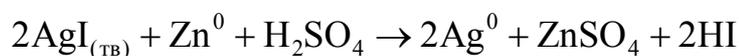
#### а) Обнаружение $\text{Cl}^-$ -ионов

Фармакопейная реакция обнаружения проводится следующим образом:

Часть осадка II группы анионов растворяют в водном концентрированном растворе  $\text{NH}_3$ , затем разрушают аммиачный комплекс серебра действием  $\text{HNO}_3$  (2 моль/л) или растворами  $\text{KI}$ ,  $\text{KBr}$ . Образование соответствующих осадков указывает на присутствие  $\text{Cl}^-$ -ионов. Уравнения реакций см. в 3.4.7.

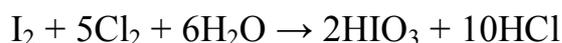
#### б) Обнаружение $\text{I}^-$ , $\text{Br}^-$ -ионов

Часть осадка II группы анионов растворяют при нагревании с металлическим цинком в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 моль/л). Растворение проводят в вытяжном шкафу.



Йодид- и бромид-ионы открывают фармакопейными реакциями окисления хлорной водой ( $\text{Cl}_2$ ) в присутствии органического растворителя. Вначале окисляются  $\text{I}^-$ -ионы, как более сильные восстановители, затем  $\text{Br}^-$ -ионы с образованием свободных  $\text{I}_2$  и  $\text{Br}_2$ . При экстрагировании слой органического растворителя окрашивается йодом в малиново-фиолетовый цвет, бромом – в желтый цвет. Выделение свободного  $\text{I}_2$  легко обнаружить по посинению раствора крахмала.

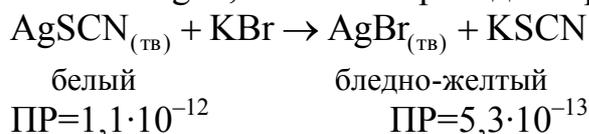
Свежеприготовленную хлорную воду следует прибавлять по каплям, иначе можно недооткрыть  $\text{I}^-$ -ионы, т.к. при избытке  $\text{Cl}_2$  выделившийся  $\text{I}_2$  окисляется до  $\text{HIO}_3$  (йодноватая кислота) и окраска слоя органического растворителя сразу же исчезает:



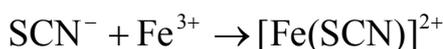
*Примечание:* для обнаружения  $\text{I}^-$ - и  $\text{Br}^-$ -ионов при совместном присутствии следует брать очень малое количество исследуемого раствора, т.к. на окисление всего йода пойдет слишком много хлорной воды и  $\text{Br}^-$ -ионы можно легко потерять.

в) *Обнаружение  $SCN^-$ -ионов*

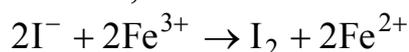
К части осадка II группы анионов, полученного осаждением раствором  $AgNO_3$  в азотнокислой среде, прибавляют раствор калий бромид. При этом образуется менее растворимая соль  $AgBr$ , а  $KSCN$  переходит в раствор:



Тиоцианат-ионы открывают реакцией образования комплексов красного цвета с раствором  $FeCl_3$ .



Обнаружению мешают  $I^-$ -ионы, восстанавливающие  $Fe^{3+}$ -ионы:



Следовательно, необходимо убедиться в отсутствии  $I^-$ -ионов, проведя реакцию с хлорной водой в присутствии органического растворителя.

*Примечание:* если установлено, что в исследуемом растворе не содержатся ионы  $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $BrO_3^-$ , то ионы  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SCN^-$  можно открывать дробно в отдельных порциях анализируемого раствора, соблюдая условия проведения реакций.

г) *Обнаружение  $BrO_3^-$ -ионов*

Для осаждения  $BrO_3^-$ -ионов групповым реагентом  $AgNO_3$  в азотнокислой среде используют достаточно концентрированные растворы  $KBrO_3$ , т.к. осадок  $AgBrO_3$  заметно растворим в растворах  $HNO_3$  и  $H_2SO_4$  (2 моль/л), в отличие от галогенидов серебра и осадка  $AgSCN$ .

К осадку II группы анионов прибавляют раствор  $HCl$  (2 моль/л), полученные осадок и раствор центрифугируют и в растворе открывают  $BrO_3^-$ -ион следующими способами:

1. К 3-4 каплям центрифугата прибавляют 3-4 капли раствора  $MnSO_4$  и осторожно, по стенке пробирки добавляют 2-3 капли *концентрированной* серной кислоты. Раствор приобретает красную окраску, характерную для промежуточного соединения  $MnBr_4$ ; через некоторое время в результате гидролиза  $MnBr_4$  в растворе образуется бурый осадок  $MnO_2$ :



Присутствие  $Br_2$  можно определить, добавляя в пробирку органический растворитель, слой которого при встряхивании окрашивается в желтый цвет.

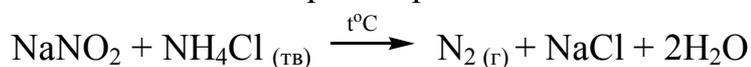
2. К отдельным порциям центрифугата, подкисленного  $H_2SO_4$  (2 моль/л), прибавляют растворы  $KI$  и  $KBr$ , а также органический растворитель. Выделившиеся свободные йод и бром окрашивают слой органического растворителя соответственно в фиолетовый и желтый цвета (см. 3.4.7).

**Анализ  $NO_2^-$ - и  $NO_3^-$ -ионов при совместном присутствии**

*Обнаружение  $NO_2^-$ -ионов* проводят фармакопейными реакциями с разбавленными растворами кислот ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ) по выделению смеси оксидов азота бурого цвета с резким запахом (см. 3.4.8) и с антипирином, образующим с нитрит-ионами в слабокислой среде нитрозоантипирин изумрудно-зеленого цвета.

Обнаружение  $\text{NO}_3^-$ -ионов проводят реакцией получения «бурого кольца» с реагентом  $\text{FeSO}_4$  в среде концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (см. 3.4.8).

Данную реакцию обнаружения  $\text{NO}_3^-$ -ионов можно проводить только после удаления  $\text{NO}_2^-$ -ионов, которые дают такой же аналитический эффект с  $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.). Нитрит-ионы удаляют реакцией с твердым аммоний хлоридом при осторожном кипячении раствора:



Если проба на нитрит-ион отрицательна, обнаружение нитрат-ионов проводят в отдельной порции исследуемого раствора.

### Анализ $\text{AsO}_3^{3-}$ , $\text{AsO}_4^{3-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ -ионов при совместном присутствии

К части исследуемого раствора прибавляют магниезильную смесь ( $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_3_{(\text{водн.})} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ). Получаются осадок и раствор.

Осадок:

$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ,  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$  растворяют в 2 моль/л  $\text{HCl}$ , после чего  $\text{PO}_4^{3-}$ - и  $\text{AsO}_4^{3-}$ -ионы открывают реакциями обнаружения.

Раствор:

$\text{AsO}_3^{3-}$ -ионы открывают реакцией обесцвечивания  $\text{I}_2$  и с молибденовой жидкостью после окисления в  $\text{AsO}_4^{3-}$ -ионы действием  $\text{HNO}_3$  (6 моль/л).

*Примечание:* ионы мышьяка чаще всего изучают при анализе катионов (см. 2.7.2).

#### 3.5.4. Контрольные вопросы

1. Какие элементы более всего склонны к образованию анионов и где они располагаются в периодической системе элементов Д.И. Менделеева?
2. Какие групповые реагенты используются для обнаружения I, II аналитических групп? Каковы условия осаждения?
3. Почему III аналитическая группа анионов не имеет группового реагента?
4. Назовите фармакопейные реакции обнаружения анионов.
5. Как проводятся пробы на присутствие в растворе анионов: окислителей, восстановителей, неустойчивых кислот?
6. Назовите Redox-амфотерные анионы.
7. Почему  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионы мешают обнаружению  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов?
8. Почему  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионы мешают обнаружению друг друга при совместном присутствии? Какие приемы используются при их анализе?
9. Как проводят разделение ионов  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  при совместном присутствии?

10. Почему и как удаляют ионы  $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$  перед осаждением II группы анионов?
11. В какой цвет окрашивается слой органического растворителя йодом и бромом?
12. Какие условия обнаружения  $I^-$  и  $Br^-$ -ионов необходимо соблюдать при их совместном присутствии?
13. Почему при действии раствора  $KBr$  на осадок II группы анионов в раствор переходят  $SCN^-$ -ионы?
14. Какие реакции являются общими для нитрит- и нитрат-ионов?
15. Как проводится обнаружение  $NO_2^-$  и  $NO_3^-$ -ионов при совместном присутствии?
16. Почему для полного осаждения фосфат-ионов реакцию проводят при большом избытке молибденовой жидкости? Как повышают чувствительность этой реакции?
17. Какие лекарственные препараты содержат изучаемые анионы и где они применяются в медицине и фармации?

## Глава 4. Анализ смеси веществ неизвестного состава

Итогом изучения курса качественного анализа является учебно-исследовательская работа студентов (*УИРС*) по анализу сложных смесей веществ неизвестного состава, так называемой «*сухой соли*».

Цель данной работы – закрепление теоретических знаний и практических навыков по свойствам, анализу катионов и анионов, методам их идентификации. Задача качественного химического анализа состоит в том, чтобы с помощью аналитических реакций установить, какие катионы и анионы содержатся в исследуемом веществе.

Качественный анализ смеси веществ включает следующие основные этапы: предварительные наблюдения, подготовка вещества к анализу (отбор средней пробы), предварительные испытания, растворение исследуемого образца, открытие катионов и анионов.

### 4.1. Предварительные наблюдения, испытания, подготовка вещества к анализу

#### 4.1.1. Визуальное исследование образца

Прежде всего определяют внешний вид, цвет, запах, исследуют структуру смеси веществ (она может быть кристаллической, аморфной, мелкодисперсной), изучают форму и цвет кристаллов, однородность состава, размеры частиц и т.д.

Образец внимательно рассматривают невооруженным глазом, в лупу или под микроскопом и ориентировочно определяют количество компонентов в смеси.

Цвет частиц является признаком присутствия тех или иных ионов. Однородные белые или бесцветные кристаллы сухого вещества указывают на отсутствие окрашенных ионов, синие кристаллы – на возможное присутствие солей меди (II), розовые – кобальта (II), бледно-розовые – марганца (II), зеленые – никеля (II), бледно-зеленые – железа (II), желтые – железа (III), хроматов, оранжевые – дихроматов. Некоторые соли меди (II), например  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ , имеют мелкодисперсную структуру и зеленый цвет. Медь (II) ацетат имеет яркую окраску цвета морской волны и характерный запах уксусной кислоты. Образец может представлять собой смесь кристаллов различных типов, поэтому внимательное визуальное наблюдение дает представление о его составе. Соли и, особенно, кристаллогидраты чаще всего имеют кристаллическую структуру и хорошо растворяются в воде. Оксиды металлов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  и др.), а также некоторые соли ( $\text{CuCO}_3$ ,  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ ) имеют вид мелкодисперсных порошков и растворяются, в основном, в кислотах.

Предварительные наблюдения необходимы и полезны для выбора рационального способа переведения веществ в раствор, а также правильного выбора метода его анализа.

#### 4.1.2. Отбор средней пробы

*Средняя проба* – это часть анализируемого вещества, отражающего его химический состав. В любом методе анализа отбор средней пробы является обязательной, очень важной и ответственной операцией. От правильности взятия средней пробы часто зависят результаты анализа. В процессе усреднения состава исследуемого образца решаются три главные задачи:

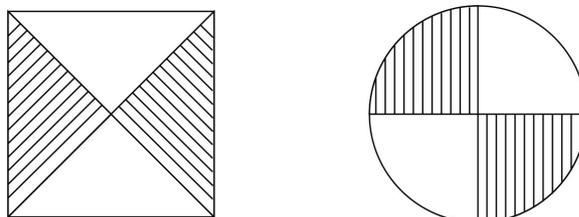
1. Равномерное смешивание компонентов пробы с целью получения однородного состава. Химический состав средней пробы должен соответствовать химическому составу всего исследуемого вещества.

2. Измельчение пробы до нужных размеров. Хорошо измельченное вещество легче растворяется.

3. Доведение величины пробы до количества, необходимого для анализа.

Измельчение и тщательное перемешивание проводят в фарфоровых или агатовых ступках до тех пор, пока не получится мелкий порошок. Трудноизмельчаемые частицы отбрасывать нельзя, т.к. они могут иметь иной состав, чем легкоизмельчаемые частицы. Такие частицы вещества нужно анализировать отдельно.

Для отбора средней пробы сухих смесей веществ чаще всего используют метод *квартования*. Хорошо измельченную часть исследуемого образца рассыпают тонким слоем на горизонтальной поверхности в форме квадрата или круга, затем этот слой разделяют на четыре равные части (на четыре сектора или по диагоналям квадрата на четыре треугольника).



Вещество из заштрихованных (противолежащих) частей отбирают, смешивают и повторяют кварталование до тех пор, пока не получится однородная масса, которую подвергают анализу. Обычно кварталование проводят 2 – 3 раза. Такой метод отбора средней пробы используют в химическом, фармацевтическом, токсикологическом анализах, в фармакогнозии для анализа лекарственного растительного сырья, в геологии, минералогии и других областях.

Для качественного полумикроанализа обычно используют навеску около 0,1 г. Большую навеску брать не следует, т.к. аппаратура и техника полумикроанализа рассчитаны на работу с малыми количествами веществ. Однако сильно уменьшать количество определяемого вещества нельзя, т.к. можно недооткрыть некоторые ионы в связи с недостаточной специфичностью реакций обнаружения и уменьшением их чувствительности в присутствии посторонних ионов.

Кроме того, реакции отделения групп ионов, применяемые при систематическом методе анализа, всегда сопряжены со значительными потерями вещества.

Подготовленную для анализа среднюю пробу делят на три части: одна часть используется для анализа на катионы, другая – для анализа на анионы, третья – для предварительных испытаний и проверочных определений.

## 4.2. Предварительные испытания

### 4.2.1. Окрашивание пламени

Немного сухого порошка смачивают 1 каплей раствора HCl (конц.) для перевода малолетучих солей в легколетучие хлориды, затем вносят в петле чистой платиновой или нихромовой проволоки в пламя газовой или спиртовой горелки, наблюдают окрашивание пламени и другие внешние эффекты. Обугливание и сгорание пробы говорит о присутствии органических веществ: оксалатов, тартратов, цитратов и других, мгновенное улетучивание – солей аммония.

Различные соли металлов окрашивают пламя горелки в разные цвета, по которым можно с определенной долей вероятности судить о присутствии некоторых катионов в смеси.

Таблица 14. Окрашивание пламени соединениями некоторых элементов

элемент	цвет пламени
Sr, Li	карминово-красный
Ca	кирпично-красный
Na	желтый
Ba	желто-зеленый
Cu, Bi, Tl	зеленый
As, Sb, Pb	светло-голубой
K, Rb, Cs	фиолетовый

Некоторые реакции окрашивания пламени (для ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и др.) являются фармакопейными реакциями обнаружения.

Если пламя окрашено в интенсивный желтый цвет ( $\text{Na}^+$ ), то может маскироваться окраска других ионов. В этом случае пламя рассматривают через светофильтры, поглощающие желтые лучи: индиговую призму, сине-зеленое или синее стекло.

Реакции окрашивания пламени относятся к числу реакций, выполняемых «сухим способом».

### 4.2.2. Прокаливание в трубке из тугоплавкого стекла

Небольшое количество твердой средней пробы помещают на дно пробирки из тугоплавкого стекла. При прокаливании вещества можно наблюдать ряд явлений:

1. Появление капелек  $\text{H}_2\text{O}$  в верхней части пробирки указывает на присутствие кристаллизационной воды. Выделяющийся водный раствор проверяют на реакцию среды с индикаторами: метиловым оранжевым, фенолфталеином и др. Щелочная реакция указывает на присутствие в воде солей слабых кислот и сильных оснований, а также аммонийных солей, которые разлагаются с выде-

лением газообразного аммиака, растворяющегося в конденсате. Кислая реакция среды говорит о присутствии легкоразлагаемых солей сильных кислот.

2. Появление белого налета (возгона) указывает на возможное присутствие солей аммония, ртути, оксидов мышьяка или сурьмы; желтого налета – на присутствие сульфида мышьяка, соединений ртути и серы (например, при разложении  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ).

3. Иногда при нагревании происходит изменение цвета соли, т.к. с повышением температуры изменяется способность многих веществ поглощать свет. Например, хроматы из желтых становятся красными, т.е. без нагревания пропускают желтую часть спектра, а при нагревании – красную.

4. Выделение летучих продуктов разложения с характерным запахом или цветом указывает на присутствие некоторых анионов (гл. 3). Могут выделяться газы:  $\text{SO}_2$  из сульфитов и тиосульфатов,  $\text{NO}_2$  из нитритов, бурые пары  $\text{Br}_2$  из бромидов в присутствии окислителей, фиолетовые пары  $\text{I}_2$  из йодидов в присутствии окислителей. Соли аммония разлагаются с выделением аммиака, ацетаты пахнут уксусом.

#### 4.2.3. Окрашивание перла натрий тетрабората

Перлами называются окрашенные стекловидные соединения, полученные при сплавлении в пламени газовой горелки исследуемого сухого вещества с натрий тетраборатом (бурой)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Например:



Окраска перла после охлаждения указывает на присутствие некоторых катионов: синие перлы –  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ ; зеленые –  $\text{Cr}^{3+}$ ; красно-бурые –  $\text{Ni}^{2+}$  и др.

#### 4.2.4. Действие кислот и щелочей на сухое вещество

К небольшому количеству сухой средней пробы прибавляют несколько капель разбавленных растворов  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при этом могут выделяться газы:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и ощущаться запах уксусной кислоты, что говорит о присутствии «летучих» анионов:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  (возможно  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ),  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Углекислый газ вспенивает, вспучивает сухую смесь. Запах аммиака при действии разбавленных растворов щелочей указывает на присутствие солей аммония.

Следует иметь в виду, что описанные предварительные испытания хорошо удаются при анализе отдельно взятых веществ. При анализе смеси происходит маскирование одних ионов другими. Окончательные выводы о составе смеси веществ можно получить на основании дробного и систематического методов анализа ионов.

Исследование сухой соли рекомендуется начинать с анализа катионов, т.к. вопрос о присутствии или отсутствии некоторых анионов решается при обнаружении катионов. Целесообразность такого подхода рассмотрена в 4.4.1.

Катионы анализируют кислотно-основным методом по схеме 9 анализа I – VI аналитических групп.

### 4.3. Растворение сухого образца и обнаружение катионов

#### 4.3.1. Общие методические указания

Подбор растворителя начинают с испытания растворимости небольшого количества средней пробы в очищенной воде при комнатной температуре и при нагревании на водяной бане.

Если проба не растворяется в воде или растворяется частично, исследуют ее растворимость в разбавленных кислотах (HCl, HNO<sub>3</sub>), затем в концентрированных при комнатной температуре, а также в их смеси – «царской водке», которая состоит из 1 части HNO<sub>3</sub> (конц.) и 3 частей HCl (конц.).

Вещество, нерастворимое в кислотах, переводят в раствор особыми способами (см. 4.3.4).

#### 4.3.2. Переведение в раствор и анализ веществ, растворимых в воде (полностью или частично)

а) Если «сухая соль» полностью растворима в воде, то часть средней пробы, предназначенную для анализа катионов, растворяют в 2 – 3 мл очищенной воды и исследуют, используя дробный и систематический методы анализа I – VI групп катионов.

б) Если полного растворения в воде не происходит, необходимо выяснить, не растворяется ли вещество частично. Для этого нужно отцентрифугировать нерастворившийся остаток и 2 – 3 капли центрифугата выпарить досуха на часовом или предметном стекле. Появление белого налета на стекле говорит о частичной растворимости вещества в воде.

При частичной растворимости средней пробы в воде её растворяют последовательно вначале в воде, затем другие составные части в кислотах или особыми способами, и каждый раствор анализируют отдельно.

Раздельный анализ выгоден, дает более надежные результаты, поскольку, чем меньше ионов в растворе, тем меньше они мешают обнаружению друг друга и, следовательно, меньше ошибки в их определении. Кроме того, раздельный анализ позволяет избежать осложнений, связанных с одновременным присутствием в пробе окислителей и восстановителей. Например, если смесь содержит соли BaCrO<sub>4</sub> и KI, их легко разделить, т.к. KI хорошо растворяется в воде, а BaCrO<sub>4</sub> не растворяется.

При растворении всей смеси в кислоте происходит реакция:



В результате, вместо CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ионов будет открыт Cr<sup>3+</sup>-ион, а вместо I<sup>-</sup>-ионов – свободный I<sub>2</sub>, таким образом, результат анализа будет неправильным.

в) Прежде чем приступить к дробному и систематическому анализу исследуемого раствора на катионы нужно, как всегда, обратить внимание на его окраску и определить pH раствора. По окраске судят о присутствии в растворе окрашенных ионов, однако, нужно помнить, что окрашенные ионы обычно маскируют друг друга.

Определение рН проводят в отдельных порциях раствора, если вещество полностью растворимо в воде, или в водном растворе после отделения нерастворившегося остатка, если вещество растворимо в воде частично. Реакция среды может быть нейтральной, кислой и щелочной. Кислая среда указывает на присутствие в смеси свободных кислот ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), солей сильных кислот и слабых оснований, солей  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , висмута, сурьмы, ртути, кислых солей железа и др. В кислых растворах не могут содержаться некоторые карбонаты и тиосульфаты. Щелочная реакция среды говорит о присутствии солей сильных оснований и слабых кислот ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и др.), основных солей, анионов олова, мышьяка.

Результаты предварительного определения рН растворов следует расценивать как ориентировочные. В дальнейшем необходимо постоянно проверять реакцию среды с помощью индикаторов или универсальной индикаторной бумаги и строго соблюдать соответствующие значения рН при обнаружении и анализе ионов.

#### *4.3.3. Переведение в раствор и анализ веществ, нерастворимых в воде, но растворимых в кислотах*

а) Небольшую порцию средней пробы или нерастворившийся остаток при частичной растворимости вещества в воде растворяют вначале в разбавленной (2 моль/л) хлороводородной кислоте в пробирке при комнатной температуре. Кислоту добавляют осторожно, по каплям, при перемешивании. Наблюдают, не происходит ли выделение газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2$ ), что необходимо учитывать при анализе анионов. Если «сухая соль» не растворяется, содержимое пробирки нагревают на водяной бане. Если и в этом случае не происходит полного растворения, разбавленную кислоту заменяют на концентрированную. Опыт проводят при комнатной температуре и при нагревании. Многие соли хорошо растворяются в  $\text{HCl}$ , в том числе соли  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Sn}$ , образующие растворимые хлоридные комплексы.

В азотной кислоте некоторые соединения  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Sn}$  не растворяются. Например, при растворении осадка гидроксидов катионов V аналитической группы в  $\text{HNO}_3$  (6 моль/л) все гидроксиды растворяются, а в осадке остается метасурьмянистая кислота  $\text{HSbO}_2$ .

б) Если «сухая соль» нерастворима в хлороводородной кислоте, то другую порцию средней пробы растворяют аналогично (см. а) в разбавленной или концентрированной азотной кислоте, соблюдая все условия: добавление кислоты по каплям, перемешивание и нагревание при необходимости на водяной бане.

Действуя как сильный окислитель, азотная кислота растворяет ряд веществ, нерастворимых в хлороводородной кислоте ( $\text{CuS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  и др.).

в) Если «сухая соль» нерастворима ни в  $\text{HCl}$ , ни в  $\text{HNO}_3$ , то часть средней пробы растворяют в «царской водке», которая, как более сильный окислитель, переводит в раствор многие соединения, нерастворимые в  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  ( $\text{HgS}$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , берлинскую лазурь  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  и др.).

г) Нерастворимость в кислотах и «царской водке» указывает на присутствие в смеси веществ соединений: AgCl, AgBr, AgI, BaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, PbSO<sub>4</sub>, оксидов металлов, силикатов и др. Кальций сульфат, в отличие от BaSO<sub>4</sub> и SrSO<sub>4</sub>, заметно растворим в кислотах, что объясняется большим значением ПР этой соли ( $PP_{CaSO_4} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $t^0 = 18^0C$ ).

д) В том случае, если вещество растворимо и в хлороводородной и в азотной кислотах, предпочтение отдают HNO<sub>3</sub>, т.к. нитраты менее летучи, чем хлориды. При выпаривании избытка кислоты можно потерять часть катионов в виде летучих хлоридов.

е) Часть средней пробы можно исследовать на растворимость в уксусной кислоте и в растворах щелочей.

После растворения в кислотах исследуемый раствор упаривают почти до суха в фарфоровых тиглях или чашках, *но ни в коем случае не прокаливают!* Эту процедуру проводят обязательно в вытяжном шкафу. При выпаривании удаляется большая часть анионов (в виде соответствующих свободных кислот, присутствие которых может помешать обнаружению катионов).

После выпаривания в тигле или чашке прибавляют 25-30 капель очищенной воды, перемешивают для ускорения растворения, переносят все содержимое в коническую пробирку. Раствор анализируют на катионы кислотно-основным методом по схеме 9 анализа I – VI групп. Как обычно, исследуют цвет раствора, рН, проводят дробное обнаружение ионов и т.д.

*Примечание.*

Если смесь веществ неизвестного состава представляет собой раствор с осадком, его отделяют и испытывают на растворимость в кислотах. После растворения удаляют избыток кислот выпариванием (см. выше), прибавляют воду, а затем полученный раствор либо анализируют отдельно, либо присоединяют к первоначальному раствору над осадком, который образуется чаще всего в связи с присутствием в смеси сухих солей растворимых кристаллогидратов или гигроскопичных веществ.

*4.3.4. Переведение в раствор и анализ веществ, нерастворимых в кислотах*

К таким веществам относятся: AgCl\*, AgBr, AgI, BaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>\*\*, PbSO<sub>4</sub>\*\*\*, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> и др.

Рассмотрим растворимость этих соединений:

а) *Серебро хлорид* растворяется в концентрированных растворах аммиака и аммоний карбоната:  $AgCl_{(ТВ)} + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl + CO_{2(Г)} + H_2O$

Разрушением аммиачного комплекса (HNO<sub>3</sub>, KI), при котором образуются осадки (AgCl, AgI), доказывают присутствие Ag<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>-ионов в растворе.

б) *Галогениды AgBr, AgI* переводят в раствор действием металлического цинка в присутствии *концентрированной* серной кислоты при нагревании. Растворение проводят в вытяжном шкафу.




---

\* , \*\* , \*\*\* – см. примечания на с.126

Аналогично растворяется AgI. Черный осадок свободного серебра растворяют при нагревании в HNO<sub>3</sub> (6 моль/л) и открывают Ag<sup>+</sup>-ионы реакцией обнаружения. Анионы Br<sup>-</sup> и I<sup>-</sup> определяют при помощи хлорной воды.

в) *Сульфаты бария, стронция и кальция* переводят в карбонаты при многократном кипячении с концентрированным раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, затем их растворяют в уксусной кислоте. Анализ III группы катионов см. в 2.5.3.

г) *Соль PbSO<sub>4</sub>* растворяют в 30%-ном горячем растворе аммоний ацетата, это свойство используется для удаления осадка PbSO<sub>4</sub> при анализе смеси II и III групп катионов.



Кроме того, PbSO<sub>4</sub>, содержащий амфотерный Pb<sup>2+</sup>-ион, заметно растворим в избытке едких щелочей:



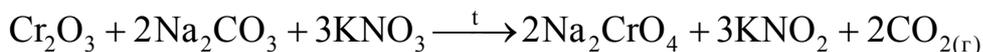
д) *Оксиды Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* переводят в раствор, сплавляя их с 12-кратным избытком KHSO<sub>4(ТВ)</sub>:



Смесь в тигле нагревают до тех пор, пока она не перестанет вспучиваться и не превратится в однородную массу. После остывания расплав растворяют в воде и раствор исследуют на Al<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup>-ионы.

Амфотерные оксиды Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно перевести в раствор сплавлением с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. При этом они превращаются в натрий алюминат и натрий хромит.

е) *Хром (III) оксид Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* сплавляют с шестикратным количеством смеси Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 части) и NaNO<sub>3</sub> или KNO<sub>3</sub> (1 часть). При протекании реакции хром (III) окисляется до хрома (VI):



Расплав растворяют в воде и проводят обнаружение хромат-ионов реакцией образования надхромовой кислоты H<sub>2</sub>CrO<sub>6</sub> (см. 2.7.2).

ж) *Олово (IV) оксид SnO<sub>2</sub>*, а также *метасурьмяную кислоту HSbO<sub>3</sub>* сплавляют с 6-кратным количеством Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+S (1:1) на небольшом пламени в тигле с крышкой. Нагревание продолжают до тех пор, пока не сгорит избыток серы.



После охлаждения расплав растворяют в теплой воде, центрифугируют и, отбросив осадок, исследуют центрифугат на ионы олова и сурьмы.

#### *Примечания:*

- \* В концентрированной хлороводородной кислоте осадок AgCl растворяется с образованием комплексного соединения H[AgCl<sub>2</sub>], но снова выпадает при разбавлении раствора водой.
- \*\* CaSO<sub>4</sub> заметно растворим в минеральных кислотах, особенно концентрированных и, в частности, в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, поэтому Ca<sup>2+</sup>-ионы сложно обнаружить при переводе сульфатов в карбонаты.
- \*\*\* PbSO<sub>4</sub> достаточно растворим в концентрированных минеральных кислотах с образованием кислой соли Pb(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

## 4.4. Обнаружение анионов

### 4.4.1. Предварительные выводы

Заключение о присутствии или отсутствии некоторых анионов можно сделать при анализе катионов.

а) При подкислении раствора, подготовленного для анализа катионов, могут выделяться газы  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , а в присутствии  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  происходит выделение серы (если нет окислителей). Предварительно можно говорить о присутствии  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  -ионов в «сухой соли». Окончательный вывод дает анализ анионов.

б) Ряд выводов можно сделать, исходя из растворимости солей, обнаруженных при анализе катионов. Например, в исследуемой смеси веществ найдены катионы, образующие малорастворимые осадки с ионами  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , а смесь растворима в воде, следовательно, эти анионы не могут присутствовать в образце. Следует учитывать, что в воде растворимы только сульфаты, карбонаты, фосфаты калия, натрия, аммония.

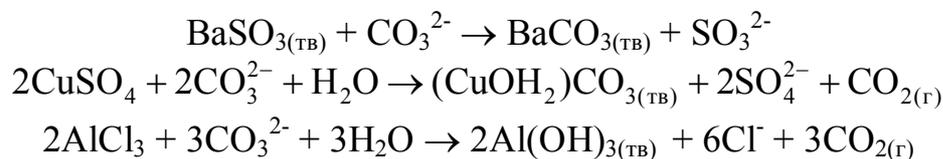
Если при анализе обнаружены ионы  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , а вещество растворяется в разбавленных  $\text{HCl}$  или  $\text{HNO}_3$ , то в нем не может быть  $\text{SO}_4^{2-}$  -ионов. Но если открыты  $\text{Ca}^{2+}$  -ионы, следует проверять раствор на присутствие ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , т.к.  $\text{CaSO}_4$  (как уже отмечалось) заметно растворим в кислотах.

При обнаружении  $\text{Ag}^+$  -ионов в веществе, растворимом в воде и кислотах, следует сделать вывод об отсутствии анионов II аналитической группы.

### 4.4.2. Подготовка исследуемого раствора к анализу анионов

Часть средней пробы, предназначенную для определения анионов, растворяют в том или ином растворителе (см. 4.3.2; 4.3.3; 4.3.4) и готовят раствор к анализу.

Подготовка заключается в удалении из раствора так называемых катионов «тяжелых металлов», к которым причисляют все катионы, кроме ионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . Мешающее действие катионов «тяжелых металлов» связано с тем, что многие из них окрашены, кроме того, они могут проявлять окислительно-восстановительные свойства и давать осадки с рядом анионов. Для анализа анионов можно использовать раствор, который содержит только катионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . Для удаления катионов «тяжелых металлов» к исследуемому раствору в фарфоровой чашке прибавляют в избытке насыщенный раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , осторожно кипятят содержимое в течение 10-15 минут при постоянном перемешивании. При этом анионы переходят в раствор в виде солей натрия, а катионы остаются в осадке в виде средних, основных солей или гидроксидов:



Осадок и раствор переносят в коническую пробирку и центрифугируют. Осадок оставляют для испытания на ряд анионов:  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ , т.к. некоторые фосфаты, сульфиды, галогениды серебра с трудом разлагаются содой и анионы неполностью переходят в раствор.

Раствор после кипячения с содой называют «содовой вытяжкой», его используют для анализа анионов.

#### *Методические рекомендации*

1. Если исследуемое вещество содержит только ионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , то операция получения «содовой вытяжки» отпадает. В этом случае растворяют небольшую часть средней пробы в 3 – 5 мл очищенной  $\text{H}_2\text{O}$  и анализируют анионы, как описано в гл. 3.

2. Карбонат-ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  обнаруживать в «содовой вытяжке», конечно, нельзя, т.к. их вносят при обработке раствора содой. Открывают  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионы в отдельной порции раствора исследуемого вещества до получения «содовой вытяжки» или при действии кислот на сухую пробу.

3. Прежде чем приступить к анализу анионов, часть содовой вытяжки нейтрализуют до  $\text{pH} \approx 7$  разбавленной уксусной кислотой и в этом растворе открывают  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионы и др. Другую часть вытяжки нейтрализуют раствором  $\text{HNO}_3$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 моль/л) и в нем открывают  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -ионы.

Нейтрализацию проводят *очень осторожно*, хорошо перемешивая раствор после прибавления каждой капли кислоты, избегая её избытка, т.к. иначе можно потерять «летучие» анионы. Кроме того, осадки катионов «тяжелых металлов» могут снова раствориться. Если при нейтрализации приготовленного раствора образуется осадок, его отделяют центрифугированием и отбрасывают.

4. Некоторые катионы «тяжелых металлов» осаждаются при кипячении с содой неполностью, например, амфотерные гидроксиды могут перейти в «содовую вытяжку» в виде анионов  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{SnO}_2^{2-}$  и др. Катионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  образуют комплексные соединения, например  $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ , и частично остаются в растворе, придавая ему окраску. Но при правильной нейтрализации эти комплексы разлагаются и катионы переходят в осадок:



#### *4.4.3. Анализ анионов*

Исследование смеси веществ неизвестного состава на анионы проводится по методикам, приведенным в гл. 3.

\* \* \*

В Государственной Фармакопее и Фармакопейных статьях приводятся аналитические методики качественного и количественного анализа различных лекарственных веществ, утвержденные Фармакопейным государственным комитетом России.

Качественный химический анализ применяется в фармацевтическом и фармакопейном анализах для контроля *подлинности* и *чистоты* лекарственных средств, поэтому изучение и знание химических свойств, реакций обнаружения, методов анализа катионов и анионов необходимы для дальнейшего освоения студентами курсов фармацевтической и токсикологической химии, фармацевтической технологии, фармакогнозии и других профильных дисциплин.

Эти знания необходимы провизору в его практической деятельности.

## Ситуационные задачи

1. Ион аммония удаляют из раствора, содержащего катионы натрия и калия двумя способами. Докажите необходимость и целесообразность этой процедуры с помощью соответствующих уравнений реакций. Опишите способы удаления иона аммония. Какой из методов удаления предпочтительнее и почему?
2. Исследуемый раствор содержит катионы:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и осадок, нерастворимый в хлороводородной и серной кислотах. Обоснуйте и предложите оптимальную схему анализа указанных ионов в присутствии осадка, учитывая, что некоторые из них мешают обнаружению друг друга. Напишите уравнения реакций идентификации катионов. Какие реакции являются фармакопейными?
3. Раствор зеленого цвета имеет кислую реакцию среды и содержит обильный белый осадок, растворимый в концентрированной хлороводородной кислоте. Какие ионы предположительно находятся в растворе? Подтвердите эти предположения соответствующими уравнениями реакций. Можно ли, кроме пробирочных реакций, использовать другие методы идентификации одного из ионов?
4. Исследуемый раствор не имеет окраски, не содержит осадка, реакция среды кислая ( $\text{pH} = 2-4$ ). При нанесении 2-3 капель этого раствора на медную пластинку и потирании ее фильтровальной бумагой не наблюдаются какие-либо внешние эффекты. Какие катионы могут отсутствовать в данном растворе? Ответ обоснуйте.
5. Получена положительная проба на присутствие в растворе анионов-окислителей и анионов-восстановителей. Какие реагенты были использованы при этом? При действии хлороводородной кислоты на исследуемый раствор выделяются бурые пары газа с резким запахом. О каком анионе идет речь? Какими реакциями можно подтвердить присутствие этого иона в растворе? Какие реакции обнаружения являются фармакопейными? Напишите уравнения всех реакций этой ситуационной задачи.
6. Исследуемый раствор содержит йодид- и бромид-ионы. На раствор действуют избытком хлорной воды в присутствии органического растворителя. Содержимое пробирки встряхивают несколько раз, при этом органический слой сразу же окрашивается в желтый цвет. Какая ошибка была допущена при анализе? Как правильно провести определение бромид- и йодид-ионов при совместном присутствии? Объясните происходящие процессы с позиции положения элементов в периодической системе элементов Д.И. Менделеева и подтвердите внешние аналитические эффекты соответствующими уравнениями реакций.

7. Вещество хорошо растворяется в разбавленных азотной и хлороводородной кислотах. При анализе были обнаружены катионы  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ . Какой анион отсутствует в этих растворах?

8. Исследуемый образец хорошо растворим в воде. В полученном растворе найдены катионы, образующие малорастворимые осадки с  $S^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  ионами. Могут ли эти анионы присутствовать в образце?

9. Белое кристаллическое вещество А окрашивает пламя газовой горелки в фиолетовый цвет и хорошо растворяется в воде. К этому раствору прибавляют разбавленную серную кислоту и раствор, содержащий вещество В. В результате реакции образуется вещество С, окрашивающее при экстракции слой органического растворителя в желтый цвет. Установите формулу вещества А. Напишите уравнения соответствующих реакций.

10. Дана смесь сухих солей, содержащих кристаллы голубого, розового и белого цвета. После отбора средней пробы была изучена растворимость образца в различных растворителях. Выяснилось, что часть пробы в воде нерастворима, но растворяется в хлороводородной кислоте с бурным выделением пузырьков газа. Кроме того, раствор мутнеет и при этом ощущается запах жженой серы. Какие катионы и анионы могут присутствовать в исследуемой смеси? Какую справочную литературу следует использовать при решении этого вопроса? Каким способом можно проверить возможную частичную растворимость средней пробы в воде?



6. Какого цвета катион  $\text{Co}^{2+}$  в водном растворе?
  - а) розовый
  - б) синий
  - в) бесцветный
7. Укажите реактивы, используемые для обнаружения анионов летучих и неустойчивых кислот.
  - а)  $\text{HCl}$
  - б)  $\text{NaOH}$
  - в)  $\text{NH}_3$  (водн.)
8. В какой цвет окрашивают пламя  $\text{Li}^+$ -ионы?
  - а) малиново-красный
  - б) желтый
  - в) фиолетовый
9. Как проводится проба на присутствие анионов-окислителей?
  - а) действием раствора  $\text{I}_2$
  - б) действием раствора  $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.)
  - в) действием хлорной воды
10. Какие соединения применяют при заболеваниях щитовидной железы?
  - а)  $\text{KI}$
  - б)  $\text{KCl}$
  - в)  $\text{KBr}$

## 3 вариант

1. Назовите групповой реагент для катионов III аналитической группы:  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{Ba}^{2+}$ ;  $\text{Sr}^{2+}$ .
  - а)  $\text{HCl}$
  - б)  $\text{H}_2\text{SO}_4$
  - в)  $\text{NaOH}$
2. Есть ли групповой реагент для катионов I аналитической группы:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Li}^+$ ? Ответ обоснуйте.
  - а) да
  - б) нет
3. В чем растворяется осадок  $\text{PbI}_2$ ?
  - а) в избытке  $\text{KI}$
  - б)  $\text{HCl}$
  - в)  $\text{H}_2\text{SO}_4$
4. Укажите реагенты, дающие реакции открытия катиона  $\text{Co}^{2+}$ .
  - а) реактив Ильинского
  - б)  $\text{NaOH}$
  - в)  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в ацетоне
5. Какие свойства проявляют анионы  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ?
  - а) окислительные
  - б) восстановительные
  - в) нейтральные
6. Какого цвета катион  $\text{Cr}^{3+}$  в водном растворе?
  - а) бесцветный
  - б) сине-фиолетовый
  - в) желтый
7. Какие реакции обнаружения иона  $\text{Al}^{3+}$  считаются фармакопейными?
  - а) с ализарином
  - б) с солями кобальта (образование «тенаровой сини»)
  - в) гидролиз  $\text{NaAlO}_2$  в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (сух.)
8. В какой цвет окрашивают пламя ионы  $\text{K}^+$ ?
  - а) фиолетовый
  - б) зеленый
  - в) желтый
9. Как проводится проба на присутствие анионов летучих и неустойчивых кислот  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  и др.?
  - а) действием раствора  $\text{HCl}$
  - б) действием раствора  $\text{NaOH}$
10. Для каких целей в медицине применяют раствор натрия хлорида?
  - а) физиологический раствор
  - б) стимулирует кроветворение
  - в) дезинфицирующее действие

1. Назовите групповой реагент для катионов VI аналитической группы:  
 $\text{Co}^{2+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Cd}^{2+}$ ;  $\text{Hg}^{2+}$ ;  $\text{Ni}^{2+}$ .  
а)  $\text{HCl}$                       б)  $\text{H}_2\text{SO}_4$                       в) избыток  $\text{NH}_3$  (водн., конц.)
2. Назовите групповой реагент для анионов I аналитической группы:  
 $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  и др.  
а)  $\text{AgNO}_3$                       б)  $\text{KCl}$                       в)  $\text{BaCl}_2$
3. В чем растворяется железо (II) гидроксид?  
а)  $\text{HCl}$                       б)  $\text{NH}_3$  (водн.)                      в)  $\text{H}_3\text{PO}_4$
4. Укажите реактивы, дающие реакции открытия  $\text{NO}_2^-$ -иона.  
а) антипирин                      б)  $\text{H}_2\text{SO}_4$                       в) магниезиальная смесь
5. Какие свойства проявляют анионы  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ?  
а) окислительные                      б) нейтральные                      в) восстановительные
6. Укажите цвет катиона  $\text{Fe}^{3+}$  в водном растворе.  
а) желтый                      б) бесцветный                      в) зеленый
7. С какими реагентами реакции обнаружения  $\text{Zn}^{2+}$ -иона считаются фармакопейными?  
а) с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$                       б) с дитизоном                      в) с  $\text{Na}_2\text{S}$
8. В какой цвет окрашивают пламя  $\text{Sr}^{2+}$ -ионы?  
а) карминово-красный                      б) желтый                      в) голубой
9. Как проводится проба на присутствие анионов-восстановителей?  
а) действием раствора  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.)  
б) действием раствора  $\text{I}_2$   
в) действием раствора  $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.)
10. Какие препараты применяют при лечении анемии?  
а)  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$                       б) ферроплекс                      в)  $\text{MgCl}_2$

## Матрица правильных ответов к тестируемому контролю

Вопрос \ Вариант	1	2	3	4
1	а	в	б	в
2	б	а	б	в
3	а	а, б	а	а
4	а	б, г	а, в	а, б
5	б	а, б	а	б
6	б	а	б	а
7	в	а	б	а, б
8	а	а	а	а
9	а, б	б	а	а, б
10	а	а	а	б

## Список литературы

*Основная*

1. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. – М.: Высшая школа, 2005.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2005.
3. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения /под ред. академика Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 1999.
4. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа /под ред. академика Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2000.
5. Пономарёв В.Д. Аналитическая химия (в двух частях). Ч. 1. Теоретические основы. Качественный анализ – М.: Высшая школа, 1982.
6. Практикум по аналитической химии/под ред. В.Д. Пономарёва, Л.И. Ивановой. – М.: Высшая школа, 1983.
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989.

*Дополнительная*

1. Основы аналитической химии. Практическое руководство /под ред. академика Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2001.
2. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Высшая школа, 1973.
3. Шемякин Ф.М., Карпов А.И., Брусенцов А.Н. Аналитическая химия. – М.: Высшая школа, 1974.
4. Крешков А.П. Основы аналитической химии. В 3 частях. – М.: Химия, 1977.
5. Бессероводородные методы качественного полумикроанализа /под ред. А.П. Крешкова. – М.: Высшая школа, 1979.
6. Журнал аналитической химии. Ежемесячное издание Российской академии наук.
7. Государственная Фармакопея СССР. XI издание. Вып. 1. Общие методы анализа. – М.: Медицина, 1987.
8. Государственная Фармакопея СССР. XI издание. Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. – М.: Медицина, 1990.

## Справочное приложение 1

## ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ:

1. При выполнении лабораторных работ по аналитической химии необходимо соблюдать общие правила работы и техники безопасности.
2. Во время работы в лаборатории следует находиться только в спецодежде (халате).
3. Не рекомендуется загромождать рабочее место лишней посудой, реактивами, посторонними предметами.
4. Химические реактивы, посуду следует использовать только по назначению.
5. При обращении с электронагревательными приборами следует соблюдать меры предосторожности.
6. При использовании открытого пламени спиртовки следует соблюдать правила противопожарной безопасности.
7. При нагревании растворов в пробирках устье пробирки следует направлять в сторону во избежание разбрызгивания горячей жидкости.
8. При попадании кислоты или щелочи на кожу необходимо смыть их проточной водой и обработать поверхность:  
в случае кислоты – раствором пищевой соды (натрий водородкарбоната), в случае щелочи – 1%-ным раствором борной кислоты.
9. При попадании кислоты или щелочи в глаза следует промыть их проточной водой и обратиться к врачу.
10. Остатки реактивов после окончания работ следует выливать в специальные склянки для слива.
11. После окончания работы используемую посуду следует тщательно вымыть и сдать лаборанту.

**НЕ РАЗРЕШАЕТСЯ** в лаборатории пить воду и другие напитки, принимать пищу, находиться в верхней одежде.

Ядовитые и токсические вещества, их физиологическое действие и меры первой помощи при отравлении приведены в табл. 15

Таблица 15. Ядовитые и токсические вещества и меры первой помощи при отравлении

Вещества	Физиологическое действие	Меры первой помощи
Азотная кислота $\text{HNO}_3$	Раздражающе действует на дыхательные пути и глаза (токсический отек легких проявляется через 6-12 часов)	Свежий воздух, покой, тепло. Вдыхание кислорода. Сульфаниламидные препараты (2 г), аскорбиновая кислота (0,5г), кодеин (0,015 г). Искусственное дыхание без сжатия грудной клетки. Вызов врача
Серная кислота $\text{H}_2\text{SO}_4$	Пары вызывают раздражение слизистых оболочек	Свежий воздух. Обильное промывание желудка водой, промывание дыхательных путей 2%-ным раствором питьевой соды. Закапать в нос 2-3 капли 2%-го раствора эфедрина. Теплое молоко с содой. Вызов врача
Хлороводородная кислота $\text{HCl}$	Пары раздражают дыхательные пути и глаза	Свежий воздух, покой, тепло. Ингаляция и полоскание рта 2-3%-ным раствором питьевой соды. Теплое молоко с содой. При попадании внутрь – промывание желудка. Вызов врача
Калий гидроксид $\text{KOH}$ Натрий гидроксид $\text{NaOH}$	Резкое раздражающее и прижигающее действие	Вдыхание теплого водяного пара (в воду добавить немного лимонной кислоты). Теплое молоко с медом. При попадании внутрь смазать слизистые оболочки рта и горла 1%-ным раствором новокаина. Глотать кусочки льда. Вызов врача
Соли бария	Ядовиты при попадании в организм. Сердечные яды	Промывание желудка 1%-ным раствором $\text{Na}_2\text{SO}_4$ или $\text{MgSO}_4$ . Принятие каждые 5 минут по столовой ложке того же 10%-ного раствора. Молоко или белковая вода. Вызов врача

Вещества	Физиологическое действие	Меры первой помощи
Соли мышьяка	Ядовиты при попадании в органы пищеварения. Вдыхание пыли раздражает слизистые оболочки	Промывание желудка (выпить 8-10 стаканов со взвесью оксида магния – 2 столовые ложки на 2 л воды и вызвать рвоту). Слабительное (1 столовая ложка глауберовой соли). При ослаблении сердечной деятельности – кофеин, кордиамин. При судорогах – растирание конечностей, грелки. Вызов врача
Соли ртути	Ядовиты при попадании в органы пищеварения	Промывание желудка подкисленной водой (20 капель разбавленной HCl, 3-4 г лимонной кислоты на стакан воды). Вызвать рвоту. Давать молоко, белковую воду. Вызов врача
Соли свинца	Ядовиты при попадании в органы пищеварения	Промывание желудка большим количеством раствора сернокислого магния
Аммиак	Раздражает слизистые оболочки	Свежий воздух, покой, дышать над паром с добавленной лимонной кислотой. Пить теплое молоко с минеральной водой или питьевой содой. Закапать в нос 3%-ный раствор нафтизина. В случае нарушения дыхания немедленная госпитализация
Хлор, хлорная вода	Пары раздражают дыхательные пути. При сильных отравлениях может быть отек легких	Полный покой, согревание. Ингаляция 2%-ным раствором соды или натрий тиосульфата. Пить теплое молоко с «боржом» или питьевой содой. В тяжелых случаях вдыхание кислорода. Срочная госпитализация

## Справочное приложение 2

Таблица 16. Растворимость оснований и некоторых солей в воде

Катионы Анионы	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	
OH <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Н	-	-	М	М	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Н	М	М	Н	М	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Н	-	М	М	М	Н	-	-	-	М	М	-	М	Н	Н	Н	-	Н	?	?	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	М	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
S <sup>2-</sup>	Н	Р	Р	-	Н	Н	Н	Р	Р	Р	-	-	Н	Н	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н
Cl <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Br <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	Р	Р	Р	Р	М
J <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Р	Р	Р	Н
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р

Р - растворим, Н - нерастворим, М - малорастворим,

- - соединение разлагается, подвергается гидролизу или не существует,

? - данные отсутствуют

Таблица 17. Произведение растворимости (ПР) некоторых малорастворимых электролитов при 18 – 25<sup>0</sup>С

Электролит	ПР	Электролит	ПР
Pb(OH) <sub>2</sub>	$7,9 \cdot 10^{-16}$	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$1,2 \cdot 10^{-12}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^{-32}$	BaCO <sub>3</sub>	$4 \cdot 10^{-10}$
Cr(OH) <sub>3</sub>	$6,3 \cdot 10^{-31}$	CaCO <sub>3</sub>	$3,8 \cdot 10^{-9}$
Zn(OH) <sub>2</sub>	$1,2 \cdot 10^{-17}$	MgCO <sub>3</sub>	$2,1 \cdot 10^{-5}$
Sn(OH) <sub>2</sub>	$6,3 \cdot 10^{-27}$	CdCO <sub>3</sub>	$1,0 \cdot 10^{-12}$
Fe(OH) <sub>2</sub>	$8 \cdot 10^{-16}$	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,3 \cdot 10^{-9}$
Fe(OH) <sub>3</sub>	$6,3 \cdot 10^{-38}$	SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-7}$
Mg(OH) <sub>2</sub>	$7,1 \cdot 10^{-12}$	BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-7}$
Mn(OH) <sub>2</sub>	$1,9 \cdot 10^{-13}$	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Sb(OH) <sub>3</sub>	$4 \cdot 10^{-42}$	CaCrO <sub>4</sub>	$7,1 \cdot 10^{-4}$
Cu(OH) <sub>2</sub>	$2,2 \cdot 10^{-20}$	BaCrO <sub>4</sub>	$1,2 \cdot 10^{-10}$
Cd(OH) <sub>2</sub>	$2,2 \cdot 10^{-14}$	PbCrO <sub>4</sub>	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Ni(OH) <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-15}$	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$1,3 \cdot 10^{-20}$
Co(OH) <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^{-15}$	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-29}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	$2,5 \cdot 10^{-13}$
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$1,3 \cdot 10^{-18}$	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^{-97}$
PbCl <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^{-5}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	$5,2 \cdot 10^{-23}$	CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$
PbBr <sub>2</sub>	$9,1 \cdot 10^{-6}$	CoS	$4 \cdot 10^{-21}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	$4,5 \cdot 10^{-29}$	Cu <sub>2</sub> S	$2,5 \cdot 10^{-48}$
PbI <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-9}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-5}$	NiS	$3,2 \cdot 10^{-19}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	AgBrO <sub>3</sub>	$5,5 \cdot 10^{-5}$
CaSO <sub>4</sub>	$2,5 \cdot 10^{-5}$	AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$
PbSO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-8}$	Ag <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^{-17}$
SrSO <sub>4</sub>	$3,2 \cdot 10^{-7}$	Ag <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	$1 \cdot 10^{-22}$
Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$6,8 \cdot 10^{-7}$	KHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	$3 \cdot 10^{-4}$

Таблица 18. Константы ионизации и рК некоторых слабых электролитов

Электролит	Константы ионизации	$pK = -\lg K$
<b>Кислоты</b>		
Азотистая $HNO_2$	$K = 4,00 \cdot 10^{-4}$	3,40
Борная $H_3BO_3$	$K = 5,70 \cdot 10^{-10}$	9,24
Мышьяковая $H_3AsO_4$	$K_1 = 5,62 \cdot 10^{-3}$	2,25
	$K_2 = 1,70 \cdot 10^{-7}$	6,77
	$K_3 = 2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
Мышьяковистая $H_3AsO_3$	$K_1 = 5,80 \cdot 10^{-10}$	9,24
	$K_2 = 3,00 \cdot 10^{-14}$	13,52
Фосфорная $H_3PO_4$	$K_1 = 7,51 \cdot 10^{-3}$	2,12
	$K_2 = 6,23 \cdot 10^{-8}$	7,21
	$K_3 = 2,20 \cdot 10^{-13}$	12,67
Сернистая $H_2SO_3$	$K_1 = 1,30 \cdot 10^{-2}$	1,89
	$K_2 = 5,00 \cdot 10^{-6}$	5,30
Сероводородная $H_2S$	$K_1 = 5,70 \cdot 10^{-8}$	7,24
	$K_2 = 1,20 \cdot 10^{-15}$	14,92
Угльная $H_2CO_3$	$K_1 = 4,31 \cdot 10^{-7}$	6,37
	$K_2 = 5,61 \cdot 10^{-11}$	10,25
Винная $H_2C_4H_4O_6$	$K_1 = 1,04 \cdot 10^{-3}$	2,98
	$K_2 = 4,55 \cdot 10^{-5}$	4,34
Уксусная $CH_3COOH$	$K = 1,86 \cdot 10^{-5}$	4,74
Щавелевая $H_2C_2O_4$	$K_1 = 5,90 \cdot 10^{-2}$	1,23
	$K_2 = 6,40 \cdot 10^{-5}$	4,19
<b>Основания</b>		
Водный раствор аммиака	$K = 1,79 \cdot 10^{-5}$	4,74
Барий гидроксид $Ba(OH)_2$	$K_2 = 2,30 \cdot 10^{-1}$	0,64
Кальций гидроксид $Ca(OH)_2$	$K_2 = 3,00 \cdot 10^{-2}$	1,5
Свинец гидроксид $Pb(OH)_2$	$K_1 = 9,60 \cdot 10^{-4}$	3,02
	$K_2 = 3,00 \cdot 10^{-8}$	7,52

Таблица 19. Константы нестойкости и устойчивости некоторых комплексных ионов

Комплексообразователь	Комплексный ион	$K_{\text{нест.}} (1/\beta)$	$\beta$	$\lg \beta$
$\text{Ag}^+$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$1,47 \cdot 10^7$	7,17
	$[\text{AgS}_2\text{O}_3]^-$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{13}$	13
	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-21}$	$1 \cdot 10^{21}$	21
$\text{Al}^{3+}$	$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$2 \cdot 10^{-24}$	$5 \cdot 10^{23}$	23,7
$\text{Cd}^{2+}$	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^7$	7
	$[\text{CdCl}_4]^{2-}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^2$	2,04
	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-17}$	$7 \cdot 10^{16}$	16,9
$\text{Co}^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^4$	4,9
	$[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^3$	2,2
$\text{Co}^{3+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$6 \cdot 10^{-36}$	$1,7 \cdot 10^{35}$	35,2
$\text{Cu}^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$4,6 \cdot 10^{-14}$	$2,2 \cdot 10^{13}$	13,3
$\text{Cu}^+$	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$5 \cdot 10^{-28}$	$2 \cdot 10^{27}$	27,3
$\text{Fe}^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$5 \cdot 10^{-37}$	$2 \cdot 10^{36}$	36,3
$\text{Fe}^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^3$	3,23
	$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$7 \cdot 10^{11}$	11,86
$\text{Hg}^{2+}$	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-22}$	$1 \cdot 10^{22}$	22
	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$6 \cdot 10^{-17}$	$1,7 \cdot 10^{16}$	16,2
	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-31}$	$2 \cdot 10^{30}$	10,3
$\text{Ni}^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \cdot 10^8$	8,2
	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$3 \cdot 10^{-16}$	$3,3 \cdot 10^{15}$	15,5
$\text{Sn}^{4+}$	$[\text{SnCl}_6]^{2-}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$0,7 \cdot 10^1$	0,8
$\text{Zn}^{2+}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$	$2,8 \cdot 10^9$	9,4
	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-17}$	$5 \cdot 10^{16}$	16,7

Таблица 20. Стандартные окислительно – восстановительные потенциалы ( $E^0$  или  $\varphi^0$ )

Окисленная форма	n	Восстановленная форма	$E^0$ , В	Окисленная форма	n	Восстановленная форма	$E^0$ , В
$F_2(г)$	2	$2F^-$	+2,87	$Cu^{2+}$	2	$Cu(тв)$	+0,34
$NaBiO_3 + 6H^+$	2	$Bi^{3+} + Na^+ + 3H_2O$	+1,80	$S_4O_6^{2-}$	2	$2S_2O_3^{2-}$	+0,22
$H_2O_2 + 2H^+$	2	$2H_2O$	+1,77	$SO_4^{2-} + 4H^+$	2	$H_2SO_3 + H_2O$	+0,17
$2BrO_3^- + 12H^+$	10	$Br_2 + 6H_2O$	+1,52	$Cu^{2+}$	1	$Cu^+$	+0,15
$MnO_4^- + 8H^+$	5	$Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51	$Sn^{4+}$	2	$Sn^{2+}$	+0,15
$PbO_2 + 4H^+$	2	$Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,46	$S + 2H^+$	2	$H_2S$	+0,14
$ClO_3^- + 6H^+$	6	$Cl^- + 3H_2O$	+1,45	$2H^+$	2	$H_2(г)$	0
$Cl_2(г)$	2	$2Cl^-$	+1,36	$Pb^{2+}$	2	$Pb(тв)$	-0,13
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	6	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33	$Sn^{2+}$	2	$Sn(тв)$	-0,14
$MnO_2(тв) + 4H^+$	2	$Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,29	$Ni^{2+}$	2	$Ni^0$	-0,23
$O_2(г) + 4H^+$	4	$2H_2O$	+1,23	$Cd^{2+}$	2	$Cd^0$	-0,40
$2IO_3^- + 12H^+$	10	$I_2 + 6H_2O$	+1,19	$Cr^{3+}$	1	$Cr^{2+}$	-0,41
$Br_2(ж)$	2	$2Br^-$	+1,09	$Fe^{2+}$	2	$Fe(тв)$	-0,44
$HNO_2 + 4H^+$	1	$NO(г) + 2H_2O$	+0,99	$2CO_2(г) + 2H^+$	2	$H_2C_2O_4$	-0,49
$NO_3^- + 4H^+$	3	$NO(г) + 2H_2O$	+0,96	$As(тв) + 3H^+$	3	$AsH_3(г)$	-0,60
$NO_3^- + 3H^+$	2	$HNO_2 + H_2O$	+0,94	$Zn^{2+}$	2	$Zn(тв)$	-0,76
$Ag^+$	1	$Ag(тв)$	+0,80	$Mn^{2+}$	2	$Mn(тв)$	-1,19
$NO_3^- + 2H^+$	1	$NO_2(г) + H_2O$	+0,80	$Al^{3+}$	3	$Al(тв)$	-1,66
$Fe^{3+}$	1	$Fe^{2+}$	+0,77	$Mg^{2+}$	2	$Mg(тв)$	-2,37
$H_3AsO_4 + 2H^+$	2	$HAsO_2 + 2H_2O$	+0,56	$Na^+$	1	$Na(тв)$	-2,71
$I_2$	2	$2I^-$	+0,54	$Ca^{2+}$	2	$Ca(тв)$	-2,76
$Cu^+$	1	$Cu(тв)$	+0,52	$K^+$	1	$K(тв)$	-2,92
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	1	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,36	$Li^+$	1	$Li(тв)$	-2,96

Таблица 21. Коэффициенты активности ионов

Ионная сила раствора Ион	0,0005	0,0010	0,0025	0,0050	0,0100	0,0250	0,0500	0,1000	0,2000
Однозарядный	0,98	0,97	0,95	0,93	0,90	0,87	0,81	0,76	0,70
Двухзарядный	0,91	0,87	0,82	0,74	0,67	0,57	0,46	0,38	0,24
Трехзарядный	0,80	0,73	0,64	0,54	0,44	0,33	0,25	0,18	0,04
Четырехзарядный	0,68	0,58	0,45	0,35	0,26	0,16	0,10	0,07	0,003

## Предметный указатель

- Адсорбция 12  
 Ализарин 23, 52, 58, 78, 133  
 Алюминиевые лаки 52  
 Аммиачные комплексы 17, 19, 39, 71, 115  
 Аммиачно-фосфатная классификация катионов 15  
 Амфолиты 16, 17  
 Анализ вещества  
 -- дробный 14  
 -- изотопный 8  
 -- капельный 11, 14  
 -- качественный 7, 9, 13  
 -- количественный 8  
 -- макро- 13  
 -- микро- 13  
 -- микрокристаллоскопический 28, 29  
 -- молекулярный 8  
 -- полумикроанализ 13  
 -- систематический 15  
 -- системный 8  
 -- структурный 8  
 -- ультрамикро- 13  
 -- фазовый 8  
 -- фармакопейный 10  
 -- фармацевтический 9  
 -- функциональный 8  
 -- химический 7  
 -- элементный 8  
 Аналитическая классификация  
 -- анионов по группам 82  
 -- катионов по группам 16  
 Аналитические свойства 9  
 Аналитические признаки веществ 9  
 Аналитические реакции 10  
 -- анионов I группы 97  
 -- анионов II группы 102  
 -- анионов III группы 104  
 -- арсенат-иона 55-57, 84  
 -- арсенит-иона 55, 56, 84  
 -- ацетат-иона 108, 109  
 -- борат-иона 84, 94, 95, 101  
 -- бромат-иона 84, 86, 96, 103, 104  
 -- бромид-иона 84, 102, 103  
 -- йодид-иона 84, 102, 103  
 -- карбонат-иона 84, 99  
 -- катиона алюминия 51, 52  
 --- аммония 31-33  
 --- бария 41-43  
 --- висмута (III) 65, 66  
 --- железа (II) 63, 64  
 --- железа (III) 64, 65  
 --- кадмия 72, 73  
 --- калия 29, 30  
 --- кальция 43, 44  
 --- кобальта 73-75  
 --- лития 27, 28  
 --- магния 61, 62  
 --- марганца (II) 62  
 --- меди 71, 72  
 --- мышьяка (III) 55, 56  
 --- мышьяка (V) 56, 57  
 --- натрия 28, 29  
 --- никеля (II) 75  
 --- олова (II) 54, 55  
 --- ртути (I) 37  
 --- ртути (II) 73  
 --- свинца 36, 37  
 --- серебра 38  
 --- стронция 43  
 --- сурьмы (III) 66, 67  
 --- хрома (III) 53, 54  
 --- цинка 52, 53  
 -- нитрат-иона 84, 86, 107, 108  
 -- нитрит-иона 84, 86, 104-107  
 -- оксалат-иона 84, 86, 99, 100  
 -- ортофосфат-ионов 100, 101  
 -- роданид-иона 104  
 -- селективные 10

- специфические 10
- сульфат-иона 97
  
- сульфид-иона 87, 101, 102
- сульфит-иона 87, 97, 98
- тиосульфат-иона 87, 98, 99
- тиоцианат-иона 104
- фторид-иона 101
- хлорид-иона 86, 102
- Антипирин 105, 107, 117
- Ацидокомплексы 67
  
- Берлинская лазурь 25, 63, 64, 124
- Бумага лакмусовая 31, 33, 64
  
- Внутрикомплексные соединения 52, 53, 61, 62, 74, 75
- Водородный показатель (рН) 13
  
- Гидроксикомплексы 16, 51, 54, 58, 78, 80
- Гидролиз 51, 65-67, 71, 99, 108
- Гетерополисинь 23, 55
  
- Диметилглиоксим 63, 64, 75, 76
- Дитизон 53
- Дифениламин 106, 108
- Дифенилбензидин 106
- Дифенилдифенохинондиимин 106
- Дробный анализ 14
  
- Зелень Ринмана 53
  
- Инструментальные методы анализа 9
  
- Квартование 120
- Кислота азотистая 105, 136, 142
  - азотная 84
  - борная 94, 142
  - винная 29, 30
  - мышьяковистая 55, 142
  - мышьяковая 55, 142
  - салициловая 65
  - серная 10, 41, 85, 87, 99, 104, 106-108, 138
  - сернистая 142
  - сероводородная 142
  - сульфаниловая 10, 104, 105
  - сурьмянистая 68, 124
  - тетраборная 94
  - тиосерная (серноватистая) 98
  - угольная 56, 142
  - уксусная 108, 109, 142
  - фосфорная 142
  - хлороводородная 48, 67, 80, 87, 102, 138
  - щавелевая 62, 99, 142
- Кислотно-основная классификация 15, 16
- Комплексные соединения 10, 60
- Константы нестойкости 137
- Константы устойчивости 137
- Константы ионизации 136
- Координационные соединения 60
- Крахмал 56, 86, 110, 115
  
- Лекарственная форма 7
  
- Магнезиальная смесь 56
- Макроанализ 13
- Метод квартования 120
- Методика анализа 7
- Методы анализа 7

- разделения 12
- физико-химические 9
- физические 8, 9
- химические 8
- хроматографические 12
- Микроанализ 13
- Микрокристаллоскопические реакции 28, 29, 61
- «Мокрый» способ 13
- Молибденовая жидкость 56, 59, 100, 117
- Молибденовая синь 101
  
- $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол 26, 74
- Нитроантипирин 92, 107
- Нитрозоантипирин 92, 116, 117
- Нитрозо-R-соль 26, 75
  
- Окислительно-восстановительные свойства 85
- Окрашивание пламени 10, 121
- Оксихинолин 21, 62, 69
- Органические растворители 54, 57, 74, 86, 104, 115
- Осаждение 27, 42, 44
- Открываемый минимум 11, 12
  
- Перлы 122
- Полумикроанализ 13
- Полярография 9
- Потенциал стандартный 85, 138
- Предел обнаружения 28
- Предельное разбавление 11
- Произведение растворимости 114, 135
  
- Разбавление предельное 11, 12
  
- Растворимость веществ 134
- Реагент групповой 15, 16
- специфический 10
- Реактив Грисса 105
- Ильинского 74, 76, 77
- Несслера 31, 33
- Чугаева 63, 64, 75, 76
- Реакции микрокристаллоскопические 28, 29
- окислительно-восстановительные 85
- специфические 10, 14
  
- Салициловая кислота 65
- Селективность 10
- Системный анализ 8
- Систематический анализ 15
- Структурный анализ 8
- Спектроскопия 8
- Спектрофотометр 9
- Спектры излучения и поглощения 8
- Специфическая реакция 10, 35
- Специфический реагент 10
- Специфичность 10
- Способы выполнения реакций 13
- Сульфидная (сероводородная) классификация катионов 15
- Сульфосалициловая кислота 65
- «Сухой» способ 13
  
- Тенаровая синь 51
- Турнбулева синь 63
  
- Ультрамикроанализ 13
- Условия выполнения аналитических реакций 13
- проведения реакции 30
- Устойчивость реакций 12

Фармакопейная статья 9, 129  
- реакция 10  
Фармакопейные методы анализа 9  
Фармакопея 10, 82, 129

Физико-химические методы анализа  
9  
Фильтровальная бумага 73, 78

Хроматографическая бумага 11, 66-  
68, 73

Хроматографические методы 12  
Хроматография 15

Чувствительность 10-12, 14, 28

Электродный потенциал 12  
Электрохимические параметры 9  
Элементный анализ 8  
Экстрагирование 103, 115  
Экстракция 12

## Именной указатель

Грисс П.	105	Несслер	31, 32, 33, 47
Золотов Ю.А.	7	Ринман	53, 57
Ильинский М.А.	74, 76, 77	Тенар Л.Ж.	51, 57
Менделеев Д.И.	9	Чугаев Л.А.	10, 64, 75

Учебное издание

**Учебное пособие по аналитической химии.  
Качественный анализ**

Учебное пособие  
Под редакцией проф. М.С. Юсубова

Авторы:

Тихонова Ольга Кенсориновна, к.х.н., доцент  
Белоусова Надежда Ивановна, к.х.н., доцент  
Шевцова Татьяна Андреевна, ст. преподаватель

---

Подписано в печать 12 января 2009 г.  
Формат 60x84  $\frac{1}{6}$  . Бумага офсетная.  
Печать ризограф. Гарнитура «Times». Печ. лист. 9,4  
Тираж 250 экз. Заказ №

---

Отпечатано в лаборатории оперативной полиграфии СибГМУ  
634050, Томск, ул. Московский тракт, 2