

Лекция 7

Тема 2.2 Катионы I и II аналитических групп. Анализ смеси катионов I-II групп.

Трудоемкость: 2 часа

Содержание:

Катионы I аналитической группы. Общая характеристика. Свойства катионов натрия, калия, аммония. Реактивы. Условия осаждения ионов калия и натрия в зависимости от концентрации, реакции среды, температуры. Применение их соединений в медицине.

Катионы II аналитической группы. Общая характеристика. Свойства катионов серебра, свинца (II). Групповой реактив. Его действие. Реактивы. Использование амфотерности в открытии катионов II группы. Значение соединений катионов II группы в медицине.

Конспект:

ПЕРВАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА – РАСТВОРИМАЯ

К первой аналитической группе относят катионы щелочных металлов калия K^+ , натрия Na^+ , аммония NH_4^+ .

Большинство солей катионов 1-ой группы представляют собой кристаллические порошки, хорошо растворимые в воде. Вследствие этого катионы 1-ой аналитической группы не имеют группового реактива и их открывают с помощью специальных дробных реакций. Открытию катионов 1-ой аналитической группы мешают катионы других групп, поэтому при проведении качественного анализа из раствора сначала необходимо удалить катионы других групп с помощью осадочных реакций.

Водные растворы солей катионов I группы бесцветны. Калий и натрий образуют сильные основания KOH и $NaOH$. Их соли с сильными кислотами типа соляной, серной, азотной в воде устойчивы и не подвергаются гидролизу. Только со слабыми кислотами соли Na^+ и K^+ подвергаются гидролизу, для этих солей $pH > 7$. Гидроксид аммония NH_4OH ($NH_3 \cdot H_2O$) – слабое основание, поэтому соли аммония с сильными кислотами в воде легко гидролизуются. Соли аммония летучи и в отличие от солей щелочных металлов легко удаляются при нагревании и прокаливании смесей солей. Эти свойством пользуются при удалении из смеси солей аммония:



Катионы 1-ой аналитической группы широко распространены в природе, являясь важными составными частями земной коры, океанов,

морей, биосферы. Их соли получили широкое распространение в химии, сельском хозяйстве и т.д.

Применение в медицине и фармации солей катионов 1 аналитической группы.

Катионы калия и натрия входят в состав протоплазмы, крови, тканей и органов растений и животных. Поэтому их используют в медицине и фармации.

Хлорид натрия является главной составной частью плазмозамещающих жидкостей. Применяется в виде изотонического раствора внутривенно для выравнивания и поддержания нормального осмотического давления при больших потерях крови, как дезинтоксикационное средство при обезвоживании организма. Широко применяют изотонический раствор хлорида натрия для растворения лекарственных средств, при постановке инъекций и инфузий. Его также используют в качестве изотонирующего средства для глазных капель. Гипертонические растворы (3%, 5%, 10%) применяются наружно в виде примочек и компрессов, при лечении гнойных ран. А также его применяют для ванн, обтираний, полосканий, ингаляций (1 и 2% растворы) при заболеваниях верхних дыхательных путей.

Бромид натрия, бромид калия и бромид аммония часто применяют как успокаивающие средства, при неврастении, неврозах, истерии, повышенной раздражительности, бессоннице, а также при эпилепсии внутрь в растворах и микстурах.

Сульфат натрия используют как слабительное средство.

Гидрокарбонат натрия применяют при повышенной кислотности желудочного сока, вводят в состав кровозаменяющих растворов, ряда лекарственных веществ для регуляции рН.

Гидроксид аммония в виде 10% раствора используют при обморочных состояниях, как средство, возбуждающее при вдыхании паров деятельность дыхательных центров, для мытья рук в хирургической практике.

Хлорид аммония применяют диуретическое и отхаркивающее средство.

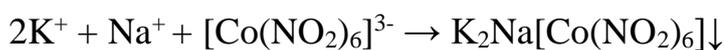
Катионы калия, натрия и аммония входят в состав многих лекарственных препаратов типа кислот.

Реакции катиона калия (K⁺)

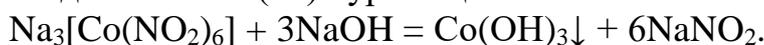
1. Окрашивание пламени (фармакопейный тест). При выполнении этой реакции тонкую платиновую или нихромовую проволочку, смачивают 25% хлороводородной кислотой и вносят в бесцветное пламя горелки. Прокаливают до тех пор, пока окрашивание пламени не прекратится. Затем раскаленной проволокой касаются мелкого порошка или опускают ее в раствор соли калия и снова вносят в бесцветное пламя горелки. Ионы калия, окрашивают пламя горелки в фиолетовый цвет; при рассматривании через

синее стекло в пурпурно-красный. Присутствие ничтожных следов натрия, окрашивающего пламя в желтый цвет, маскирует окраску.

2. Реагент – натрия гексанитрокобальтат (III) – $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (реакция фармакопейная) дает с растворами солей калия кристаллический осадок желтого цвета $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$:

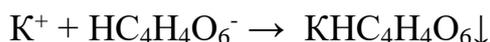
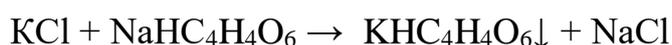


В щелочной среде реакцию обнаружения K^+ проводить нельзя, так как в этой среде гексанитрокобальтат (III) натрия разлагается с образованием гидроксида кобальта (III) бурого цвета:

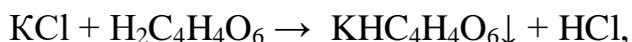


В сильных кислотах осадок $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ растворяется с образованием нестойкой кислоты гексанитрокобальтата (III) водорода $\text{H}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Реакцию обнаружения ионов калия следует проводить в отсутствии ионов NH_4^+ , так как последние дают аналогичный осадок с $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Рассматриваемая реакция обнаружения иона калия более чувствительна, чем реакция с гидротартратом натрия.

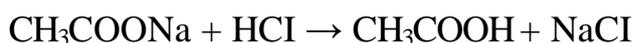
3. Реагент – винная кислота – $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ или гидротартрат натрия – $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (реакция фармакопейная). Гидротартрат натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ с ионом калия образует в нейтральной среде на холоду белый кристаллический осадок:



Если реакцию проводят с винной кислотой,



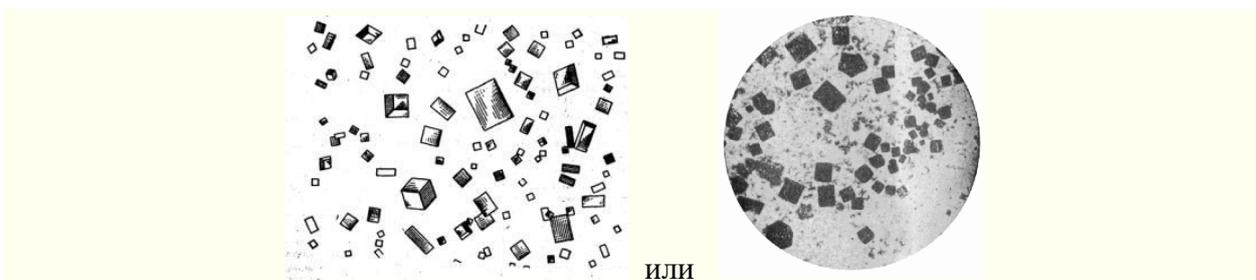
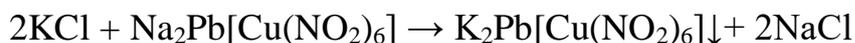
также выпадает осадок $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, который может растворяться в соляной кислоте. Поэтому добавляют 1 каплю раствора ацетата натрия.



Сильная кислота HCl свяжется ацетатом натрия и заместится на уксусную кислоту, в которой осадок $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ не растворим.

Для ускорения выпадения осадка охладить пробирку водой, потирая стенки пробирки стеклянной палочкой для создания центров кристаллизации. Катионы аммония мешают открытию калия, т.к. образуют аналогичный осадок. Требуется разделение ионов. Реакция малочувствительна, требует значительной концентрации ионов калия.

4. Реагент – гексанитрокупрат (III) свинца и натрия – $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$. На предметное стекло наносят каплю раствора соли калия, осторожно упаривают над пламенем горелки до образования белой каёмки капли. Охлаждают и прибавляют каплю раствора гексанитрокупрата (II) свинца и натрия. Через 1-2 мин наблюдают под микроскопом образование в жидкости черных или коричневых кубических кристаллов $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]\downarrow$:

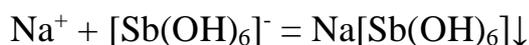
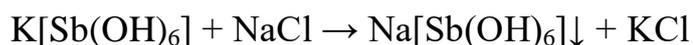


Реакции катиона натрия (Na^+)

1. Окрашивание пламени (фармакопейный тест). Соли натрия окрашивают бесцветное пламя горелки в желтый цвет. Реакция очень чувствительна.

См. методику проведения пирохимической реакции на ионы K^+ .

2. Реагент – калия гексагидроксостибиат (пироантимонат калия) $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ – (реакция фармакопейная) с катионом натрия в нейтральных и слабощелочных растворах образует белый кристаллический осадок $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$:

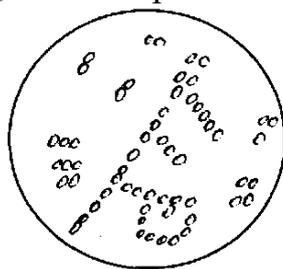


Обнаружение иона Na^+ с помощью гексагидроксостибиата (V) калия проводят в нейтральном или слабощелочном растворе, так как кислоты разлагают реагент: $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^- + \text{H}^+ = \text{HSbO}_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$, образуя белый аморфный осадок метасурьмяной кислоты. Щелочи растворяют осадок $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ с образованием хорошо растворимой средней соли: $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^- + 2\text{OH}^- = \text{SbO}_4^{3-} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Соли аммония, дающие в результате гидролиза кислую реакцию среды, также разлагают исходный реактив с образованием метасурьмяной кислоты. Поэтому добиваются отсутствия в растворе ионов NH_4^+ до определения в нем ионов K^+ .

Для образования центров кристаллизации и скорейшего выпадения осадка гексагидроксостибиата (V) натрия реакцию проводят при охлаждении и протирают стенки пробирки стеклянной палочкой.

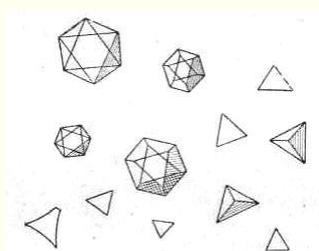
Данную реакцию можно проводить микрокристаллоскопически.
Кристаллы $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ мелкие, как бисер.



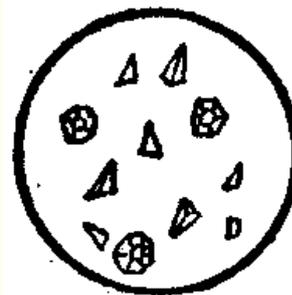
3. Реагент - цинкуранилацетат $\text{Zn}[(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8]$. С цинкуранилацетатом в уксуснокислом растворе катионы натрия Na^+ образуют желтый кристаллический осадок натрий цинк уранилацетата:



На предметное стекло наносят каплю раствора NaCl , слегка упаривают до начала образования белой каемки по краям капли и прибавляют каплю раствора цинкуранилацетата. Через 2-4 мин наблюдают под микроскопом образование желтых октаэдрических и тетраэдрических кристаллов.



или



Реакции катиона аммония (NH_4^+)

1. Реагент – едкие щелочи – NaOH или KOH (реакция фармакопейная) выделяют из растворов солей аммония, при нагревании, газообразный аммиак:

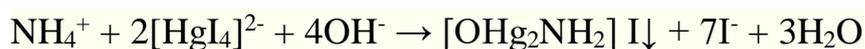


Выделяющийся аммиак можно обнаружить с помощью влажной красной лакмусовой бумажки, которая окрашивается, в синий цвет.

При большой концентрации выделяющегося аммиака его можно обнаружить и по запаху.

2. Реагент – реактив Несслера смесь – $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и KOH . Этот реактив дает с аммонийными солями красно-бурый осадок:





При очень малых количествах солей аммония вместо осадка образуется желтый раствор; при большом их количестве – осадок растворяется. Реакция очень чувствительна. Ионы калия и натрия не мешают определению ионов аммония.

Анализ смеси катионов первой аналитической группы.

Смесь солей, содержащих катионы 1-ой группы, растворяют в воде и проводят качественные реакции. Ввиду того, что катионы калия и аммония дают одинаковые реакции, сначала открывают ион аммония специфичными для него реакциями с реактивом Несслера и со щелочами. В присутствии катиона аммония, калий открыть нельзя, поэтому для того, чтобы открыть калий. Необходимо удалить катион аммония. Удаление проводят, упаривая часть раствора и прокаливая осадок в тигле. Охлаждают тигель и растворяют осадок в воде. Полноту удаления аммония проверяют реактивом Несслера.

Открытие катиона натрия осуществляют, используя раствор цинкуранилацетата или раствор калия гексагидроксостибиата (V).

Катион калия открывают реакциями с винной кислотой или гексанитрокобальтатом(III) натрия.

ВТОРАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА - ХЛОРИДНАЯ

Соляная кислота с ионами серебра Ag^+ , свинца Pb^{2+} , ртути (I) Hg_2^{2+} образует трудно растворимые осадки хлоридов. Так как остальные катионы, изучаемые нами, не дают нерастворимых хлоридов, соляная кислота может быть использована в качестве группового реактива на катионы II группы.

Применение в медицине и фармации солей катионов 2 аналитической группы.

Серебро и его соли известны своими антисептическими свойствами. Физиологическая роль серебра в живом организме изучена недостаточно. Серебро относится к ультрамикроэлементам. Это означает, что оно находится в организме в концентрации менее 10-12 %. Ионы серебра в очень низкой концентрации стерилизуют питьевую воду и подавляют развитие бактерий. В медицине для дезинфекции слизистых оболочек применяются коллоидные растворы серебра со специальными добавками. Нитрат серебра AgNO_3 (ляпис) - вяжущее и прижигающее средство, используется наружно. Применяется в стоматологии для серебрения корневых каналов и кариозных полостей зубов перед их пломбированием. Нитрат и хлорид серебра применяются для пропитки перевязочного материала - бумаги, ваты, марли.

Ртуть известна своей токсичностью, что связано с агглютацией (слипанием, склеиванием) эритроцитов, ингибированием ферментов. Ртутное заражение почвы, природных вод, растений и животных в настоящее время характерно для многих регионов планеты. Оно связано с поступлением в биосферу большого количества ртути в виде продуктов промышленного производства, выхлопов транспорта, ядохимикатов. Ртуть накапливается главным образом в печени и почках. При хроническом отравлении ртутью и ее соединениями («меркуризм») появляются металлический привкус во рту, сильное слюнотечение, слуховые и обонятельные галлюцинации, головные боли, наблюдается ослабление памяти. Хотя все соли ртути ядовиты, некоторые из них применяются в медицине.

В связи с высокой токсичностью ртуть почти полностью вытеснена из медицинских препаратов. Ее соединения (в частности, мертиолят) иногда используются в малых количествах как консервант для вакцин.

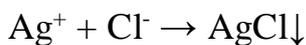
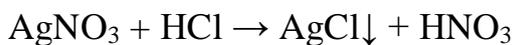
В медицине используют не только соединения, но и саму ртуть и ее пары (ртутные термометры (1 термометр – 2г ртути), ртутные манометры в аппаратах для измерения кровяного давления). Ультрафиолетовые лучи, полученные от ртутнокварцевых ламп, глубоко прогревают ткани, губительно действуют на многие микроорганизмы.

Однако вплоть до 1960-х годов соединения ртути использовались в медицине очень активно, например хлорид ртути (I) (каломель) Hg_2Cl_2 — слабительное; антисептик.

Свинец и его соединения весьма токсичны вследствие денатурационного действия на белки. Биологическая роль свинца не установлена. Его соединения токсичны. У рабочих различных производств, связанных с получением и применением свинца, могут встречаться явления острого и хронического отравления (сатурнизм). При сатурнизме наблюдается ряд симптомов поражения ЦНС (головная боль, бессонница, судороги, галлюцинации, атрофия зрительного нерва), а также нарушения функции почек (альбуминурия) и желудочно-кишечного тракта («свинцовые колики»). В медицине соединения свинца применяются только наружно как антисептические и вяжущие средства. Оксид свинца PbO входит в состав свинцового пластыря, используемого при воспалительных заболеваниях кожи, фурункулезе. Добавки свинца используют при изготовлении одежды для медперсонала рентгеновских кабинетов (фартуки, рукавицы, шлемы), так как свинец поглощает рентгеновские и γ -лучи.

Реакции обнаружения катионов серебра (Ag⁺)

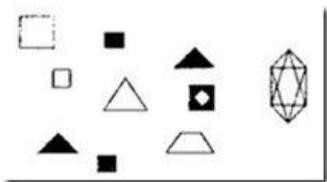
1. Групповой реагент – соляная кислота – HCl (реакция фармакопейная) – дает с ионами серебра белый творожистый осадок:



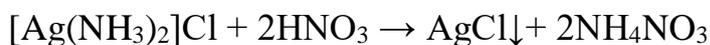
Осадок хлорида серебра хорошо растворяется в растворе аммиака с образованием комплексного соединения:



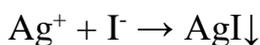
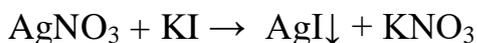
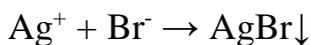
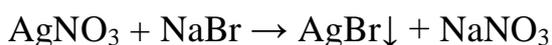
При медленной кристаллизации из аммиачных растворов выпадает $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ в виде мелких характерных кристаллов – шестиугольников, треугольников и звездочек:



при подкислении азотной кислотой эта соль разрушается:



Растворы других галогенидов (бромидов и йодидов) образуют с ионами серебра желтоватый AgBr и желтый AgI осадки:

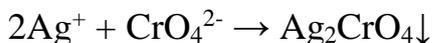
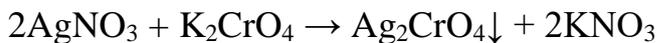


Осадок бромид серебра растворяется в растворе аммиака частично, а йодид серебра нерастворим.

2. Йодид калия KJ дает светло - желтый осадок AgI
 $\text{AgNO}_3 + \text{KJ} \rightarrow \text{AgI}\downarrow + \text{KNO}_3$

AgI не растворим в HNO_3 , NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

3. Реагент – калия хромат – K_2CrO_4 образует кирпично-красный осадок Ag_2CrO_4 , растворимый в азотной кислоте и растворе аммиака, но нерастворимый в уксусной кислоте:



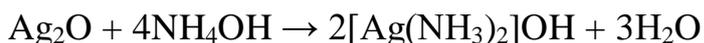
4. Реагент – раствор формальдегида – $HCOH$ (реакция фармакопейная).

$[Ag(NH_3)_2]OH$ – гидроксид диамминсеребра известен как раствор Толленса. Он используется в качественной реакции на альдегиды (реакция серебряного зеркала). Его готовят непосредственно перед проведением опыта.

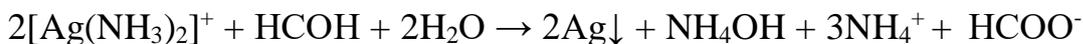
Приготовление реактива Толленса:



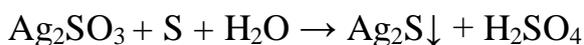
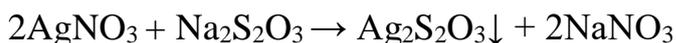
Осадок оксида серебра растворяется в избытке раствора аммиака:



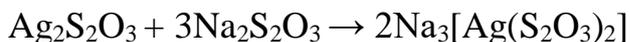
Проведение опыта:



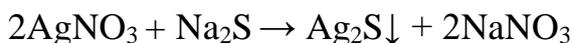
5. Реагент - тиосульфат натрия - $Na_2S_2O_3$ дает с ионами Ag^+ осадок белый, который быстро желтеет, буреет и переходит в черный.



$Ag_2S_2O_3$ – растворим в избытке $Na_2S_2O_3$ с образованием комплексной соли:



6. Реагент –сульфид натрия или аммония образуют черный Ag_2S , не растворимый в разбавленных кислотах:

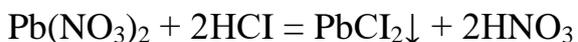


7. Реагент щелочь – осаждает черно-коричневый осадок оксида серебра, растворимый в аммиаке и азотной кислоте



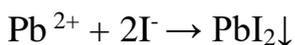
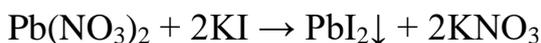
Реакции обнаружения катиона свинца (Pb²⁺)

- 1. Реагент – соляная кислота – HCl** дает с ионами свинца белый хлопьевидный осадок, легко растворимый в горячей воде:



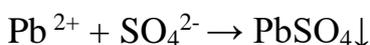
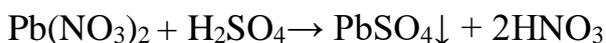
К раствору с осадком добавляют 0,5 мл дистиллированной воды и нагревают смесь на водяной бане. Наблюдают растворение осадка и постепенное его выпадение при охлаждении раствора.

- 2. Реагент – калия иодид – KI** дает с ионами свинца осадок йодида свинца (II) желтого цвета:



Получив осадок, прибавляют в пробирку несколько капель воды и 2 н раствора уксусной кислоты и нагревают. При этом осадок растворяется, но при охлаждении (погружении пробирки в холодную воду) йодид свинца (II) снова появляется в виде блестящих золотистых кристаллов. Эта специфическая для Pb²⁺ реакция является одной из наиболее красивых реакций в аналитической химии.

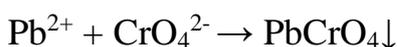
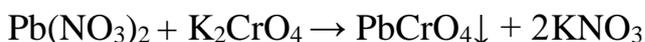
- 3. Реагент - серная кислота - H₂SO₄** и растворимые сульфаты образуют с ионами свинца белый кристаллический осадок сульфата свинца (II).



Осадок растворим при нагревании в растворах щелочей, вследствие образования тетрагидроксоплюмбатов (II):

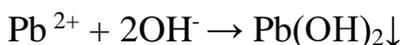
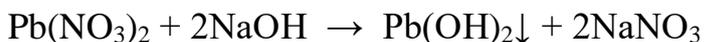


- 4. Реагент - калия хромат - K₂CrO₄**. При его добавлении к раствору соли свинца образуется осадок желтого цвета PbCrO₄:



Осадок растворяется в растворах щелочей, в растворе аммиака и в уксусной кислоте, а в разбавленной азотной кислоте растворяется частично. Эта реакция на ионы Pb^{2+} является наиболее чувствительной и позволяет отличить $PbCrO_4$ и $BaCrO_4$, который не растворяется в $NaOH$.

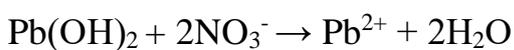
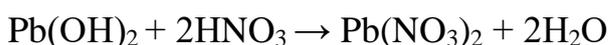
5. Реагент - щелочь - $NaOH$ или KOH с катионом Pb^{2+} образует белый осадок гидроксида свинца (II):



Гидроксида свинца (II) обладает амфотерными свойствами и растворяется в щелочах:

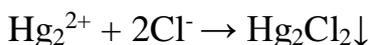
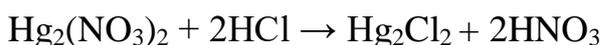


и кислотах:



Реакции обнаружения катионов ртути (I) (Hg_2^{2+})

1. Групповой реагент - соляная кислота - HCl дает труднорастворимый белый осадок хлорида ртути (I):

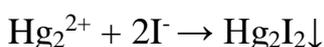
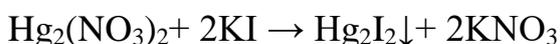


Хлорид свинца растворяется в горячей воде.

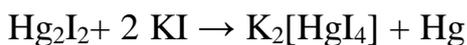
Белый осадок хлорида одновалентной ртути Hg_2Cl_2 при взаимодействии с аммиаком темнеет из-за выделения металлической ртути:



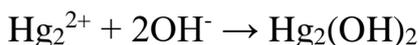
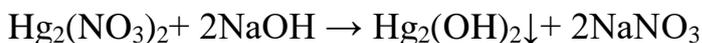
2. Реагент - йодид калия - KI , при которой образуется осадок Hg_2I_2 грязно-зеленого цвета:



В избытке йодида калия Hg_2I_2 растворяется и выделяется ртуть:



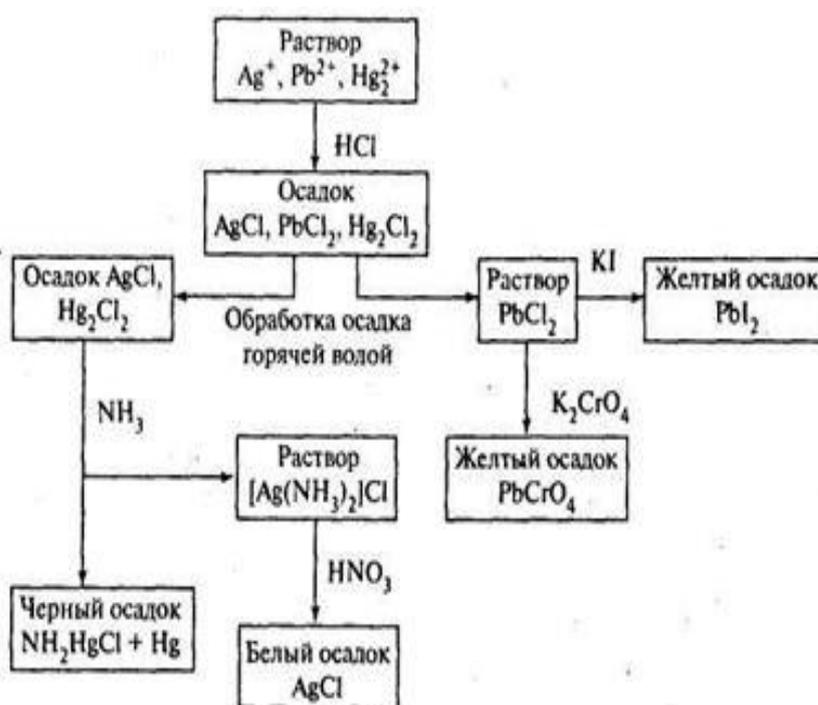
3. Реагент - щелочь – NaOH взаимодействует с ионом Hg_2^{2+} с образованием гидроксида ртути (I), который вследствие неустойчивости разлагается, образуя осадок черного цвета.



Образовавшийся белый осадок сравнительно быстро темнеет. Это связано с реакцией диспропорционирования (самоокисление-самовосстановление):



Схема анализа смеси катионов второй аналитической группы



Анализ смеси катионов I - II группы.

В растворе возможны катионы K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Pb^{2+} .

1. Дробно открываем NH_4^+ кипячением со щелочью.

Техника удаления NH_4^+ :

1мл раствора выливают в выпарительную чашку, выпаривают досуха и прокалывают до полного разложения солей NH_4^+ под тягой. После

прекращения выделения белых паров, остаток в чашке прокаливают еще 10-15 минут. Охлаждают, добавляют очищенную воду и пробуют на наличие NH_4^+ реактивом Несслера. Если NH_4^+ удален не полностью, операцию повторяют. Если NH_4^+ удален полностью, раствор делят на 2 части, открывают Na^+ и K^+ . Катион Na^+ можно не открывать, т. к. он открыт дробно.

2. Дробно открываем Na^+ по окрашиванию пламени горелки.

3. Дробно открываем Ag^+ или Pb^{2+} с K_2CrO_4 если осадок выпал желтый, значит в растворе Pb^{2+} это выпал PbCrO_4 ; Ag^+ отсутствует. Если выпал осадок кирпично-красный, то это Ag_2CrO_4 , но о наличии Pb^{2+} говорить невозможно.

Далее систематически открываем другие катионы:

