

Федеральное агентство по здравоохранению и социальному развитию  
Казанский государственный медицинский университет  
Кафедра фармацевтической химии с курсами  
аналитической и токсикологической химии

РУКОВОДСТВО К ЛАБОРАТОРНЫМ ЗАНЯТИЯМ  
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
Качественный анализ

Учебно-методическое пособие по аналитической химии  
для студентов II курса фармацевтического факультета

КАЗАНЬ 2007

Печатается по решению Центрального координационно-методического совета Казанского государственного медицинского университета

Составители:  
старший преподаватель Абдуллина С. Г.,  
доцент Щукин В. А.

Рецензенты:  
профессор кафедры общей и органической химии, д.х.н. Никитина Л.Е.,  
доцент кафедры фармацевтической технологии, к.ф.н. Меркурьева Г.Ю.

Руководство к лабораторным занятиям по аналитической химии. Качественный анализ. Учебно-методическое пособие по аналитической химии для студентов II курса фармацевтического факультета /С.Г. Абдуллина, В.А. Щукин. – Казань: КГМУ, 2007. – 106 с.

Учебно-методическое пособие предназначено для самостоятельной работы на практических занятиях по аналитической химии студентов II курса фармацевтического факультета (очное отделение). Пособие соответствует государственному образовательному стандарту по специальности 040500 – фармация и типовой программе по аналитической химии, утвержденной Министерством здравоохранения Российской Федерации в 2002 г.

Качественный анализ неорганических и органических веществ, осуществляемый химическими методами, основан на реакциях образования осадка определенного цвета, формы и свойств, окрашенного растворимого соединения или окрашенного продукта окислительно-восстановительной реакции, а также газа со специфическими химическими и физическими свойствами.

Химические реакции обнаружения различаются по технике и методике выполнения и по способу наблюдения. Реакции можно выполнять «мокрым» и «сухим» путем. Чаще применяют анализ «мокрым» путем; при этом исследуемое вещество необходимо предварительно растворить в воде, кислоте или щелочи. Если вещество нерастворимо, следует сплавить его, например со щелочью, а затем уже полученный сплав растворить в воде или кислоте. Реакции, выполняемые «мокрым» путем, проводят преимущественно в пробирках, и результат реакции наблюдают визуально.

Реакции «сухим» путем иногда используют для анализа твердых веществ, но чаще для проведения предварительных испытаний. Реакции проводят в фарфоровой ступке.

По количеству вещества или смеси веществ (пробы), используемой для анализа, различают макро-, полумикро-, микро-, субмикро- и ультрамикроанализ (табл. 1). Размер пробы определяет характер операций и технику проведения. При этом содержание компонентов может быть самым разным. На лабораторных занятиях анализ рекомендуется проводить полумикрометодом: объем раствора не должен превышать 2 мл, масса проб – 0,1 г.

Таблица 1. Масштабы аналитического эксперимента

Вид анализа	Масса пробы, г	Объем раствора, мл
Макроанализ	> 0,1	10 – 10 <sup>3</sup>
Полумикроанализ	0,01 – 0,1	10 <sup>-1</sup> – 10
Микроанализ	< 0,01	10 <sup>-2</sup> – 1
Субмикроанализ	10 <sup>-4</sup> – 10 <sup>-3</sup>	< 10 <sup>-2</sup>
Ультрамикроанализ	< 10 <sup>-4</sup>	< 10 <sup>-3</sup>

Согласно рекомендации отделения аналитической химии Международного союза чистой и прикладной химии (ИЮПАК) различают специфические и избирательные (селективные) методы, реакции и реагенты. Специфическими называют те методы, реакции или реагенты, с помощью которых в данных условиях можно обнаружить только одно вещество; избирательными – методы, реакции и реагенты, позволяющие обнаружить небольшое число веществ. Избирательность достигается правильным выбором и установлением соответствующих условий реакции. Реакцию или реагент можно сделать более

избирательными или иногда даже специфическими варьированием рН, концентрации, маскированием, изменением степени окисления элементов, температуры. По избирательности реагенты можно разделить на три группы:

1. Специфические реагенты: крахмал для обнаружения  $I_2$ , NaOH или КОН для обнаружения  $NH_4^+$ .

2. Избирательные (селективные) реагенты: диметилглиоксим в аммиачном буферном растворе реагирует с  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и другими катионами.

3. Групповые реагенты, используемые в систематическом анализе смеси катионов: HCl на катионы II аналитической группы,  $H_2SO_4$  на катионы III аналитической группы (по кислотно-основной классификации) и т.д.

Обнаружение элементов при совместном присутствии можно проводить дробным и систематическим методами анализа. Систематический метод анализа смеси ионов основан на предварительном разделении ионов на группы с помощью групповых реагентов с последующим обнаружением ионов внутри каждой аналитической группы отдельно. При этом следует строго соблюдать определенную последовательность при разделении аналитических групп и обнаружении ионов внутри группы. Дробный метод анализа основан на применении специфических и селективных реагентов. Дробное обнаружение ионов с использованием селективных реагентов возможно благодаря устранению мешающих ионов, изменению рН и других условий. Для устранения мешающего влияния сопутствующих ионов используют, главным образом, два пути:

1. Маскирование мешающих ионов. Для этого используют химические реакции, протекающие в той же фазе, что и реакции с обнаруживаемым ионом, и приводящие к уменьшению концентрации мешающих ионов или реагента. Для маскирования и демаскирования применяют реакции комплексообразования, кислотно-основные и окислительно-восстановительные.

2. Избирательное распределение компонентов анализируемой смеси между двумя разделяющими фазами (методы разделения). Наибольшее значение имеют осаждение, экстракция и хроматография.

## ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РЕАКЦИЙ

*Реакции в пробирке.* Исследуемый раствор (2-3 капли) вносят в пробирку капиллярной пипеткой так, чтобы кончик пипетки не коснулся стенок пробирки. Соблюдая условия проведения реакции, прибавляют 2-3 капли реагента. Наблюдают внешний эффект реакции.

*Микрорисалоскопические реакции.* Каплю исследуемого раствора помещают на чистое и сухое предметное стекло, рядом помещают каплю реагента и соединяют их стеклянной палочкой. Капля должна быть небольшой ( $\varnothing$  5-10 мм). Под микроскопом наблюдают форму кристаллов. Наблюдение начинают через некоторое время после внесения реагента. В различных точках капли условия роста кристаллов различны. По периферии, где в большей степени испаряется растворитель, кристаллы образуются в первую очередь. В центре капли, где испарение не имеет большого значения, кристаллы появляются позже.

*Капельные реакции.* Каплю раствора реагента наносят на полоску фильтровальной бумаги (для этого концом капилляра слегка прикасаются к бумаге). Пятно должно быть круглой формы ( $\varnothing$  2-3 мм). В центр полученного пятна аналогичным образом наносят каплю исследуемого раствора.

*Реакции методом растирания.* Небольшое количество исследуемого твердого вещества растирают на фарфоровой пластинке или в ступке с примерно равным количеством твердого реагента. Если в исследуемом веществе присутствуют ионы обнаруживаемого элемента, растертая смесь приобретает характерную окраску продукта взаимодействия этих ионов с реагентом. Большинство реакций при растирании твердых веществ идет с участием воды, адсорбированной из воздуха или содержащейся в данном соединении в виде кристаллизационной воды, и к реакциям «сухим» путем они могут быть отнесены лишь условно.

*Обнаружение с использованием экстракции.* Реакции проводят в пробирках с притертыми пробками. Для понижения предела обнаружения вещества соотношение объемов органической и водной фаз обычно берут 1:3 или 1:4. К нескольким каплям испытуемого раствора в пробирке добавляют все необходимые реагенты и органический растворитель (5-10 капель), закрывают пробирку пробкой и взбалтывают в течение 1-2 мин. После расслаивания наблюдают окраску или люминесценцию слоя органического растворителя.

*Люминесцентные реакции.* Люминесцентные реакции обычно проводят в виде капельных на предметном стекле или на фильтровальной бумаге, реже в пробирках. Выполнение этих реакций требует большой тщательности, так как само свечение (флюоресценция или фосфоресценция) существенно зависит от присутствия примесей, концентрации реагента и определяемого вещества, природы растворителя, температуры. При выполнении люминесцентных реакций (особенно с органическими реагентами) необходимо проводить *контрольный опыт*. Для этого рядом с каплей анализируемого раствора наносят каплю контрольного раствора, содержащего все компоненты, кроме определяемого. Техника нанесения на бумагу капель исследуемого раствора и реагента обычная. Влажное пятно высушивают на воздухе и наблюдают люминесценцию в ультрафиолетовом свете.

## АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ОСНОВНЫХ ОПЕРАЦИЙ

Для проведения качественного анализа необходим набор стеклянной и фарфоровой посуды. В набор входят конические и цилиндрические пробирки вместимостью 3-5 мл. Конические пробирки наиболее удобны для отделения осадка от раствора центрифугированием, вследствие чего их называют «центрифужными». Пробирки помещают в пластмассовые штативы.

Стаканы и конические колбы (обычно вместимостью 10 мл) используют при работе со сравнительно большими объемами растворов. Для выполнения цветных реакций, сопровождающихся характерной окраской осадка или

раствора, можно использовать часовые стекла диаметром 4-5 см и с возможно большей выпуклостью. Плоские предметные стекла (15×75 мм) служат для микрокристаллоскопических реакций. Рекомендуется пользоваться тонкими предметными стеклами, так как при проведении реакций часто приходится прибегать к нагреванию. Фарфоровые чашки вместимостью 5-10 мл служат для выпаривания или нагревания растворов. Фарфоровые тигли применяют для сплавления нерастворимых веществ. Капиллярные пипетки, шпатели, стеклянные палочки используют для отбора растворов, твердых веществ, перемешивания и т.д. Фарфоровые ступки применяют для измельчения проб. Вся стеклянная и фарфоровая посуда должна быть тщательно вымыта. Посуду сначала промывают с помощью ерша содовым раствором, ополаскивают несколько раз водопроводной и затем дистиллированной водой.

*Нагревание и выпаривание.* Пробирки с раствором нагревают в водяной бане – сосуде, заполненном кипящей дистиллированной водой. Нагревание раствора в стакане или колбе ведут, поставив их на асбестированную сетку. Выпаривание растворов для их концентрирования или упаривания досуха проводят в фарфоровых чашках или тиглях на песочных банях или электронагревателях под тягой. Растворение сухого остатка следует проводить после охлаждения чашки или тигля, иначе произойдет разбрызгивание.

*Осаждение.* Реакции осаждения могут иметь двойную цель: обнаружение веществ или отделение одних веществ от других, содержащихся в растворе. В первом случае необязательно, чтобы реакция прошла полностью. Часто бывает достаточно одной капли реагента, чтобы судить о присутствии или отсутствии того или иного вещества. Во втором случае, наоборот, необходимо, чтобы проводимая реакция дошла до конца. Для проверки *полноты* осаждения после центрифугирования выделившегося осадка к прозрачному раствору прибавляют каплю реагента. Если раствор остается прозрачным, осаждение полное. В противном случае операцию осаждения повторяют.

*Отделение раствора от осадка.* Осадок от раствора чаще всего отделяют центрифугированием. Если имеется большое количество жидкости, а осадок не представляет интереса, можно часть раствора для анализа отобрать при помощи пипетки. Для отделения осадка от больших количеств жидкости прибегают к фильтрованию. Перед фильтрованием необходимо правильно поместить фильтр в воронку. Сложенный вчетверо фильтр прижимают так, чтобы он плотно прилегал к стенкам воронки. Правильной формы воронки обычно имеют угол 60°, но бывают и отклонения. В таком случае фильтр необходимо подогнать к воронке, изменив угол изгиба. Воронка при этом должна быть совершенно сухой. Вставленный в воронку фильтр не должен доходить до краев ее на 5–15 мм. После этого, придерживая пальцем, смачивают фильтр дистиллированной водой. Как только фильтр будет достаточно смочен, он перестает «выскакивать» из воронки.

При пользовании центрифугой необходимо соблюдать следующие правила. Для центрифугирования следует использовать конические пробирки, по

возможности, одинаковые по размеру и форме. Жидкость в пробирку наливать надо так, чтобы уровень ее был на 6-8 мм ниже края во избежание попадания жидкости в гильзу центрифуги. Для сохранения баланса каждая пробирка, содержащая пробу, должна быть уравновешена другой пробиркой, содержащей приблизительно равный объем воды. Предохранительную крышку центрифуги нельзя поднимать до ее полной остановки.

При центрифугировании осадки собираются в коническом конце пробирки. Прозрачный раствор сливают с осадка или отбирают пипеткой.

*Промывание осадка.* Осадок после отделения раствора пропитан им и содержит имевшиеся в растворе компоненты. Для достижения полного отделения осадка необходимо промыть. Обычно применяют дистиллированную воду. Достаточно промыть осадок 2-3 раза. Нередко рекомендуется промывать осадки горячей жидкостью. Для промывания осадка в пробирку добавляют 10-15 капель промывной жидкости, тщательно перемешивают смесь стеклянной палочкой, помещают пробирку в водяную баню. После нагревания в течение 1 мин полученную смесь центрифугируют, центрифугат отделяют.

## Часть I. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ

В основу аналитической классификации катионов по группам положено их сходство или различие к действию аналитических реагентов и свойств образующихся продуктов реакции (растворимость в воде, кислотах и щелочах, растворах некоторых реагентов, способность к комплексообразованию, окислительно-восстановительные свойства). Существуют аммиачно-фосфатная, сульфидная, кислотно-основная классификации. Согласно кислотно-основной классификации все катионы делятся на шесть аналитических групп (табл. 2). В соответствии с этой классификацией и будут рассмотрены способы обнаружения и анализа катионов.

Таблица 2. Кислотно-основная классификация катионов

Номер группы	Катионы	Групповой реагент	Характеристика групп
I	$K^+, Na^+, NH_4^+$	Нет	Хлориды, сульфаты и гидроксиды хорошо растворимы в воде
II	$Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}$	Раствор HCl	Образуются нерастворимые в воде хлориды
III	$Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$	Раствор $H_2SO_4$	Образуются нерастворимые в воде сульфаты

Продолжение табл. 2

Номер группы	Катионы	Групповой реагент	Характеристика групп
IV	Zn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Sn <sup>4+</sup> , As <sup>3+</sup> , As <sup>5+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	Раствор NaOH в присутствии H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Образуются амфотерные гидроксиды, растворимые в избытке NaOH
V	Mg <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Sb <sup>5+</sup>	Раствор NaOH или раствор аммиака (25%)	Образуются гидроксиды, нерастворимые в избытке щелочи
VI	Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	Раствор аммиака (25%)	Образуются растворимые в избытке реагента комплексные соединения – аммиакаты

Лабораторная работа № 1  
КАТИОНЫ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Группового реагента нет.

К I аналитической группе относятся катионы K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (близкий по свойствам к катиону калия). Катионы первой группы имеют законченные восьмизлектронные оболочки, заряд (+1), обладают слабыми поляризующими свойствами, мало поляризуются сами. Катионы I группы образуют соединения, хорошо растворимые в воде, и по всем аналитическим классификациям их относят к группе, не имеющей группового реагента. В растворах катионы I группы бесцветны, окраска их соединений обуславливается цветом аниона (хромат-, дихромат-, перманганат-ионами). Катионы I группы образуют малорастворимые соединения только с некоторыми анионами большого радиуса, например хлорат-, гексанитрокобальтат-ионами. Они также дают осадки с некоторыми органическими реагентами, имеющими крупную, легко деформируемую молекулу. В реакции комплексообразования катионы I группы не вступают, так как имеют малый заряд и слабую поляризующую способность, но могут входить во внешнюю сферу комплексов. Ионы Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> не вступают в реакции окисления-восстановления, а NH<sub>4</sub><sup>+</sup> вступает, изменяя степень окисления азота от -3 до +5. Гидроксиды калия и натрия – сильные основания, в растворах полностью ионизированы. Калиевые и натриевые соли слабых кислот подвергаются гидролизу, и их растворы имеют pH > 7. Соли же их, образованные сильными кислотами, не подвергаются гидролизу, и растворы их имеют нейтральную реакцию. Гидроксид аммония (раствор аммиака в воде) – слабое основание, поэтому растворы солей аммония, образованные сильными кислотами, имеют pH < 7 (благодаря гидролизу). Соли аммония, в отличие от

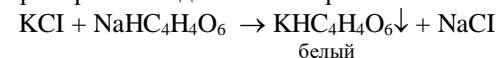
солей калия и натрия, разлагаются при нагревании. Это свойство используется для удаления катионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (прокаливанием). Соли калия и натрия окрашивают бесцветное пламя горелки, что также широко применяется для их идентификации (табл. 3).

Таблица 3. Продукты реакций катионов I аналитической группы

Реагент	Продукты реакций катионов		
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
NaOH			NH <sub>3</sub> ↑ Лучше при нагревании
K[Sb(OH) <sub>6</sub> ]	Na[Sb(OH) <sub>6</sub> ]↓ белый		H[Sb(OH) <sub>6</sub> ]↓ белый
H <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ], Na <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]		K <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]↓ желтый	NH <sub>4</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]↓ желтый
Na <sub>3</sub> [Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]		K <sub>2</sub> Na[Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]↓ желтый	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na[Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]↓ желтый
Na <sub>2</sub> Pb[Cu(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]		K <sub>2</sub> Pb[Cu(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]↓ черный	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Pb[Cu(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]↓ черный
Zn(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Ac <sub>8</sub>	NaZn(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Ac <sub>9</sub> ·9H <sub>2</sub> O↓ зеленовато-желтый	KZn(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Ac <sub>9</sub> ·9H <sub>2</sub> O↓ зеленовато-желтый	NH <sub>4</sub> Zn(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Ac <sub>9</sub> ·9H <sub>2</sub> O↓ зеленовато-желтый
K <sub>2</sub> [HgI <sub>4</sub> ] + KOH			[OHg <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ]I↓ красно-бурый
NaHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>		KHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ↓ белый	NH <sub>4</sub> HC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ↓ белый
Цвет пламени	Желтый	Фиолетовый	Не окрашивает
HClO <sub>4</sub>		KClO <sub>4</sub> ↓ белый	
H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>		K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> ↓ белый	
Na[B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]		K[B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]↓ белый	NH <sub>4</sub> [B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]↓ белый
Na <sub>3</sub> [Bi(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]		K <sub>3</sub> [Bi(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]↓ белый	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Bi(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]↓ белый

ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ КАЛИЯ

*Реакция 1.1 (фармакопейная) с гидротартратом натрия.* В пробирку помещают 5-6 капель раствора хлорида калия, добавляют столько же капель раствора гидротартрата натрия. При охлаждении и потирании стеклянной палочкой о стенки пробирки выпадает белый кристаллический осадок:

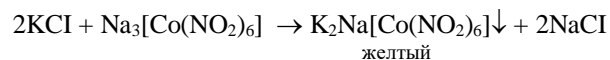


Осадок растворим в минеральных кислотах и щелочах, а также при нагревании и нерастворим в уксусной кислоте.

Данную реакцию выполняют также микрокристаллоскопическим способом: на предметное стекло помещают 1 каплю раствора хлорида калия и рядом 1 каплю раствора гидротартрата натрия. Растворы осторожно приводят в соприкосновение и выдерживают несколько минут. Полученный осадок рассматривают под микроскопом, отмечают форму и цвет кристаллов.

Мешают катионы  $\text{NH}_4^+$ .

*Реакция 1.2 (фармакопейная) с гексанитрокобальтатом (III) натрия.* В пробирку помещают 4-5 капель раствора хлорида калия, добавляют 1-2 капли раствора гексанитрокобальтата (III) натрия. Образуется желтый кристаллический осадок:

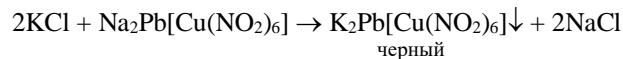


Осадок растворим в сильных кислотах (образование нестойкой, быстро разлагающейся кислоты  $\text{H}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ), в щелочах разлагается с выделением осадка  $\text{Co}(\text{OH})_3$  бурого цвета, нерастворим в уксусной кислоте.

Мешают катионы  $\text{NH}_4^+$ .

*Реакция 1.3 (фармакопейная) – проба на окрашивание пламени.* На кончике графитового стержня (или на нихромовой либо платиновой проволоке) вносят в пламя газовой горелки несколько кристалликов  $\text{KCl}$ . Пламя окрашивается солями калия в фиолетовый цвет, а при рассматривании через синее стекло – в пурпурно-красный.

*Реакция 1.4 с гексанитрокупратом (II) свинца и натрия  $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$  (микрокристаллоскопическая).* На предметное стекло наносят каплю раствора соли калия, осторожно упаривают над пламенем газовой горелки до образования белой каемки по краям капли, охлаждают до комнатной температуры и прибавляют каплю раствора гексанитрокупрата (II) свинца и натрия. Через 1-2 мин наблюдают под микроскопом образование в жидкости черных кубических кристаллов:

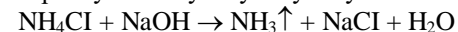


Мешают катионы  $\text{NH}_4^+$ .

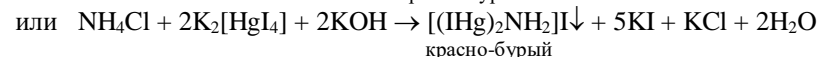
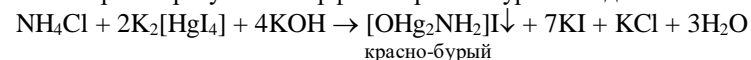
#### ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ АММОНИЯ

*Реакция 1.5 (фармакопейная) с гидроксидом натрия.* В пробирку вносят 8-10 капель раствора соли аммония, прибавляют такой же объем раствора гидроксида натрия и нагревают раствор на водяной бане. Над раствором помещают влажную красную лакмусовую бумагу (или универсальную индикаторную бумагу), не касаясь ею стенок пробирки во избежание попадания

на бумагу капелек щелочного раствора. Выделяющиеся пары аммиака окрашивают влажную красную лакмусовую бумагу в синий цвет:



*Реакция 1.6 (фармакопейная) с реактивом Несслера ( $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$ ).* В пробирку помещают 1-2 капли раствора соли аммония и прибавляют 2-3 капли реактива Несслера. Образуется аморфный красно-бурый осадок:

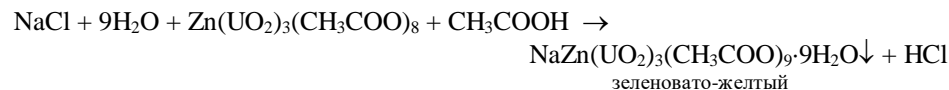


Реакция очень чувствительна. Она обычно рекомендуется для определения следовых количеств ионов аммония, так как в присутствии избытка аммонийных солей осадок может раствориться. Реакцию лучше проводить на часовом стекле.

Реагенты, применяемые для обнаружения ионов аммония, не вступают во взаимодействие с другими катионами I группы.

#### ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ НАТРИЯ

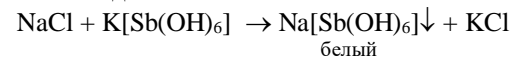
*Реакция 1.7 (фармакопейная) с цинкуранилацетатом.* На предметное стекло наносят каплю раствора хлорида натрия, слегка упаривают до начала образования белой каемки по краям капли и прибавляют каплю раствора цинкуранилацетата. Через 2-3 мин наблюдают под микроскопом образование зеленовато-желтых октаэдрических и тетраэдрических кристаллов:



Мешают катионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ .

*Реакция 1.8 (фармакопейная) – проба на окрашивание пламени.* В пламя газовой горелки вносят несколько кристалликов  $\text{NaCl}$ . Пламя окрашивается в ярко-желтый цвет.

*Реакция 1.9 с гексагидроксостибатом (V) калия.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора хлорида натрия и 2-3 капли раствора гексагидроксостибата (V) калия. Смесь выдерживают несколько минут, а для ускорения реакции пробирку с содержимым охлаждают и потирают её внутренние стенки палочкой. Выпадает белый кристаллический осадок:



Осадок разлагается при действии кислот с образованием аморфного осадка метасурьмяной кислоты  $\text{HSbO}_3$ , при действии щелочи осадок растворяется с образованием  $\text{Na}_3\text{SbO}_4$ .

Реакцию можно провести микрокристаллоскопическим способом: на предметное стекло наносят каплю концентрированного раствора хлорида натрия и одну каплю раствора гексагидроксостибата (V) калия. Через 3-5 минут наблюдают под микроскопом образование кристаллов.

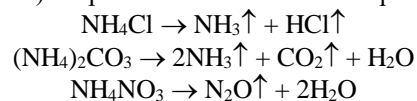
Мешают катионы  $\text{NH}_4^+$ .

### СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Открытию катионов натрия и калия мешают катионы аммония, поэтому вначале открывают катионы аммония, а затем после их удаления в отдельных порциях раствора открывают катионы натрия и калия. Существует несколько способов удаления катионов аммония: термическое разложение, кипячение с раствором щелочи или связывание их раствором формальдегида в гексаметиленetetрамин (уротропин).

*Систематический анализ.* К 2-3 каплям анализируемого раствора прибавляют 2-3 капли реактива Несслера. Появление красно-бурого осадка или окрашивания свидетельствует о наличии катионов аммония. Катионы аммония удаляют. Катионы калия и натрия открывают реакциями 1.1, 1.2 и 1.7, 1.9 соответственно.

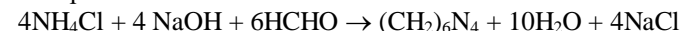
*Удаление катионов аммония термическим разложением:* в фарфоровый тигель помещают 10 капель анализируемого раствора и выпаривают досуха. Образовавшийся сухой остаток осторожно прокалывают до полного удаления катионов аммония (до прекращения выделения белого дыма) и прибавляют по несколько капель дистиллированной воды и разбавленной уксусной кислоты. При образовании мутного раствора, его центрифугируют (фильтруют) и в центрифугате (фильтрате) открывают ионы калия и натрия:



*Удаление катионов аммония кипячением щелочных растворов:* к 5 каплям анализируемого раствора прибавляют 5 капель 2 М раствора гидроксида натрия (для последующего обнаружения катионов калия) или 2 М раствора гидроксида калия (для последующего обнаружения катионов натрия). Пробирку с раствором нагревают на водяной бане до полного удаления аммиака (влажная лакмусовая бумага не должна синеть). После удаления ионов аммония к полученному раствору прибавляют по каплям 2 М раствор уксусной кислоты до нейтральной реакции (по универсальному индикатору), упаривают на водяной бане, охлаждают и открывают катионы натрия или калия.

*Удаление катионов аммония реакцией с формальдегидом:* к 3-4 каплям анализируемого раствора приливают столько же капель 40% раствора формальдегида и 1 каплю фенолфталеина, по каплям добавляют раствор карбоната натрия до появления красной окраски, нагревают 1-2 мин, охлаждают,

подкисляют уксусной кислотой до исчезновения красной окраски, при этом катионы аммония в щелочной среде связываются с формальдегидом в гексаметиленetetрамин:



В полученном растворе открывают катионы калия. Если вместо карбоната натрия взять карбонат калия, то в полученном растворе открывают катионы натрия.

### ВОПРОСЫ

1. Дайте определение понятиям: аналитическая реакция, дробный и систематический анализ, макро-, полумикроанализ.
2. Назовите групповые реагенты, применяемые в кислотно-основном методе качественного анализа. Какие катионы входят в состав I аналитической группы?
3. Специфические и избирательные реакции. Способы повышения избирательности аналитических реакций?
4. Фармакопейные реакции катионов I аналитической группы. Напишите уравнения реакций.
5. В каких условиях проводят обнаружение катионов калия гидротартратом натрия и почему?
6. Какими способами можно удалить катионы аммония из раствора? Напишите уравнения реакций.
7. Каким реагентом можно открыть следовые количества ионов аммония? Напишите уравнение реакции.
8. Напишите схему систематического анализа смеси катионов I аналитической группы.

### Лабораторная работа № 2

#### КАТИОНЫ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ $\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$

Групповой реагент – 2 М хлористоводородная кислота.

Вторая группа катионов – хлоридная группа, которая включает катионы серебра (I), свинца (II), комплексный катион ртути (меркуроион), образующие малорастворимые хлориды. При осаждении катионов 2 группы следует избегать использования избытка концентрированной соляной кислоты, так как могут образоваться растворимые комплексные соединения  $\text{H}[\text{AgCl}_2]$ ,  $\text{H}[\text{PbCl}_3]$ . При температуре воды 100 °С растворимость хлорида свинца увеличивается в 3 раза, в то время как растворимость хлорида серебра и хлорида ртути практически остается прежней. Это свойство используется для отделения катиона свинца от катиона серебра и меркуроиона. Необходимо учитывать, что из-за значительной растворимости хлорида свинца в холодной воде, ион свинца (II) не удастся полностью осадить действием соляной кислоты.

Хлорид серебра хорошо растворим под действием аммиака с образованием комплексной соли  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ , в то время как хлорид ртути (I) при

взаимодействии с раствором аммиака образует хлорид димеркураммония, который неустойчив и разлагается на малорастворимый хлорид ртути и металлическую ртуть, которая придает осадку черный цвет.

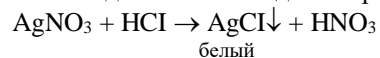
$\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  в водных растворах бесцветны. Степень их окисления легко изменяется под действием окислителей и восстановителей. Из их солей в воде нерастворимы, кроме хлоридов, также сульфаты, сульфиды, йодиды, бромиды, хроматы, оксалаты, фосфаты и карбонаты, растворимы нитраты и ацетаты. При действии щелочей на  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hg}_2^{2+}$  образуются гидроксиды, быстро разлагающиеся на оксиды  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Hg}_2\text{O}$  и воду.  $\text{Pb}^{2+}$  с щелочами образует белый осадок  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , обладающий амфотерными свойствами (табл. 4).

Таблица 4. Продукты реакций катионов II аналитической группы

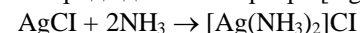
Реагент	Продукты реакций катионов		
	$\text{Ag}^+$	$\text{Hg}_2^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$
HCl, хлориды	$\text{AgCl}\downarrow$ белый	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow$ белый	$\text{PbCl}_2\downarrow$ белый
$\text{H}_2\text{SO}_4$ , сульфаты	$\text{Ag}_2\text{SO}_4\downarrow$ белый	$\text{Hg}_2\text{SO}_4\downarrow$ белый	$\text{PbSO}_4\downarrow$ белый
$\text{Na}_2\text{S}$	$\text{Ag}_2\text{S}\downarrow$ черный	$\text{Hg}_2\text{S}\downarrow \rightarrow \text{HgS}\downarrow + \text{Hg}\downarrow$ черный	$\text{PbS}\downarrow$ черный
NaOH	$\text{Ag}_2\text{O}\downarrow$ бурый	$\text{Hg}_2\text{O}\downarrow$ черный	$\text{Pb}(\text{OH})_2\downarrow$ белый
$\text{NH}_4\text{OH}$	$\text{Ag}_2\text{O}\downarrow$ бурый	$\text{HgNH}_2\text{Cl}\downarrow + \text{Hg}\downarrow$ черный	$\text{Pb}(\text{OH})_2\downarrow$ белый
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{Ag}_2\text{CO}_3\downarrow$ желтый	$\text{Hg}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Hg}\downarrow + \text{HgO}$ желт. черн. $+\text{CO}_2\uparrow$	$(\text{PbOH})_2\text{CO}_3\downarrow$ белый
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\text{Ag}_3\text{PO}_4\downarrow$ желтый	$\text{Hg}_2\text{HPO}_4\downarrow$ белый	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow$ белый
KI	$\text{AgI}\downarrow$ желтый	$\text{Hg}_2\text{I}_2\downarrow \rightarrow \text{HgI}_2 + \text{Hg}\downarrow$ грязно-зелен черн	$\text{PbI}_2\downarrow$ золотисто-желтый
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4\downarrow$ кирпично-красный	$\text{Hg}_2\text{CrO}_4\downarrow$ красный	$\text{PbCrO}_4\downarrow$ желтый
Сильные восстановители	$\text{Ag}\downarrow$ черный	$\text{Hg}\downarrow$ черный	$\text{Pb}\downarrow$ черный
Дитизон (Dz)	$[\text{DzAg}]$ красный		$[\text{PbDz}_2]$ красный

#### ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ СЕРЕБРА

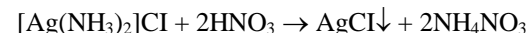
*Реакция 2.1 (фармакопейная) с хлороводородной кислотой.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора нитрата серебра и столько же капель 2 М хлороводородной кислоты. Выпадает белый осадок хлорида серебра:



Осадок хлорида серебра чернеет на свету вследствие разложения и выделения металлического серебра. Осадок нерастворим в сильных кислотах, но растворяется в избытке раствора аммиака с образованием бесцветного комплексного соединения хлорида диаминсеребра  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ :



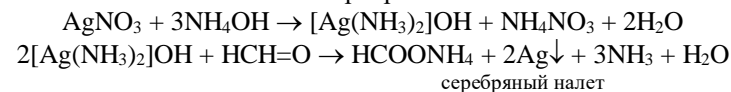
При подкислении раствора этого комплекса вновь выпадает осадок хлорида серебра:



Мешают катионы  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

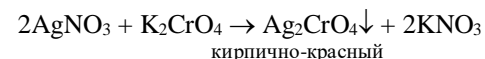
*Реакция 2.2 (фармакопейная) с растворимыми хлоридами, бромидами, йодидами.* Берут три пробирки. В одну пробирку вносят 2-3 капли раствора хлорида натрия, в другую – столько же капель раствора бромиды натрия, в третью – столько же капель раствора йодида калия. В каждую пробирку добавляют по 3-5 капель раствора нитрата серебра. Наблюдается выпадение осадков:  $\text{AgCl}$  (белый),  $\text{AgBr}$  (желтоватый),  $\text{AgI}$  (желтый). Испытывают растворимость осадков, прибавляя в каждую пробирку по 5-10 капель концентрированного раствора аммиака. При этом осадок  $\text{AgCl}$  растворяется полностью, осадок  $\text{AgBr}$  – частично, осадок  $\text{AgI}$  – не растворяется. Раствор  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  из первой пробирки делят примерно на две равные части. В одну из них прибавляют несколько капель раствора азотной кислоты, в другую – несколько капель раствора йодида калия. Наблюдается выпадение осадков  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgI}$  соответственно.

*Реакция 2.3 (фармакопейная) с формальдегидом (реакция серебряного зеркала).* В пробирку помещают 3-4 капли раствора нитрата серебра, добавляют раствор аммиака до растворения образовавшегося осадка, прибавляют 1-2 капли раствора формальдегида и подогревают. На стенках пробирки наблюдается образование налета металлического серебра:



Мешают катионы  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

*Реакция 2.4 с хроматом калия.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора нитрата серебра и 2-3 капли раствора хромата калия. Образуется кирпично-красный осадок:

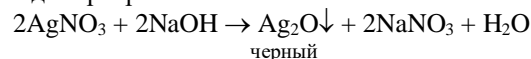


Осадок растворяется в азотной кислоте и в растворе аммиака с образованием аммиачного комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{CrO}_4$ .

Мешают катионы  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ .



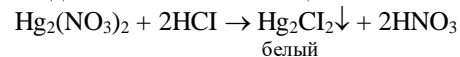
*Реакция 2.5 с гидроксидами.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора нитрата серебра и прибавляют 1-2 капли раствора гидроксида натрия. Образуется черный осадок оксида серебра:



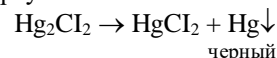
Мешают катионы  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ .

#### ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ РТУТИ (I)

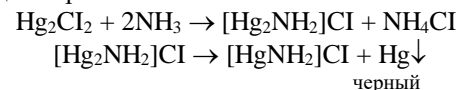
*Реакция 2.6 с хлороводородной кислотой.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли ртути (I) и прибавляют 2-3 капли 2 М раствора хлороводородной кислоты. Образуется осадок каломели белого цвета:



Белый осадок каломели чернеет на свету вследствие разложения с выделением металлической ртути:



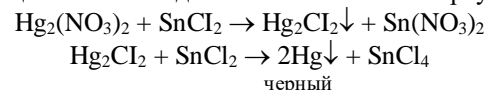
При взаимодействии с раствором аммиака каломель  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  образует  $[\text{Hg}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ , который разлагается на  $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$  и металлическую ртуть, вследствие чего осадок чернеет:



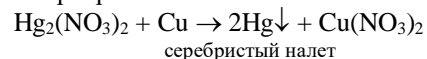
Мешают катионы  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ .

*Реакция 2.7 восстановления ионов ртути (I) до металлической ртути:*

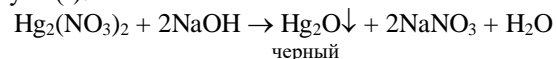
а) хлоридом олова (II). В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли ртути (I) и прибавляют 3-4 капли раствора  $\text{SnCl}_2$ . Выпадает белый осадок каломели, постепенно чернеющий за счет выделения металлической ртути:



б) металлической медью. На медную поверхность (например, на медную монету) наносят каплю раствора нитрата ртути (I). Через некоторое время на поверхности появляется серебристый налет металлической ртути:

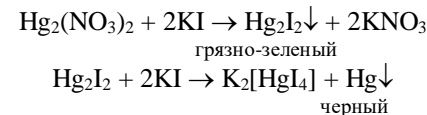


*Реакция 2.8 с гидроксидами.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли ртути и 1-2 капли раствора гидроксида натрия или калия. Выпадает черный осадок оксида ртути (I):

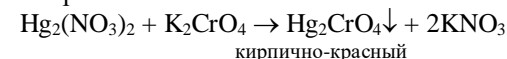


Осадок растворяется в азотной и концентрированной уксусной кислотах.

*Реакция 2.9 с йодидами.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора нитрата ртути (I) и прибавляют 1 каплю раствора йодида калия. Выпадает осадок грязно-зеленого цвета. Добавляют избыток (5-10 капель) раствора йодида калия. На дне пробирки под бесцветным раствором остается черный осадок металлической ртути:



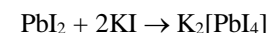
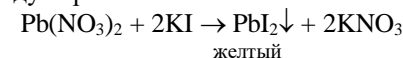
*Реакция 2.10 с хроматами.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора нитрата ртути (I) и прибавляют 1-2 капли раствора хромата калия. Осаждается кирпично-красный осадок, растворимый в азотной кислоте:



Мешают катионы  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ .

#### ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ СВИНЦА

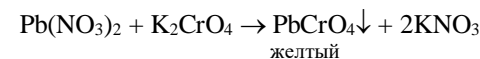
*Реакция 2.11 (фармакопейная) с йодидами.* В пробирку вносят 3-5 капель раствора нитрата свинца и прибавляют 3 капли раствора йодида калия. Наблюдают выпадение осадка йодида свинца желтого цвета. К содержимому пробирки приливают немного воды и нагревают до растворения осадка, охлаждают и наблюдают повторное выпадение осадка в виде искрящихся кристаллов (реакция «золотого дождя»). Добавляют избыток йодида калия до растворения осадка ввиду образования комплексной соли:



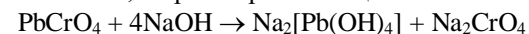
Осадок йодида свинца растворим также в растворе уксусной кислоты.

Мешают катионы  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ .

*Реакция 2.12 с хроматами.* В пробирку помещают 5-6 капель раствора нитрата свинца и столько же капель раствора хромата калия. Образуется осадок желтого цвета:

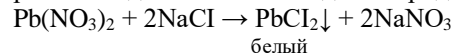


Осадок хромата свинца не растворяется в уксусной и разбавленной азотной кислотах, в водном аммиаке, но растворяется в щелочах:



Мешают катионы  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ .

**Реакция 2.13 с хлористоводородной кислотой или хлоридами.** В пробирку помещают 3-4 капли раствора нитрата свинца и добавляют столько же капель раствора хлорида натрия. Осаждается белый осадок хлорида свинца:



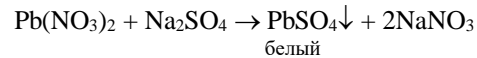
Хлорид свинца заметно растворим в воде, особенно при нагревании, поэтому катионы свинца осаждаются из растворов хлорид-ионами неполностью.

Осадок хлорида свинца растворяется в горячей воде; при охлаждении раствора из него снова выпадает хлорид свинца, но уже в форме игл.

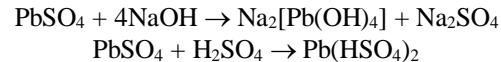
Хлорид свинца нерастворим в азотной кислоте, в щелочной среде осадок растворяется вследствие образования комплекса  $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$ .

Мешают катионы  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ .

**Реакция 2.14 с сульфат-ионами.** В пробирку вносят 5 капель раствора нитрата свинца, прибавляют столько же капель раствора сульфата натрия. Образуется белый осадок:

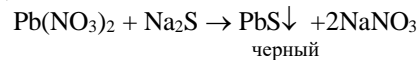


Осадок растворяется при нагревании в щелочах (в отличие от осадков сульфатов кальция, стронция, бария), в концентрированной серной кислоте и 30% растворе ацетата аммония:

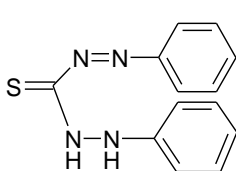


Мешают катионы  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ .

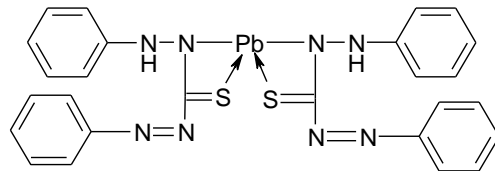
**Реакция 2.15 (фармакопейная) с сульфидами.** В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли свинца и прибавляют 2-3 капли раствора сульфида натрия. Выпадает черный осадок:



**Реакция 2.16 с дитизоном.** В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли свинца, прибавляют несколько капель хлороформного раствора дитизона и пробирку встряхивают. Образуется дитизонатный комплекс свинца  $[\text{Pb}(\text{Dz})_2]$ , экстрагирующийся из водной фазы в органическую и окрашивающий слой хлороформа в красный цвет:

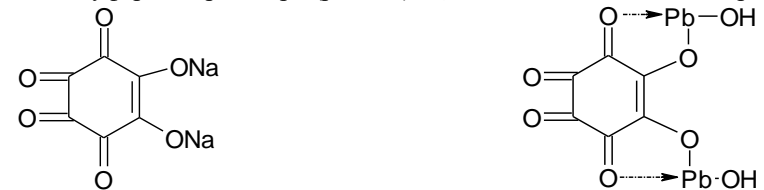


Дитизон



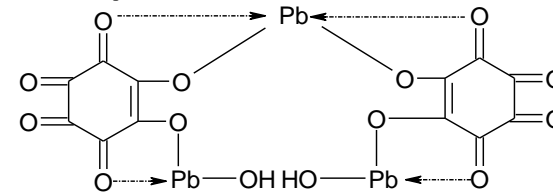
Дитизонатный комплекс (красное окрашивание хлороформного слоя)

**Реакция 2.17 с родизонатом натрия.** На лист фильтровальной бумаги наносят каплю раствора нитрата свинца и каплю 0,2% раствора родизоната натрия. Образуется синее пятно или кольцо. На пятно наносят каплю тартратного буферного раствора (pH=2,8). Цвет пятна изменяется на красный:



Родизонат натрия

Синий комплекс



Красный комплекс

Мешают катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ .

## СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Систематический анализ основан на различной растворимости хлоридов катионов II аналитической группы в холодной и горячей воде, способности хлорида серебра растворяться в концентрированных растворах аммиака с образованием комплексов, реакции диспропорционирования солей ртути (I) с образованием элементной ртути.

**Систематический анализ.** К 15-20 каплям анализируемого раствора прибавляют 8-10 капель 6 М раствора HCl (полуплутонный или двойной объем 2 М HCl), перемешивают и фильтруют. Осадок 1 содержит смесь хлоридов серебра, свинца и ртути (I). Осадок 1 на фильтре промывают холодной дистиллированной водой, содержащей 2-3 капли 2 М HCl, и анализируют.

**Отделение и открытие катионов свинца.** К осадку 1, оставшемуся на фильтре, прибавляют небольшой объем кипящей дистиллированной воды. Горячую смесь фильтруют. В фильтрате 2, содержащем хлорид свинца, открывают катионы свинца реакциями с дихроматом калия и с йодидом калия. В осадке 2 остаются хлориды серебра и ртути (I). Повторяют обработку осадка 2 горячей дистиллированной водой до полного удаления хлорида свинца (пробы с дихроматом калия или с йодидом калия должны быть отрицательными).

**Открытие катионов серебра и ртути (I).** К осадку 2 на фильтре приливают 3 М раствор аммиака. Почернение осадка свидетельствует о присутствии ионов ртути (I) в анализируемом растворе. Собирают фильтрат 3,

содержащий растворимый комплекс  $[Ag(NH_3)_2]Cl$ . Катионы серебра открывают в фильтрате 3 реакциями с концентрированной азотной кислотой или с раствором йодида калия (приложение).

### ВОПРОСЫ

1. Почему групповым реагентом катионов II группы является хлороводородная кислота определенной концентрации?
2. Каким реагентом можно разделить хлорид серебра и хлорид ртути (I) и одновременно обнаружить катионы ртути (I)? Напишите уравнения реакций.
3. Чем отличается по свойствам хлорид свинца от остальных хлоридов катионов II аналитической группы? Как используется это отличие в ходе анализа катионов данной группы?
4. Действием каких реагентов можно подтвердить амфотерные свойства гидроксида свинца? Напишите уравнения реакций.
5. Фармакопейные реакции катионов II аналитической группы. Напишите уравнения реакций.
6. Напишите схему систематического анализа смеси катионов II аналитической группы.

### Лабораторная работа № 3

#### КАТИОНЫ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Ba^{2+}$

Групповой реагент – водный раствор серной кислоты (2 М ( $1/2H_2SO_4$ ))

Степень окисления катионов этих элементов постоянна и равна +2, они имеют устойчивые оболочки типа инертного газа. Катионы устойчивы к восстановлению и окислению, образуют большое количество малорастворимых в воде солей – сульфатов, карбонатов, фосфатов, оксалатов, хроматов (растворимость понижается от кальция к барию ввиду увеличения радиуса ионов и увеличения ковалентности связи). В воде растворимы галогениды (кроме фторидов), сульфиды, нитраты, ацетаты этих катионов. Качественное обнаружение катионов основано на реакциях образования и растворения осадков, получения цветных комплексов. Катионы также обнаруживают пробой на окрашивание пламени (табл. 5).

Таблица 5. Продукты реакций катионов III аналитической группы

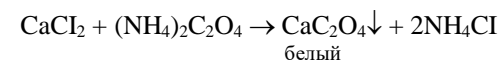
Реагент	Продукты реакций катионов		
	$Ca^{2+}$	$Sr^{2+}$	$Ba^{2+}$
$H_2SO_4$	$CaSO_4 \downarrow$ белый	$SrSO_4 \downarrow$ белый	$BaSO_4 \downarrow$ белый
$(NH_4)_2SO_4$ насыщ. р-р	$[Ca(SO_4)_2]^{2-}$ бесцв. р-р	$SrSO_4 \downarrow$ белый	$BaSO_4 \downarrow$ белый

Продолжение табл. 5

Реагент	Продукты реакций катионов		
	$Ca^{2+}$	$Sr^{2+}$	$Ba^{2+}$
Гипсовая вода $CaSO_4$ нас. р-р		$SrSO_4 \downarrow$ белый	$BaSO_4 \downarrow$ белый
NaOH	$Ca(OH)_2 \downarrow$ белый	$Sr(OH)_2 \downarrow$ белый	$Ba(OH)_2 \downarrow$ белый
$Na_2CO_3$	$CaCO_3 \downarrow$ белый	$SrCO_3 \downarrow$ белый	$BaCO_3 \downarrow$ белый
$Na_2HPO_4$	$CaHPO_4 \downarrow$ белый	$SrHPO_4 \downarrow$ белый	$BaHPO_4 \downarrow$ белый
$K_2CrO_4$		$SrCrO_4 \downarrow$ желтый	$BaCrO_4 \downarrow$ желтый
$(NH_4)_2C_2O_4$	$CaC_2O_4 \downarrow$ белый	$SrC_2O_4 \downarrow$ белый	$BaC_2O_4 \downarrow$ белый
NaF	$CaF_2 \downarrow$ белый	$CaF_2 \downarrow$ белый	$CaF_2 \downarrow$ белый
$K_4[Fe(CN)_6]$	$K_2Ca[Fe(CN)_6] \downarrow$ белый		$K_2Ba[Fe(CN)_6] \downarrow$ белый
Родизонат натрия, NaOH	Родизонат кальция фиолетовый компл		
Родизонат натрия		Родизонат стронция бурый осадок	Родизонат бария красно-бурый осадок
Цвет пламени	Кирпично-красный	Карминово-красный	Желто-зеленый

### ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ

*Реакция 3.1 (фармакопейная) с оксалатом аммония.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора хлорида кальция и прибавляют столько же капель раствора оксалата аммония. Выпадает белый кристаллический осадок оксалата кальция:



Осадок нерастворим в уксусной кислоте (в отличие от оксалатов бария и стронция) и растворе аммиака, растворим в растворах сильных кислот.

Реакцию лучше проводить в слабокислой среде (pH ≈ 6-6,5).

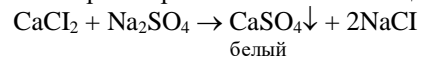
Мешают катионы  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ .

*Реакция 3.2 (фармакопейная) – проба на окрашивание пламени.* На кончике платиновой или нихромовой проволоки, смоченной раствором HCl, вносят в пламя газовой горелки несколько кристалликов соли кальция или каплю раствора  $CaCl_2$ . Пламя окрашивается в кирпично-красный цвет.

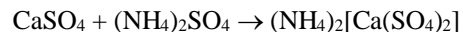
*Реакция 3.3 с сульфатами.* В три пробирки помещают по 3-4 капли раствора хлорида кальция, в первую добавляют столько же капель этилового

спирта и 2-3 капли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , во вторую – 2-3 капли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , в третью добавляют сначала 3-4 капли раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , а затем – его избыток.

Во всех трех пробирках выпадает белый осадок малорастворимого в воде сульфата кальция. В первую пробирку добавляют этанол для увеличения полноты осаждения – в водно-этанольной среде растворимость сульфата кальция уменьшается по сравнению с растворимостью в чистой воде:



Осадок сульфата кальция нерастворим в кислотах и щелочах, но растворяется в насыщенном водном растворе сульфата аммония с образованием комплекса:

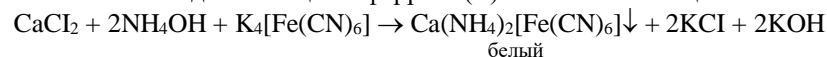


Поэтому в третьей пробирке при добавлении избытка сульфата аммония осадок растворяется.

Данную реакцию выполняют также микрокристаллоскопическим методом, смешивая на предметном стекле капли растворов соли кальция и сульфата натрия. Осадок наблюдают в микроскоп и фиксируют форму кристаллов.

Мешают катионы  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ .

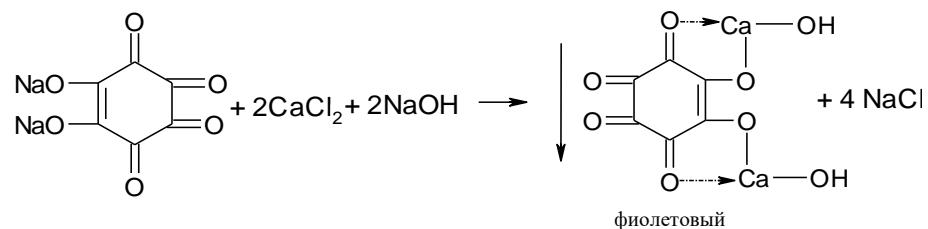
*Реакция 3.4 с гексацианоферратом (II) калия.* В пробирку вносят 3-4 капли насыщенного водного раствора хлорида кальция, 2-3 капли раствора аммиака. Нагревают раствор до кипения и прибавляют 5-6 капель свежеприготовленного насыщенного раствора гексацианоферрата (II) калия. Выпадает белый кристаллический осадок гексацианоферрата (II) аммония и кальция:



Осадок растворяется в соляной кислоте и не растворяется в уксусной кислоте.

Мешают катионы  $\text{Ba}^{2+}$ .

*Реакция 3.5 с родизонатом натрия.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора хлорида кальция, 3-4 капли раствора гидроксида натрия и 2 капли 0,2% раствора родизоната натрия. Образуется фиолетовый осадок:

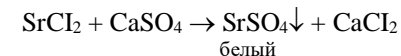


Катионы  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в щелочной среде не образуют осадка с родизонатом натрия.

Реакцию можно провести капельным методом на фильтровальной бумаге: на лист фильтровальной бумаги наносят каплю щелочного раствора хлорида кальция и каплю 0,2% раствора родизоната натрия. Образуется пятно (или осадок) фиолетового цвета.

## ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ СТРОНЦИЯ

*Реакция 3.6 с сульфатами.* В качестве реагента используют гипсовую воду – насыщенный раствор сульфата кальция. К 4-5 каплям раствора хлорида стронция добавляют столько же гипсовой воды, нагревают на водяной бане и оставляют на 10-15 минут. Постепенно выделяется белый осадок сульфата стронция:

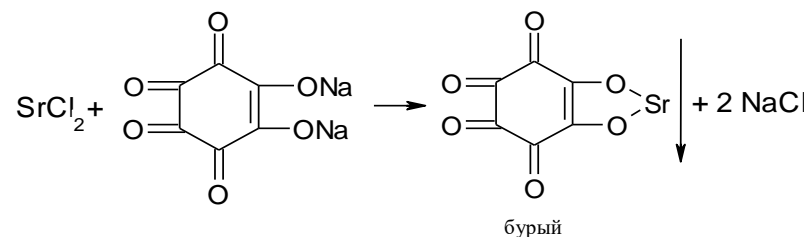


Осадок нерастворим в кислотах, щелочах, в растворе сульфата аммония (в отличие от сульфата кальция, который растворяется в этом реагенте).

Мешают катионы  $\text{Ba}^{2+}$ .

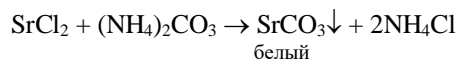
*Реакция 3.7 – проба на окрашивание пламени.* В пламя горелки вносят 1 каплю раствора или несколько кристалликов  $\text{SrCl}_2$ . Пламя горелки окрашивается в карминово-красный цвет.

*Реакция 3.8 с родизонатом натрия.* На лист фильтровальной бумаги наносят каплю раствора хлорида стронция и каплю 0,2% раствора родизоната натрия. Наблюдается образование красно-бурого пятна:



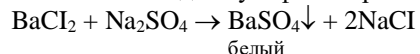
На пятно наносят каплю раствора хлороводородной кислоты. Окраска пятна исчезает (в присутствии катионов бария окраска не исчезает, а переходит из бурой в ярко-красную).

*Реакция 3.9 с карбонат-ионами.* В пробирку вносят 3-5 капель раствора хлорида стронция, прибавляют столько же капель раствора карбоната аммония и осторожно нагревают пробирку с раствором. Выпадает белый осадок карбоната стронция:

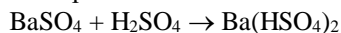


### ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ БАРИЯ

*Реакция 3.10 (фармакопейная) с сульфатами.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора хлорида бария, прибавляют по каплям раствор сульфата натрия. Выпадает белый кристаллический осадок сульфата бария:

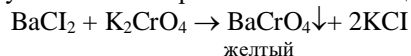


Осадок нерастворим в щелочах и кислотах, за исключением концентрированной серной кислоты, в которой он заметно растворяется с образованием гидросульфата бария:

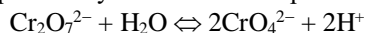


Мешают катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .

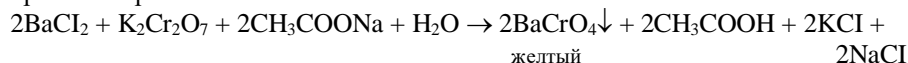
*Реакция 3.11 с хроматами.* В две пробирки помещают по 3-4 капли раствора  $\text{BaCl}_2$ , в первую пробирку добавляют 3-4 капли раствора хромата калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , во вторую пробирку вносят 3-4 капли раствора дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и 4-5 капель раствора ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (для полноты осаждения). В обеих пробирках образуется желтый кристаллический осадок хромата бария:



В водных растворах дихроматов устанавливается равновесие:



$\text{PR}(\text{BaCrO}_4) = 1,2 \cdot 10^{-10}$ ,  $\text{PR}(\text{BaCr}_2\text{O}_7) = 1,1 \cdot 10^{-7}$ , поэтому в осадок выпадает менее растворимый хромат бария. Добавление ацетата натрия приводит к связыванию ионов водорода в слабую уксусную кислоту, при этом равновесие смещается в сторону образования хромат-ионов, что приводит к более полному осаждению хромата бария:

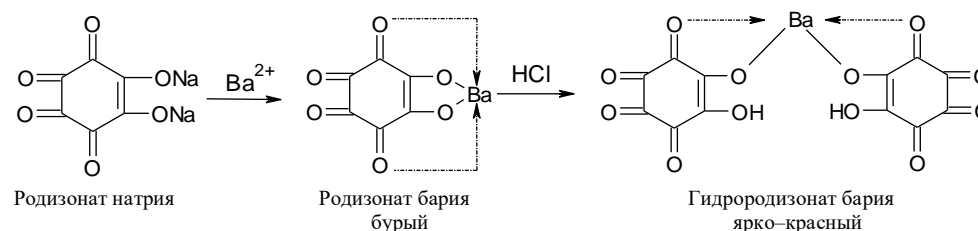


Осадок растворим в сильных кислотах, но нерастворим в слабых кислотах, в том числе и в уксусной (отличие от хроматов кальция и стронция).

Мешают катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . Не мешают катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ .

*Реакция 3.12 окрашивания пламени.* Ионы бария окрашивают пламя газовой горелки в желто-зеленый цвет.

*Реакция 3.13 с родизонатом натрия.* На лист фильтровальной бумаги наносят каплю раствора хлорида бария и каплю 0,2% раствора родизоната натрия. Наблюдается образование красно-бурого пятна:



На пятно наносят каплю раствора хлороводородной кислоты. Окраска переходит из бурой в ярко-красную гидрородизоната бария.

### СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Вначале открывают и отделяют катионы бария дихроматом калия в присутствии ацетата натрия, так как катионы кальция и стронция в этих условиях осадка хроматов не образуют. После отделения катионов бария в отдельных пробах раствора открывают катионы стронция (гипсовой водой) и кальция (гексацианоферратом (II) калия или оксалатом аммония). При необходимости разделяют катионы кальция и стронция раствором сульфата аммония. В осадок выпадает сульфат стронция, а катионы кальция остаются в растворе в виде растворимого комплекса  $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ . Осадок отделяют. В растворе открывают катионы кальция, а осадок переводят в карбонат стронция кипячением с содой, растворяют его в уксусной кислоте и открывают катионы стронция.

*Систематический анализ.* К 2-3 каплям анализируемого раствора добавляют 2 капли дихромата калия и несколько капель ацетата натрия. В присутствии катионов бария выпадает желтый осадок. Если барий обнаружен, его отделяют, добавляя ко всему раствору ацетат натрия до pH 4-5 и дихромат калия в таком количестве, чтобы жидкость над осадком окрасилась в оранжевый цвет. Осадок 1 отфильтровывают (центрифугируют) и отбрасывают. К 3-4 каплям фильтра 1 (центрифугата) добавляют равный объем "гипсовой воды" и нагревают. В присутствии стронция через несколько минут появляется белая муль. Если стронций обнаружен, его осаждают в виде сульфата стронция, приливая полуторный объем насыщенного раствора сульфата аммония. Осадок 2 отфильтровывают (центрифугируют) и отбрасывают. В фильтрате 2 (центрифугате) обнаруживают ионы кальция, для чего к 2-3 каплям раствора добавляют 2 капли 2 М раствора уксусной кислоты и 4-5 капель раствора оксалата аммония. Ионы кальция образуют белый осадок, нерастворимый в уксусной кислоте (см. приложение).

### ВОПРОСЫ

1. В какой последовательности будут осаждаться сульфаты катионов III аналитической группы при действии группового реагента?

2. Как перевести сульфаты катионов III аналитической группы в карбонаты?
3. Что такое «гипсовая вода»? Почему ее используют для обнаружения катионов стронция в ходе систематического анализа?
4. Каким реагентом можно отделить катионы кальция от катионов стронция?
5. Какой реакцией и при каких условиях обнаруживаются катионы бария в присутствии катионов кальция и стронция? Напишите уравнение реакции.
6. Почему при добавлении к катионам бария дихромата калия в осадок выпадает хромат бария, а не дихромат бария?
7. Почему для осаждения катионов бария дихромат-ионами добавляют ацетат натрия?
8. Почему при осаждении ионов кальция сульфат-ионами добавляют этиловый спирт?
9. Фармакопейные реакции катионов III аналитической группы. Напишите уравнения реакций.
10. Напишите схему систематического анализа смеси катионов III аналитической группы.
11. В какой цвет летучие соли катионов III аналитической группы окрашивают пламя?

#### Лабораторная работа № 4 АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ I-III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Анализируемый раствор делят на три части. Одну часть используют для предварительных испытаний, другую для проведения систематического анализа, третью – оставляют для контроля.

##### 1. Предварительные испытания

- а) В небольших порциях (0,3-0,5 мл) анализируемого раствора определяют наличие катионов II-III аналитических групп действием групповых реагентов.
- б) В отдельной порции анализируемого раствора открывают катион аммония раствором гидроксида натрия или реактивом Несслера.

##### 2. Систематический анализ

Определив наличие катионов различных групп, приступают к разделению их с помощью групповых реагентов.

а) *Отделение и открытие катионов второй аналитической группы:* действием водного раствора хлороводородной кислоты отделяют осадок I хлоридов серебра, ртути (II), свинца и проводят их анализ (см. лабораторную работу № 2).

б) *Отделение и открытие катионов третьей аналитической группы:* раствор I обрабатывают водным раствором серной кислоты с добавлением этанола. Осадок 2 содержит сульфаты катионов кальция, стронция, бария, а также сульфат свинца (хлорид свинца заметно растворим в воде и на предыдущем этапе частично остается в растворе I). Проверяют полноту осаждения катионов III группы (при добавлении небольшого количества серной кислоты раствор не должен мутнеть).

Для удаления примеси сульфата свинца к осадку 2 прибавляют небольшое количество 30% раствора ацетата натрия при нагревании на водяной бане. Операцию повторяют до отрицательной реакции на катионы свинца (проба с дихроматом калия).

Осадок 3 переводят в карбонаты, растворяют в уксусной кислоте и открывают катионы III аналитической группы. *Методика:* осадок 3 промывают 2-3 раза дистиллированной водой, приливают 2-3 мл насыщенного раствора карбоната калия или натрия, перемешивают и выдерживают на кипящей водяной бане 10-15 минут. Сливают осветленную часть раствора над осадком (отбрасывают) и снова добавляют раствор карбоната. Смесь нагревают 10-15 минут, сливают осветленную часть и проверяют полноту перевода сульфатов в карбонаты (крупинку осадка переносят на предметное стекло и прибавляют 2 М раствор HCl, осадок должен полностью раствориться). Осадок 4 промывают водой до отрицательной реакции на сульфат-ионы (проба с BaCl<sub>2</sub>), затем растворяют в горячей 2 М уксусной кислоте и анализируют.

в) *Открытие катионов первой аналитической группы:* раствор 2 анализируют на наличие катионов I аналитической группы (см. приложение).

#### Лабораторная работа № 5 КАТИОНЫ IV АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ Zn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, As<sup>3+</sup>, As<sup>5+</sup>, Cr<sup>3+</sup>

Групповой реагент – избыток раствора щелочи (2 М NaOH)

Все катионы IV группы в растворах бесцветны, кроме Cr<sup>3+</sup>. Алюминий и цинк имеют постоянную степень окисления, остальные элементы – переменную и в зависимости от степени окисления проявляют свойства окислителей или восстановителей. При действии группового реагента образуются осадки гидроксидов, растворимые в избытке реактива. Катионы данной группы образуют много нерастворимых в воде соединений, комплексов как с неорганическими, так и с органическими лигандами.

Для обнаружения и разделения катионов широко используют реакции образования и растворения осадков, реакции окисления-восстановления, гидролиза, комплексообразования (табл. 6).

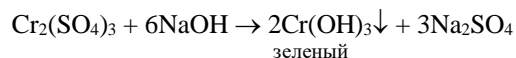
#### ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ ХРОМА (III)

Растворы солей, содержащие катион Cr<sup>3+</sup>, имеют зеленую или фиолетовую окраску; растворы, содержащие хромат-ион CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, – желтую; дихромат-ион Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, – оранжевую.

*Реакция 4.1 с гидроксидом натрия.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли хрома (III) и прибавляют 1-2 капли раствора гидроксида натрия. Образуется зеленый осадок гидроксида хрома:

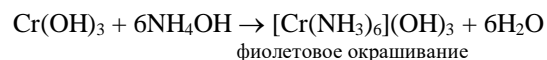
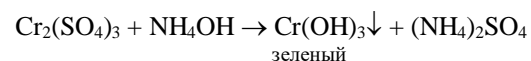
Таблица 6. Продукты реакций катионов

Реагент	Продукты реакций катионов		
	Zn <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
NaOH	Zn(OH) <sub>2</sub> ↓ белый	Al(OH) <sub>3</sub> ↓ белый	Cr(OH) <sub>3</sub> ↓ зеленый
NaOH <sub>изб.</sub>	[Zn(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	[Al(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> [Al(OH) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
NH <sub>4</sub> OH	Zn(OH) <sub>2</sub> ↓ белый	Al(OH) <sub>3</sub> ↓ белый	Cr(OH) <sub>3</sub> ↓ зеленый
NH <sub>4</sub> OH <sub>изб.</sub>	[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	Al(OH) <sub>3</sub> ↓ белый	[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	(ZnOH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ↓ белый	Al(OH) <sub>3</sub> ↓ белый	Cr(OH) <sub>3</sub> ↓ зеленый
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	ZnHPO <sub>4</sub> ↓ белый	AlPO <sub>4</sub> ↓ белый	CrPO <sub>4</sub> ↓ зеленый
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	ZnS↓ белый	Al(OH) <sub>3</sub> ↓ белый	Cr(OH) <sub>3</sub> ↓ зеленый
H <sub>2</sub> S + HCl	ZnS↓ белый		
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	ZnCrO <sub>4</sub> ↓ желтый	Al(OH) <sub>3</sub> ↓ белый	Cr <sub>2</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Цвет пламени	Не окрашивает	Не окрашивает	Не окрашивает



Осадок, обладающий амфотерными свойствами, растворяется как в щелочах с образованием Na<sub>3</sub>[Cr(OH)<sub>6</sub>], так и в кислотах.

*Реакция 4.2 с аммиаком.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли хрома (III) и прибавляют 1-2 капли раствора аммиака. Осаждается зеленый осадок гидроксида хрома (III) Cr(OH)<sub>3</sub>, растворимый (частично) в избытке реактива. При добавлении избытка реактива раствор над осадком окрашивается в фиолетовый цвет:

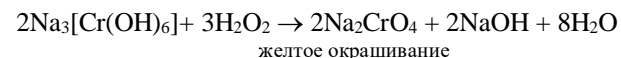


#### Реакция 4.3 окисления

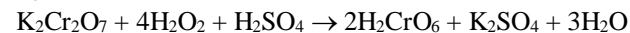
а) Пероксидом водорода. В пробирку с 3-4 каплями раствора соли хрома (III) прибавляют 3-5 капель раствора гидроксида натрия и 2-3 капли 3% раствора перекиси водорода. Полученную смесь нагревают и наблюдают образование CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> желтого цвета:

IV аналитической группы

Продукты реакций катионов			
Sn <sup>2+</sup>	Sn <sup>4+</sup>	As <sup>3+</sup>	As <sup>5+</sup>
Sn(OH) <sub>2</sub> ↓ белый	H <sub>2</sub> [Sn(OH) <sub>6</sub> ]↓ белый	AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
[Sn(OH) <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	[Sn(OH) <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Sn(OH) <sub>2</sub> ↓ белый	Sn(OH) <sub>4</sub> ↓ белый	AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Sn(OH) <sub>2</sub> ↓ белый	Sn(OH) <sub>4</sub> ↓ белый	AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Sn(OH) <sub>2</sub> ↓ белый	H <sub>2</sub> [Sn(OH) <sub>6</sub> ]↓ белый	AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
SnHPO <sub>4</sub> ↓ белый	H <sub>2</sub> [Sn(OH) <sub>6</sub> ]↓ белый	AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
SnS↓ черный	SnS <sub>2</sub> ↓ желтый	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ↓ желтый	As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ↓ желтый
SnS↓ черный	SnS <sub>2</sub> ↓ желтый	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ↓ желтый	As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ↓ желтый
Sn(OH) <sub>2</sub> ↓ белый	Sn(OH) <sub>4</sub> ↓ белый	AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Синий	Синий	Бледно-голубой	Бледно-голубой



*Реакция образования надхромовой кислоты.* Проводят охлаждение полученного желтого раствора и прибавляют 2 М раствор серной кислоты до перехода желтого окрашивания в оранжевое. В другой пробирке готовят смесь из равных небольших объемов серной кислоты, смеси эфира с изоамиловым спиртом и 3% раствора перекиси водорода. К полученной смеси приливают раствор оранжевого цвета и после энергичного встряхивания наблюдают синее окрашивание органической фазы, обусловленное образованием надхромовой кислоты H<sub>2</sub>CrO<sub>6</sub>:



В водных растворах надхромовая кислота неустойчива и разлагается до соединений хрома (III), окрашивающих раствор в зеленый цвет. Однако в растворах органических растворителей она сравнительно устойчива. Поэтому ее обычно экстрагируют из водного раствора органическим растворителем, который окрашивается в интенсивно-синий цвет.

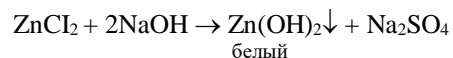
б) Перманганатом калия. В пробирку вносят 3-4 капли раствора сульфата или нитрата хрома (III) (но не хлорида!) прибавляют по каплям раствор перманганата калия и нагревают. Прибавление раствора перманганата калия продолжают до изменения зеленого цвета в оранжево-желтый:



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

### ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ ЦИНКА

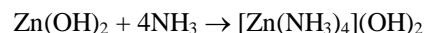
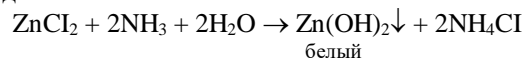
*Реакция 4.4 с гидроксидом натрия.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли цинка, прибавляют 1-2 капли раствора гидроксида натрия. Выпадает белый осадок гидроксида цинка. Продолжают прибавлять по каплям раствор  $\text{NaOH}$  до растворения осадка:



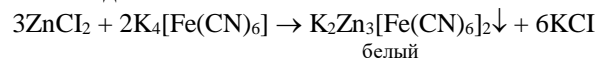
Осадок растворяется в сильных кислотах и избытке щелочи:



*Реакция 4.5 с аммиаком.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли цинка и 1-2 капли раствора аммиака. Вначале образуется белый осадок гидроксида цинка, который затем растворяется в избытке реактива с образованием комплексного соединения:



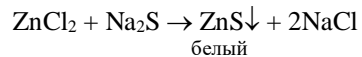
*Реакция 4.6 (фармакопейная) с гексацианоферратом (II) калия.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли цинка и столько же капель раствора гексацианоферрата (II) калия. Смесь нагревают до кипения. Наблюдают образование белого осадка:



Осадок не растворяется в разбавленной  $\text{HCl}$ , аммиаке; растворяется в щелочах, поэтому реакцию нельзя проводить в щелочной среде.

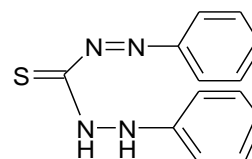
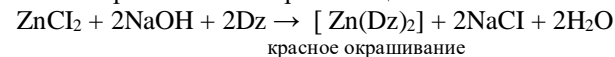
Мешают все катионы, образующие малорастворимые ферроцианиды.

*Реакция 4.7 (фармакопейная) с сульфидом натрия.* К 2-3 каплям раствора соли цинка прибавляют 1-2 капли раствора сульфида натрия. Выпадает белый осадок сульфида цинка:

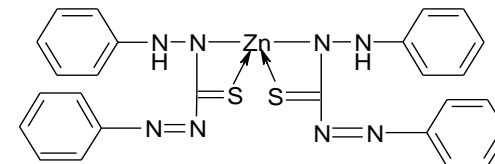


Осадок нерастворим в уксусной кислоте, растворим в минеральных кислотах. Реакцию часто проводят в уксуснокислой среде, так как в этих условиях открытию  $\text{Zn}^{2+}$  не мешают остальные катионы IV аналитической группы, за исключением  $\text{Sn}(\text{II})$ .

*Реакция 4.8 с дитизоном.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли цинка, прибавляют по каплям раствор гидроксида натрия до растворения выпавшего осадка гидроксида цинка и 5 капель хлороформного раствора дитизона. Пробирку встряхивают несколько раз. После расслоения смеси хлороформный слой окрашивается в красный цвет:



Дитизон

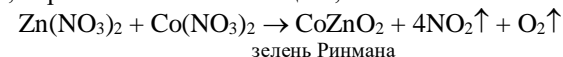


Дитизонатный комплекс,  
красное окрашивание хлороформного слоя

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

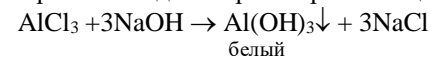
Мешают катионы, образующие дитизонатные комплексы ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}(\text{II})$  и др.)

*Реакция 4.9 с нитратом кобальта  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (образование «зелени Ринмана»).* Полоску фильтровальной бумаги смачивают последовательно растворами нитрата цинка и нитрата кобальта, подсушивают и сжигают. Образуется зола, окрашенная в зелёный цвет, – «зелень Ринмана»:



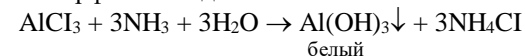
### ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ АЛЮМИНИЯ

*Реакция 4.10 с гидроксидом натрия.* В пробирку вносят 3-5 капель раствора хлорида алюминия и прибавляют по каплям раствор гидроксида натрия. Выпадает белый осадок гидроксида алюминия. При дальнейшем добавлении раствора гидроксида натрия наблюдается растворение осадка:



Осадок гидроксида алюминия растворяется в кислотах и не растворяется в аммиаке.

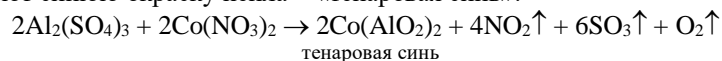
*Реакция 4.11 с раствором аммиака.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли алюминия и добавляют по каплям раствор аммиака до образования белого аморфного осадка:



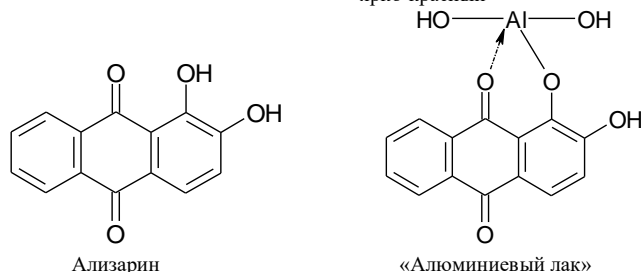
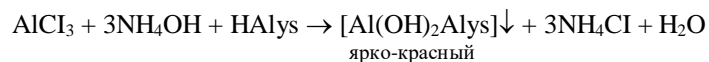


Гидроксид алюминия обладает амфотерными свойствами. Он растворяется в щелочах с образованием комплексной соли и не растворяется в избытке аммиака.

*Реакция 4.12 (фармакопейная) с нитратом кобальта.* На полоску фильтровальной бумаги помещают последовательно по 1-2 капли растворов солей алюминия и нитрата кобальта. Бумагу подсушивают и сжигают. Наблюдают синюю окраску пепла – «тенаровая синь»:



*Реакция 4.13 с ализарином.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли алюминия, избыток концентрированного раствора аммиака и 1 каплю раствора ализарина. Содержимое пробирки кипятят 1-2 минуты, охлаждают и прибавляют раствор уксусной кислоты до кислой реакции (проба лакмусовой или универсальной бумагой). Образуется осадок ярко-красного цвета (алюминиевый лак):



Комплекс устойчив в уксуснокислой среде.

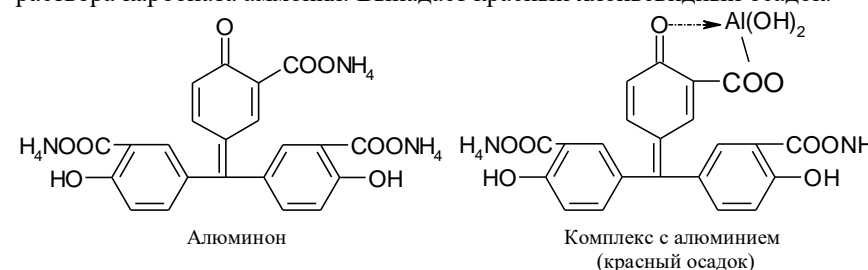
Мешают катионы, образующие комплекс с ализарином ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}(\text{II})$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и др.).

Реакцию можно провести капельным методом на фильтровальной бумаге: на лист фильтровальной бумаги наносят 1-2 капли раствора соли алюминия и выдерживают в парах аммиака (над склянкой с концентрированным раствором аммиака). На пятно наносят каплю раствора ализарина и снова держат бумагу в парах аммиака. Пятно окрашивается в фиолетовый цвет (цвет фона ализарина). Бумагу подсушивают, наносят на нее 1-2 капли раствора уксусной кислоты и снова высушивают. Пятно становится розово-красным.

Катионы алюминия не образуют комплекса с гексацианоферратом (II) калия, поэтому катионы алюминия можно открыть ализарином в присутствии мешающих катионов. Для этого используют фильтровальную бумагу, пропитанную гексацианоферратом (II) калия. При этом мешающие катионы связываются в комплекс с гексацианоферратом (II) калия и остаются в центре

пятна (темное пятно на бумаге в центре), а комплекс ионов алюминия с ализарином уходит к периферии пятна и хорошо виден в виде красной каемочки.

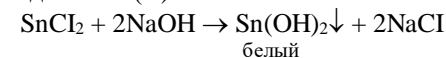
*Реакция 4.14 с алюминоном.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли алюминия, 2-3 капли раствора уксусной кислоты и 3-5 капель 0,01 % раствора алюминона. Смесь нагревают на водяной бане, прибавляют несколько капель раствора аммиака до щелочной реакции (по индикаторной бумаге) и 2-3 капли раствора карбоната аммония. Выпадает красный хлопьевидный осадок.



Мешают катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .

## ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ ОЛОВА (II)

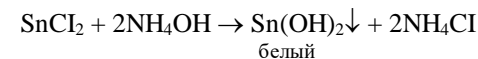
*Реакция 4.15 с гидроксидом натрия.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли олова (II) и добавляют 1-2 капли раствора гидроксида натрия. Выпадает белый осадок гидроксида олова (II):



$\text{Sn}(\text{OH})_2$  обладает амфотерными свойствами и растворяется в избытке щелочи и в кислотах:

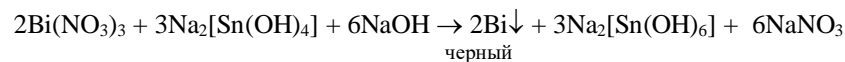


*Реакция 4.16 с раствором аммиака.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли олова (II) и добавляют 1-2 капли раствора аммиака, выпадает белый осадок, нерастворимый в избытке аммиака:

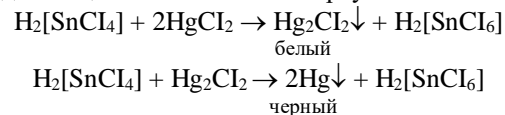


## Реакция 4.17 окисления

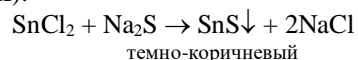
а) Солями висмута (III). В пробирку вносят 3-5 капель раствора соли олова (II) и прибавляют по каплям раствор гидроксида натрия. Вначале выпадает белый осадок гидроксида олова (II), который при дальнейшем прибавлении гидроксида натрия растворяется. К полученному щелочному раствору прибавляют 1-2 капли раствора нитрата висмута (III). При перемешивании смеси выпадает черный осадок металлического висмута:



б) Хлоридом ртути (II). В пробирку вносят 3-5 капель солянокислого раствора хлорида олова (II) и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида ртути (II) – сулемы  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Выпадает белый осадок каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , который постепенно чернеет за счет выделяющейся металлической ртути:



*Реакция 4.18 с сульфидом натрия.* К 2-3 каплям раствора соли олова (II) прибавляют 2-3 капли раствора сульфида натрия. Выпадает темно-коричневый осадок сульфида олова (II):

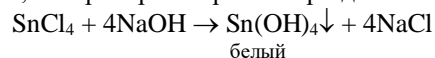


Осадок нерастворим в избытке сульфида натрия и щелочах.

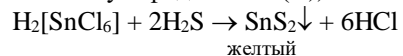
#### ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ ОЛОВА (IV)

Олово (IV) обычно открывают, предварительно восстановив его металлическим железом, магнием, алюминием и т.д. до олова (II). Затем проводят реакции, характерные для олова (II), как описано выше.

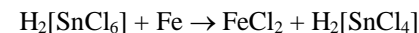
*Реакция 4.19 с гидроксидом натрия.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли олова (IV) и по каплям прибавляют раствор гидроксида натрия. Вначале выпадает белый осадок, который растворяется при добавлении избытка щелочи:



*Реакция 4.20 с сульфидом натрия.* В пробирку вносят 3-4 капли солянокислого раствора соли олова (IV) и прибавляют по каплям сероводородную воду. Выпадает желтый осадок, растворимый в избытке сульфида натрия (в отличие от сульфида олова (II)):



*Реакция 4.21 восстановления олова (IV) до олова (II).* В пробирку вносят 8-10 капель раствора соли олова (IV), 2-3 капли концентрированной хлороводородной кислоты, прибавляют немного железных опилок и нагревают смесь до кипения. Через 3-5 мин отфильтровывают оставшееся металлическое железо и в фильтрате открывают олово (II), как описано выше:



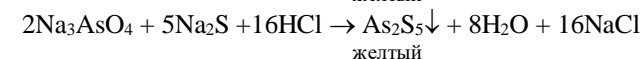
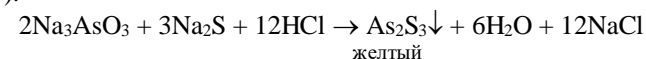
Олово (II), полученное после восстановления олова (IV), открывают реакциями с солями висмута (III), с хлоридом ртути (II) и другими реагентами.

#### ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ МЫШЬЯКА (III)

В растворах, имеющих сильноокислую реакцию среды, мышьяк (III) и мышьяк (V) существуют в виде катионов  $\text{As}^{3+}$  и  $\text{As}^{5+}$ , в слабоокислой среде – в виде анионов  $\text{AsO}_2^-$  или  $\text{AsO}_3^-$ , в щелочной среде образуются соли мышьяковистой  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  (арсениты) или мышьяковой  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  (арсенаты) кислот. Поэтому обнаружение мышьяка в виде катионов проводят в сильноокислой среде, в виде анионов – в слабоокислой, нейтральной или щелочной среде.

**СОЕДИНЕНИЯ МЫШЬЯКА ТОКСИЧНЫ!** При работе с ними необходимо проявлять особую осторожность!

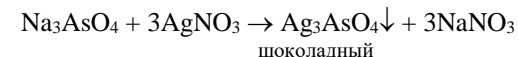
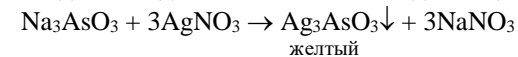
*Реакция 4.22 (фармакопейная) с сульфид-ионами в кислой среде.* В две пробирки вносят по 3-4 капли раствора соли мышьяка (III) и соли мышьяка (V), по 4-5 капель раствора концентрированной  $\text{HCl}$  и по каплям добавляют раствор сульфида натрия. Выпадает желтый осадок сульфида мышьяка (III) и сульфида мышьяка (V):



*Из нейтральных или щелочных растворов осадки не выпадают.*

Осадки растворяются в растворах сульфида аммония, аммиака, карбоната аммония, в щелочах, в концентрированной азотной кислоте, но не растворяются в хлороводородной кислоте.

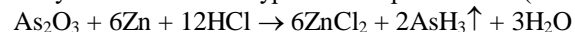
*Реакция 4.23 (фармакопейная) с нитратом серебра  $\text{AgNO}_3$ .* К 3-5 каплям раствора соли мышьяка (III) и соли мышьяка (V) прибавляют по каплям раствор нитрата серебра. Выпадают осадки желтого и шоколадного цвета:



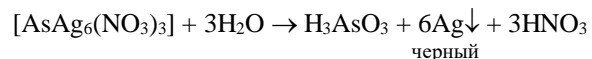
Осадки растворяются в азотной кислоте, в концентрированном растворе аммиака.

*Реакция 4.24 (фармакопейная) восстановления соединений мышьяка до арсина  $\text{AsH}_3$  или мышьяка.* В пробирку вносят 1 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (или 10% раствора  $\text{HCl}$ ), немного металлического цинка и прибавляют 3-4 капли раствора мышьяка (III) или мышьяка (V). Отверстие пробирки покрывают

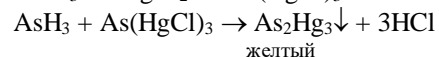
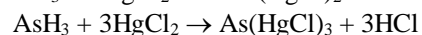
фильтровальной бумагой, смоченной раствором  $\text{AgNO}_3$ . Через 3-4 мин после начала реакции на бумаге возникает бурое или черное пятно (метод Гутцайта):



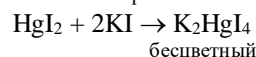
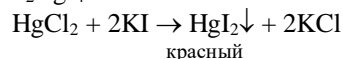
Арсин образует с нитратом серебра комплексное соединение желтого цвета, разлагающееся под действием влаги до металлического серебра:



В связи с тем, что нитрат серебра мало устойчив к свету и влаге, для обнаружения арсина Зангер-Блек (*метод Зангер-Блека - фармакопейный*) предложил использовать фильтровальную бумагу, пропитанную хлоридом ртути (II)  $\text{HgCl}_2$ . Установлено, что этот процесс идет последовательно в несколько стадий:

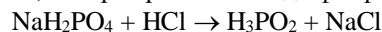


Для повышения чувствительности реакции далее фильтровальную бумагу обрабатывают раствором йодида калия. Происходит проявление окраски, обусловленное взаимодействием избытка дихлорида ртути с йодидом калия с образованием сначала красного осадка йодида ртути, затем бесцветного тетраидомеркурата калия  $\text{K}_2\text{HgI}_4$ :

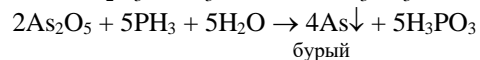
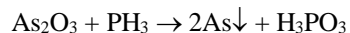


После промывания в воде и высушивания на бумаге остается буровато-коричневое окрашивание ( $\text{As}_2\text{Hg}_3$ ), интенсивность которого зависит от концентрации примеси мышьяка. Предел чувствительности 0,0005 мг.

Однако с помощью реакции Зангер-Блека нельзя обнаружить примесь мышьяка в присутствии соединений сурьмы, фосфора, солей тяжелых металлов, сульфид- и сульфит-ионов. Тогда для обнаружения примеси мышьяка используют метод Буго-Тиле (*фармакопейный*). Суть этого метода заключается в том, что в кислой среде из гипофосфита натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  образуется фосфорноватистая кислота, которая разлагается до фосфина:

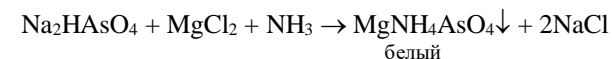


Фосфин восстанавливает соединения мышьяка (III) и мышьяка (V) до свободного мышьяка:



Предел чувствительности 0,01 мг.

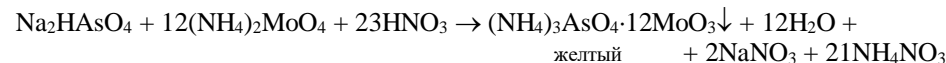
*Реакция 4.25 (фармакопейная) с магниальной смесью ( $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ ).* В пробирку вносят 3-5 капель раствора соли мышьяка (V), 2-3 капли раствора хлорида магния, 1-2 капли раствора аммиака и 4-5 капель раствора хлорида аммония. Пробирку встряхивают, стенки пробирки протирают стеклянной палочкой. Медленно образуется белый мелкокристаллический осадок:



Осадок растворяется в соляной кислоте.

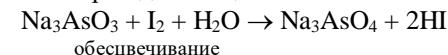
*Соединения мышьяка (III) этой реакции не дают!*

*Реакция 4.26 (фармакопейная) с молибдатом аммония ( $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ).* В пробирку вносят 1-2 капли раствора соли мышьяка (V), прибавляют 6-7 капель концентрированной азотной кислоты и 9-10 капель концентрированного раствора молибдата аммония. При нагревании раствора до 40-50 °С он приобретает желтую окраску и из него выпадает желтый осадок арсеномолибдата аммония:

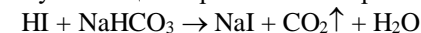


Осадок растворяется в щелочах, но не растворяется в азотной кислоте.

*Реакция 4.27 с йодом.* В пробирку вносят 3-5 капель раствора соли мышьяка (III), небольшое количество гидрокарбоната натрия и добавляют по каплям раствор йода. Раствор йода обесцвечивается:

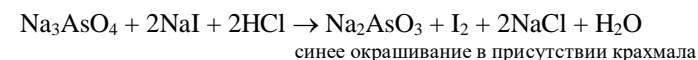


Твердый гидрокарбонат натрия добавляют для связывания ионов водорода в слабую угольную кислоту и смещения равновесия вправо:



Реакция проводится в нейтральной или слабощелочной среде.

*Реакция 4.28 с йодидом натрия  $\text{NaI}$ .* В пробирку вносят 3-5 капель раствора соли мышьяка (V), прибавляют 1-2 капли концентрированной  $\text{HCl}$ , 3-4 капли раствора йодида натрия и 2-3 капли раствора крахмала. Раствор окрашивается в синий цвет:



## СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ IV АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

*Предварительные испытания.* Дробным методом открывают: катионы алюминия – реакцией с ализарином на фильтровальной бумаге, пропитанной раствором гексацианоферрата (II) калия; катионы хрома (III) – окисляя их перекисью водорода в присутствии щелочи до хромат-ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ , имеющих желтую окраску. Для дальнейшего подтверждения наличия катионов хрома (III) проводят реакцию образования надхромовой кислоты. Присутствие олова (II) доказывают реакциями с солью висмута (III) в щелочной среде и с солью ртути (II). Катионы цинка открывают реакцией с сульфидом аммония, предварительно окислив олово (II) до олова (IV) в щелочной среде. Для этого к 0,5 мл анализируемого раствора прибавляют 10 капель раствора пероксида водорода и 10 капель концентрированного раствора гидроксида натрия. Полученный раствор кипятят 1-2 мин, охлаждают до комнатной температуры и прибавляют к нему 2-3 капли раствора сульфида аммония. В присутствии катионов цинка образуется белый осадок сульфида цинка. Мышьяк открывают реакциями с сульфид-ионами, нитратом серебра и молибдатом аммония.

Систематический анализ можно разделить на три стадии: отделение и обнаружение катионов алюминия и олова (II), (IV); отделение и обнаружение катионов цинка; обнаружение катионов хрома (III) и мышьяка (V).

### *Систематический анализ*

Первый вариант. К 8-9 каплям исследуемого раствора добавляют 8 капель раствора аммиака и 6-7 капель пероксида водорода, нагревают 6-7 мин на водяной бане и охлаждают. Осадок I, содержащий  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , отделяют центрифугированием (фильтрованием), растворяют в 5-6 каплях хлороводородной кислоты, делят раствор на две части. В одной части открывают  $\text{Al}^{3+}$  (реакция 4.13), в другой –  $\text{Sn}^{4+}$  (реакции 4.21, 4.17a). Центрифугат (фильтрат) I, содержащий  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , нейтрализуют уксусной кислотой (добавляя кислоту по каплям), нагревают на водяной бане 2-5 мин, добавляют 5-6 капель карбоната натрия и центрифугируют (фильтруют). Осадок  $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$  растворяют в нескольких каплях уксусной кислоты и открывают  $\text{Zn}^{2+}$  (реакция 5.7). Раствор, содержащий  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{AsO}_4^{3-}$ , делят на две части. В одной открывают  $\text{CrO}_4^{2-}$  (реакция 4.3a), в другой –  $\text{AsO}_4^{3-}$  (реакция 4.26) (см. приложение).

Второй вариант. К исследуемому раствору прибавляют 20% раствор NaOH до растворения выпавших в осадок гидроксидов, несколько капель 3% раствора перекиси водорода, перемешивают и нагревают. Если в растворе присутствует хром (III), то нагревают до полного перехода цвета раствора из зеленого в желтый. Избыток перекиси водорода удаляют кипячением. Раствор содержит  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{SnO}_3^{2-}$ ,  $\text{ZnO}_2^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ -ионы. Используя способность ионов алюминия и олова к гидролизу, их отделяют от остальных ионов. Для этого к раствору при перемешивании прибавляют небольшими порциями

кристаллический  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до появления запаха аммиака и розовой окраски фенолфталеиновой бумаги при перенесении на нее капли смеси. Смесь нагревают. При наличии в растворе солей алюминия и олова выпадает осадок I. В растворе I и осадке I открывают катионы IV группы.

### ВОПРОСЫ

1. Фармакопейные реакции катионов IV аналитической группы. Напишите уравнения реакций.
2. Опишите капельную реакцию обнаружения ионов алюминия с ализарином.
3. Методы обнаружения малых количеств мышьяка (III) и мышьяка (V): Гутцайта, Зангер-Блека, Буго-Тиле. Напишите уравнения реакций. Какой из методов является более чувствительным?
4. Почему при систематическом ходе анализа катионов IV группы наряду с гидроксидом натрия добавляют перекись водорода?
5. Какие реакции катионов IV аналитической группы можно использовать для их дробного обнаружения в смеси?
6. Почему при действии на соли алюминия и хрома (III) сульфидом аммония образуются осадки  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ?
7. Напишите схему систематического анализа смеси катионов IV аналитической группы.

### Лабораторная работа № 6 КАТИОНЫ V АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Sb}^{5+}$

Групповой реагент – раствор щелочи (2 М NaOH)

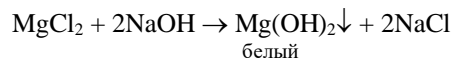
Катионы V группы, в отличие от катионов других групп, при взаимодействии со щелочами образуют осадки гидроксидов, нерастворимые в избытке щелочи и растворе аммиака, но растворимые в кислотах. Ионы, образуемые железом и марганцем, могут иметь различную степень окисления и проявляют окислительно-восстановительные свойства. Катионы V группы образуют комплексные соединения, обладающие характерной окраской. Нитриты, хлориды и сульфаты железа, марганца и магния хорошо растворимы в воде. Соли висмута при растворении в воде легко подвергаются гидролизу, образуя основные соли. Карбонаты, фосфаты и гидрофосфаты катионов V группы в воде нерастворимы. Сероводород осаждает из нейтральных растворов осадки сульфидов всех катионов V группы, которые растворяются в хлороводородной кислоте, за исключением сульфидов висмута и сурьмы (табл. 7).

Таблица 7. Продукты реакций катионов

Реагент	Продукты реакций катионов		
	Mg <sup>2+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	Sb <sup>5+</sup>
NaOH, NH <sub>4</sub> OH	Mg(OH) <sub>2</sub> ↓ белый	Sb(OH) <sub>3</sub> ↓ белый	SbO(OH) <sub>3</sub> ↓ белый
NaOH <sub>изб.</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub> ↓ белый	[Sb(OH) <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	[Sb(OH) <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	(MgOH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ↓ белый	Sb(OH) <sub>3</sub> ↓ белый	SbO(OH) <sub>3</sub> ↓ белый
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	MgHPO <sub>4</sub> ↓ белый	(SbO) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ↓ белый	SbO(OH) <sub>3</sub> ↓ белый
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	Mg(OH) <sub>2</sub> ↓ белый	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ↓ оранжевый	Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ↓ оранжевый
Гидролиз хлорид- ных растворов		SbOCl↓ белый	SbO <sub>2</sub> Cl↓ белый
Цвет пламени	Не окрашивает	Голубой	Голубой

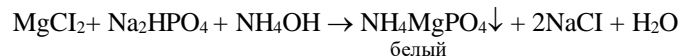
## ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ МАГНИЯ

*Реакция 5.1 с гидроксидом натрия и аммиаком.* В две пробирки вносят по 5-6 капель раствора соли магния и прибавляют по каплям: в одну – раствор гидроксида натрия, в другую – раствор аммиака до выпадения белого аморфного осадка гидроксида магния:



Осадок не растворяется в щелочах, но растворяется в кислотах.

*Реакция 5.2 (фармакопейная) с гидрофосфатом натрия.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли магния, прибавляют по 1-2 капли растворов хлорида аммония, аммиака и гидрофосфата натрия. Раствор мутнеет и образуется белый осадок фосфата магния аммония:



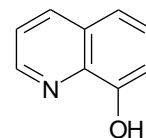
Осадок растворяется в сильных кислотах и в уксусной кислоте.

Данную реакцию можно проводить как микрокристаллоскопическую.

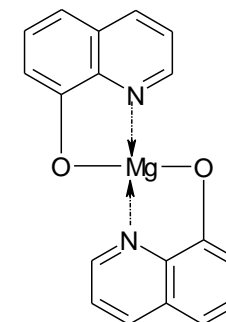
*Реакция 5.3 с 8-оксихинолином.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора хлорида магния, 2 капли раствора аммиака и прибавляют по каплям раствор хлорида аммония до растворения первоначально выпавшего белого осадка гидроксида магния. К раствору прибавляют по каплям раствор 8-оксихинолина до выпадения желто-зеленого осадка оксихинолината магния:

V аналитической группы

Продукты реакций катионов			
Bi <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
Bi(OH) <sub>3</sub> ↓ белый	Mn(OH) <sub>2</sub> ↓ белый	Fe(OH) <sub>2</sub> ↓ белый	Fe(OH) <sub>3</sub> ↓ красно-бурый
Bi(OH) <sub>3</sub> ↓ белый	MnO(OH) <sub>2</sub> ↓ темно-корич.	Fe(OH) <sub>3</sub> ↓ красно-бурый	Fe(OH) <sub>3</sub> ↓ красно-бурый
BiOHCO <sub>3</sub> ↓ белый	(MnOH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ↓ белый	FeCO <sub>3</sub> ↓ белый	FeOHCO <sub>3</sub> ↓ красно-бурый
BiPO <sub>4</sub> ↓ белый	MnHPO <sub>4</sub> ↓ белый	FeHPO <sub>4</sub> ↓ зеленый	FePO <sub>4</sub> ↓ желтый
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ↓ черный	MnS↓ телесный	FeS↓ черный	Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ↓ черный
BiOCl↓ белый			
Зеленый	Не окрашивает	Не окрашивает	Не окрашивает

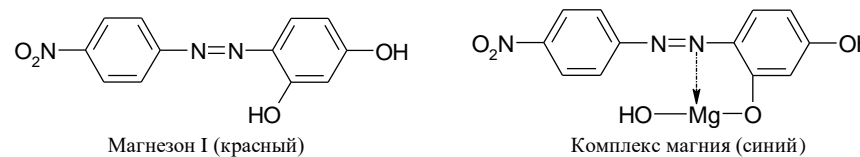


8 – оксихинолин

Оксихинолинат магния  
желто-зеленый

Мешают катионы Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> и другие.

*Реакция 5.4 с магниезоном I – n-нитробензолазорезорцином.* На предметное стекло наносят каплю раствора соли магния и прибавляют каплю щелочного раствора магниезона. Образуется синий осадок. При малых концентрациях катиона магния осадок не выделяется, а раствор окрашивается в синий цвет:

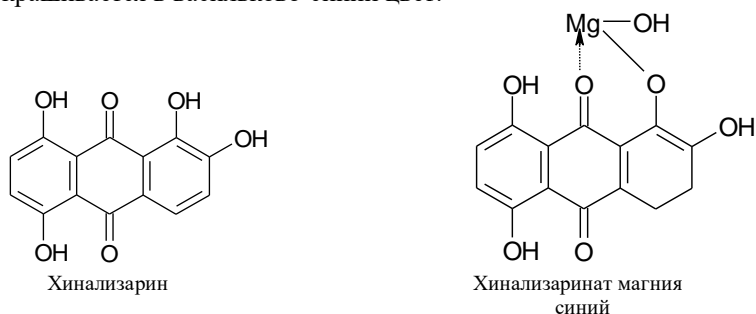


Магниезон I (красный)

Комплекс магния (синий)

Мешают катионы Cd<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> и др.

*Реакция 5.5 с хинализарином.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора хлорида магния, 2-3 капли спиртового раствора хинализарина и 2-3 капли раствора гидроксида натрия. Выпадает синий осадок хинализарината магния, а раствор окрашивается в васильково-синий цвет:

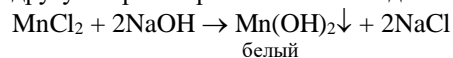


Мешают катионы  $\text{Al}^{3+}$ .

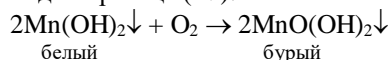
#### ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ МАРГАНЦА (II)

Аквакомплексы марганца (II)  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  окрашены в бледно-розовый цвет. Сильно разбавленные водные растворы солей марганца (II) практически бесцветны.

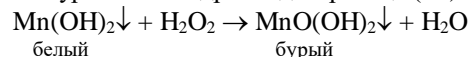
*Реакция 5.6 с гидроксидом натрия и аммиаком.* В две пробирки вносят по 3-4 капли раствора соли марганца (II) и прибавляют по каплям в одну - раствор гидроксида натрия, в другую – раствор аммиака. Выпадает белый осадок:



При стоянии осадок буреет за счет окисления кислородом воздуха до черно-коричневого оксигидроксида марганца (IV):

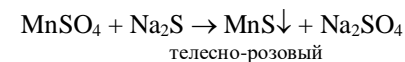


К свежевыпавшему осадку  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  прибавляют по 3-4 капли растворов гидроксида натрия и перекиси водорода. Белый осадок гидроксида марганца (II) мгновенно переходит в бурый оксигидроксид марганца (IV):



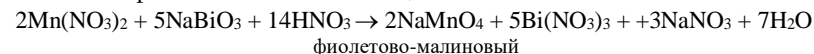
Осадок  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  растворяется в разбавленных растворах сильных кислот и в насыщенном растворе хлорида аммония. Осадок  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  не растворяется при действии этих реагентов.

*Реакция 5.7 с сульфидом натрия.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли марганца (II) и прибавляют 1-2 капли раствора сульфида натрия. Выпадает осадок сульфида марганца (II) телесно-розового цвета:



Осадок растворяется в разбавленных кислотах.

*Реакция 5.8 окисления марганца (II) висмутатом натрия.* В пробирку вносят  $\approx 5$  капель концентрированной азотной кислоты, несколько крупинок висмутата натрия. Смесь перемешивают и прибавляют к ней 1-2 капли раствора сульфата марганца (II) или нитрата марганца (II) (но не хлорида  $\text{MnCl}_2$ !). Раствор окрашивается в фиолетово-малиновый цвет:

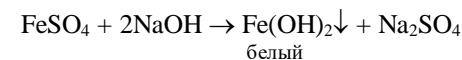


Избыток висмутата натрия может маскировать окраску раствора.

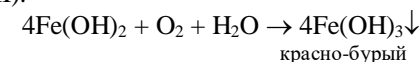
#### ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (II)

Аква-ионы железа (II)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  практически бесцветны, поэтому растворы солей железа (II) обычно не окрашены.

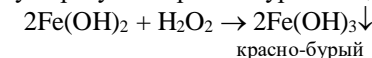
*Реакция 5.9 с гидроксидом натрия и аммиаком.* В две пробирки вносят по 3-4 капли раствора сульфата железа (II) и прибавляют в одну – 1-2 капли раствора гидроксида натрия, в другую – столько же капель раствора аммиака. Образуется белый осадок гидроксида железа (II). Затем прибавляют 1-2 капли раствора гидроксида натрия и перекиси водорода. Осадок окрашивается в красно-бурый цвет:



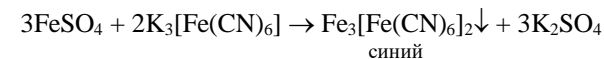
Осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  растворяется в кислотах, но не растворяется в щелочах. При стоянии на воздухе  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  постепенно темнеет вследствие окисления железа (II) до железа (III) кислородом воздуха и образования красно-бурого гидроксида железа (III):



При действии щелочей на растворы солей железа (II) в присутствии пероксида водорода сразу образуется красно-бурый осадок гидроксида железа:

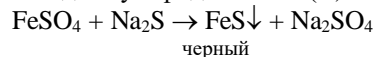


*Реакция 5.10 (фармакопейная) с гексацианоферратом (III) калия.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли железа (II), прибавляют 1-2 капли раствора хлороводородной кислоты и 2-3 капли раствора гексацианоферрата (III) калия. Раствор окрашивается в синий цвет и выделяется синий осадок «турнбулевой сини»:



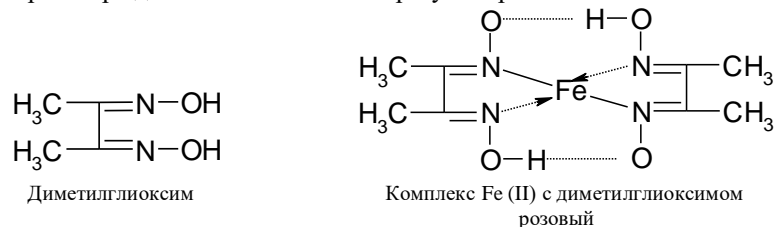
Осадок «турнбулевой сини» не растворяется в кислотах, но разлагается в щелочной среде.

*Реакция 5.11 (фармакопейная) с сульфидом натрия.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли железа (II) и прибавляют 2-3 капли раствора сульфида натрия. Выпадает черный осадок сульфида железа (II):



Осадок растворяется в разбавленных минеральных кислотах и в уксусной кислоте.

*Реакция 5.12 с диметилглиоксимом (реактив Чугаева).* В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли железа (II), прибавляют раствор аммиака до щелочной реакции (проба лакмусовой или универсальной бумажками) и 2-3 капли раствора диметилглиоксима. Образуется розовый комплекс:

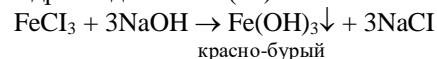


Мешают катионы  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ .

### ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III)

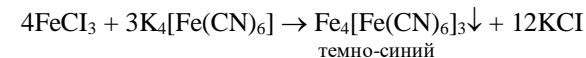
Аква-ионы железа (III)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  в водных растворах окрашены в желто-бурый цвет, поэтому водные растворы солей железа (III) имеют желтую или красновато-бурюю окраску.

*Реакция 5.13 с гидроксидом натрия и аммиаком.* В две пробирки вносят по 3-4 капли раствора хлорида железа (III) и прибавляют в одну – 3-4 капли раствора гидроксида натрия, в другую – 3-4 капли раствора аммиака. Выпадает красно-бурый осадок гидроксида железа (III):



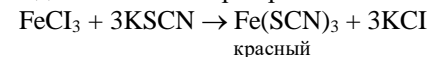
Осадок растворим в разбавленных кислотах, нерастворим в растворах щелочей и насыщенном растворе хлорида аммония.

*Реакция 5.14 (фармакопейная) с гексацианоферратом (II) калия.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли железа (III), прибавляют 1-2 капли раствора хлороводородной кислоты и 2 капли раствора гексацианоферрата (II) калия. Выпадает темно-синий осадок «берлинской лазури»:



Осадок «берлинской лазури» неустойчив в щелочной среде, но стабилен в кислом растворе, поэтому реакцию проводят в кислой среде при  $\text{pH} \approx 2-3$ .

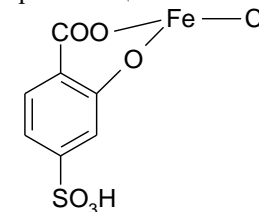
*Реакция 5.15 (фармакопейная) с роданидом (тиоцианатом) калия.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора хлорида железа (III) и прибавляют 2-3 капли раствора роданида калия. Раствор окрашивается в красный цвет:



Не мешают катионы  $\text{Fe}^{2+}$ .

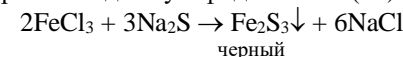
Для подавления образования гидроксокомплексов реакцию лучше проводить в кислой среде при  $\text{pH} \approx 3$ .

*Реакция 5.16 (фармакопейная) с сульфосалициловой кислотой.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора хлорида железа (III), добавляют 1-2 капли раствора хлороводородной кислоты и 3-4 капли раствора сульфосалициловой кислоты. Образуется комплекс красного цвета:



Красный комплекс сульфосалицилата Fe (III);  $\text{pH} = 2 - 2,5$

*Реакция 5.17 (фармакопейная) с сульфидом натрия.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли железа (III) и прибавляют 2-3 капли раствора сульфида натрия. Выделяется черный осадок сульфида железа (III):

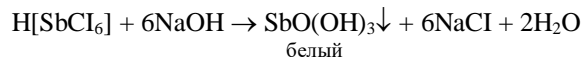
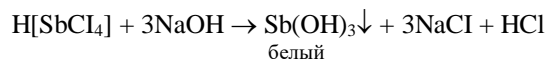


Осадок растворяется в минеральных кислотах.

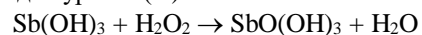
### ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ СУРЬМЫ (III) И СУРЬМЫ (V)

Соли сурьмы (III) и сурьмы (V) гидролизуются в водных растворах с образованием осадков малорастворимых основных солей сурьмы. Поэтому обычно используют кислые растворы сурьмы (III) и сурьмы (V), в которых их гидролиз подавляется и образуются соответствующие ацидокомплексы. Например, в концентрированных растворах HCl присутствуют ацидокомплексы  $[\text{SbCl}_4]^-$  или  $[\text{SbCl}_6]^-$ .

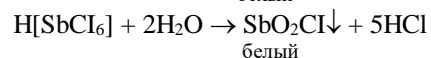
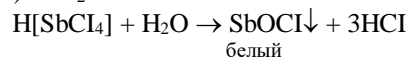
*Реакция 5.18 с гидроксидом натрия и аммиаком.* В одну пробирку вносят 3-4 капли раствора соли сурьмы (III), в другую – столько же капель раствора сурьмы (V). Затем в обе пробирки вносят по 1-2 капли раствора гидроксида натрия (опыт повторяют, добавляя в качестве реагента раствор аммиака). Наблюдают выпадение осадков белого цвета  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  и  $\text{SbO}(\text{OH})_3$ , соответственно:



Свежевыпавшие осадки растворяются в избытке щелочи и в сильных кислотах. При действии щелочи в присутствии пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  сурьма (III) окисляется до сурьмы (V):

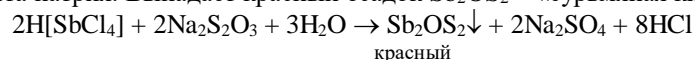


*Реакция 5.19 гидролиза.* В одну пробирку вносят 2-3 капли солянокислого раствора сурьмы (III), а в другую – столько же капель солянокислого раствора сурьмы (V). В обе пробирки прибавляют по каплям дистиллированную воду до образования белых осадков соответственно оксохлорида сурьмы (III)  $\text{SbOCl}$  и оксохлорида сурьмы (V)  $\text{SbO}_2\text{Cl}$ :



Осадки растворяются в избытке соляной кислоты  $\text{HCl}$  и в растворах винной кислоты  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  и её солей.

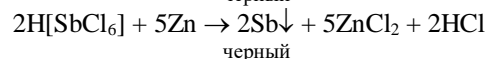
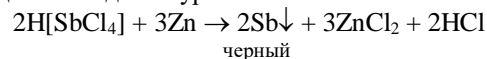
*Реакция 5.20 с тиосульфатом натрия.* В пробирку вносят 3-4 капли солянокислого раствора хлорида сурьмы (III) и прибавляют 2-3 капли раствора тиосульфата натрия. Выпадает красный осадок  $\text{Sb}_2\text{OS}_2$  – «сурьмяная киноварь».



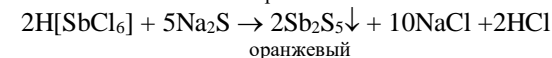
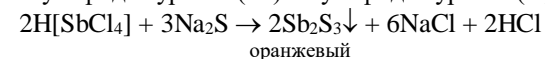
Мешают катионы  $\text{Bi}^{3+}$ .

*Реакция 5.21 восстановления.* Сурьма (III) и сурьма (V) восстанавливаются в кислой среде металлическим цинком, оловом, железом, алюминием.

В пробирку помещают 10 капель раствора соли сурьмы (III) или сурьмы (V), столько же капель концентрированной  $\text{HCl}$  и кусочек металлического цинка или алюминия, либо железа. Поверхность металла чернеет вследствие выделения хлопьевидного осадка свободной сурьмы:



*Реакция 5.22 с сульфидом натрия.* В одну пробирку вносят 2-3 капли солянокислого раствора сурьмы (III), а в другую столько же капель солянокислого раствора сурьмы (V). В обе пробирки прибавляют по 2 капли концентрированной  $\text{HCl}$  и по каплям раствор сульфида натрия. Выпадают оранжевые осадки сульфида сурьмы (III) и сульфида сурьмы (V):

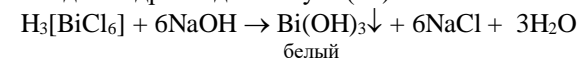


Осадки растворяются в избытке сульфид-ионов с образованием тиосолей, в щелочах и концентрированной  $\text{HCl}$ .

### ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ ВИСМУТА (III)

Соли висмута (III) гидролизуются в водных растворах с образованием осадков малорастворимых оксо соединений – солей висмутила  $\text{BiOCl}$ ,  $\text{BiONO}_3$  и других. Поэтому при растворении солей висмута (III) в воде образуется мутный раствор. Для подавления гидролиза и получения прозрачных растворов соль висмута (III) растворяют в растворах кислот, чаще всего – в растворе  $\text{HCl}$ , в котором висмут (III) присутствует в форме хлоридных комплексов  $[\text{BiCl}_6]^{3-}$ . На практике обычно используют солянокислые растворы хлорида висмута (III).

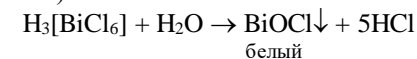
*Реакция 5.23 со щелочами и аммиаком.* В две пробирки вносят по несколько капель солянокислого раствора хлорида висмута (III) и прибавляют по каплям в одну – раствор гидроксида натрия, в другую – раствор аммиака. Выпадает белый осадок гидроксида висмута (III):



Осадок растворяется в минеральных кислотах. При нагревании белый осадок гидроксида висмута желтеет вследствие образования оксигидроксида висмута (III) (гидроксида висмутила):



*Реакция 5.24 гидролиза.* В пробирку вносят 2-3 капли солянокислого раствора хлорида висмута (III) -  $\text{H}_3[\text{BiCl}_6]$  и прибавляют по каплям дистиллированную воду до выпадения белого осадка оксохлорида висмута (III)  $\text{BiOCl}$  (хлорида висмутила):



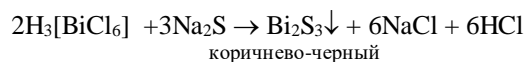
Осадок растворим в минеральных кислотах и нерастворим в винной кислоте и ее солях (в отличие от оксохлоридов сурьмы).



*Реакция 5.25 (фармакопейная) с йодидом калия.* В пробирку помещают 3-4 капли солянокислого раствора соли висмута –  $\text{H}_3[\text{BiCl}_6]$ , добавляют 1-2 капли раствора йодида калия и наблюдают выпадение черного осадка йодида висмута (III). К осадку прибавляют избыток йодида калия до его растворения вследствие образования комплексной соли – тетрагидровисмутата калия. Раствор становится оранжевым:

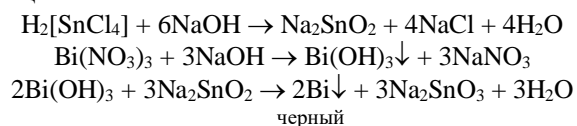


*Реакция 5.26 (фармакопейная) с сульфидом натрия.* В пробирку вносят 3-4 капли солянокислого раствора хлорида висмута (III) и прибавляют по каплям раствор сульфида натрия. Выпадает коричнево-черный осадок сульфида висмута (III):



Осадок не растворяется в разбавленных минеральных кислотах (за исключением разбавленной  $\text{HNO}_3$ ), растворяется в присутствии хлорида железа (III).

*Реакция 5.27 восстановления соединениями олова (II).* В пробирку помещают 3-4 капли солянокислого раствора хлорида олова (II), прибавляют раствор гидроксида натрия до растворения образующегося осадка  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , а затем 2-3 капли раствора соли висмута (III). Появляется осадок металлического висмута черного цвета:



#### СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ V АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

*Предварительные испытания.* Дробным методом открывают катионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ :  $\text{Fe}^{2+}$  – реакцией с  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  по образованию синего осадка "турнбулевой сини";  $\text{Fe}^{3+}$  – реакцией с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  по образованию синего осадка "берлинской лазури" и реакцией с  $\text{NH}_4\text{SCN}$  по окрашиванию раствора в красный цвет. Иногда (но не всегда) открывают катионы  $\text{Mn}^{2+}$  – реакцией с висмутатом натрия  $\text{NaBiO}_3$ ; катионы  $\text{Bi}^{3+}$  – реакцией с солями олова (II) в щелочной среде, а также сурьму (III) и сурьму (V) – реакцией с металлическим железом. Затем проводят систематический анализ.

*Систематический анализ.* К смеси катионов V аналитической группы приливают 2 М раствор азотной кислоты, нагревают, при этом образуется осадок 1 метасурьмяной кислоты  $\text{HSbO}_3$ . Осадок 1 отделяют, растворяют в концентрированном растворе хлороводородной кислоты и открывают сурьму реакцией с металлическим железом (реакция 5.21).

Оставшийся раствор 1, содержащий катионы  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ , обрабатывают смесью 6 М раствора щелочи и 3 % раствора перекиси водорода, кипятят для удаления избытка перекиси водорода. Образуются осадки 2  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ,  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , которые отделяют и обрабатывают 2 М раствором азотной кислоты. При этом в раствор 3 переходят катионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ , а в осадке 3 остается  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ . Осадок 3 отделяют, растворяют в смеси азотной кислоты с пероксидом водорода при нагревании и в полученном растворе открывают ионы марганца реакцией с висмутатом натрия (реакция 5.7).

Раствор 3, полученный после отделения осадка  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ , обрабатывают 2 М раствором аммиака до щелочной реакции среды и прибавляют кристаллический хлорид аммония. Выпадают осадки 4 гидроксидов железа (III) и висмута (III), а катионы магния (раствор 4) после отделения осадка 4 открывают в виде магнийаммонийфосфата  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$  (реакция 5.2).

Осадки 4 гидроксидов железа (III) и висмута (III) растворяют в 2 М растворе азотной кислоты. Делят раствор на две части. В одной части раствора открывают катионы висмута (III) реакцией с солью олова (II) (реакция 5.27), в другой – катионы железа (III) реакцией с роданидом аммония (реакция 5.15) (см. приложение).

#### ВОПРОСЫ

1. Фармакопейные реакции катионов V аналитической группы. Напишите уравнения реакций.
2. Какие реакции катионов V группы можно использовать для их дробного обнаружения в смеси?
3. Какие катионы можно обнаружить реакцией гидролиза?
4. Напишите схему систематического анализа смеси катионов V аналитической группы.

#### Лабораторная работа № 7 КАТИОНЫ VI АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$

Групповой реагент – 25% водный раствор аммиака

При действии группового реагента на водные растворы, содержащие катионы VI аналитической группы, вначале выделяются осадки различного состава, которые затем растворяются в избытке группового реагента (осадки соединений кобальта и ртути растворяются в избытке водного аммиака только в присутствии катионов аммония  $\text{NH}_4^+$ ). Катионы VI группы образуют

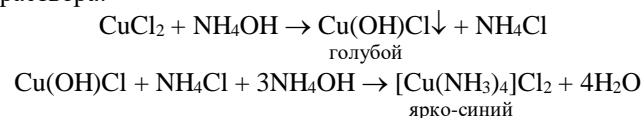
нерастворимые в воде карбонаты, сульфиды, фосфаты, оксалаты, гидроксиды. Их соли с сильными кислотами растворимы в воде.

В водных растворах ионы кобальта, никеля и меди окрашены ( $\text{Co}^{2+}$  - розовый,  $\text{Ni}^{2+}$  - зеленый,  $\text{Cu}^{2+}$  - синий). Появление окраски в растворах связано со свойствами их аквакомплексов. Аквакомплексы катионов  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  цвета не имеют, но вследствие высоких поляризующих свойств образуют много окрашенных соединений (табл. 8).

### ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ (II)

Аква-ионы меди (II) окрашены в голубой цвет, в водных растворах частично гидролизуются с образованием растворимых гидроаквакомплексов.

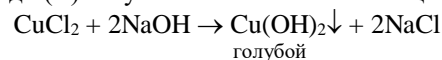
*Реакция 6.1 (фармакопейная) с аммиаком.* В пробирку вносят 3-5 капель раствора соли меди (II) и прибавляют по каплям разбавленный раствор аммиака при перемешивании смеси. Выпадающий вначале голубой (или голубовато-зеленоватый) осадок основной соли меди (II) затем растворяется с образованием ярко-синего раствора:



Прибавляют по каплям разбавленный раствор минеральной кислоты. Окраска раствора из ярко-синей переходит в голубую (вследствие образования аквакомплекса  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ ).

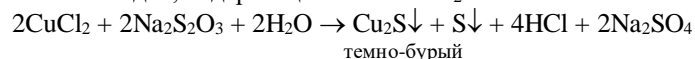
Мешают катионы  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ .

*Реакция 6.2 с гидроксидом натрия.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли меди (II) и прибавляют 1-2 капли раствора гидроксида натрия. Образуется осадок гидроксида меди (II) голубого или сине-зеленого цвета:

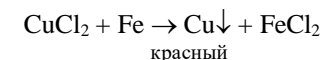


Осадок растворяется в кислотах, в растворах аммиака, комплексообразующих органических кислот (лимонная, винная), растворим в концентрированных щелочах, при нагревании теряет воду и переходит в оксид меди (II) черного цвета.

*Реакция 6.3 с тиосульфатом натрия.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли меди (II), 2-3 капли разбавленного раствора серной кислоты и несколько кристалликов тиосульфата натрия. Пробирку осторожно нагревают до кипения. Выпадает темный осадок, содержащий смесь  $\text{Cu}_2\text{S}$  и S:

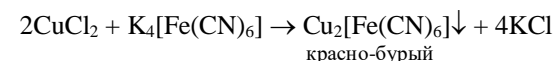


*Реакция 6.4 (фармакопейная) восстановления меди (II).* В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли меди (II), прибавляют 1 каплю раствора серной кислоты и немного железных опилок. Через несколько минут опилки покрываются красноватым налетом металлической меди:



Катионы меди (II) восстанавливают до металлической меди все металлы, расположенные в ряду напряжений металлов левее меди (Zn, Al и др.).

*Реакция 6.5 с гексацианоферратом (II) калия.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли меди (II), добавляют 2-3 капли раствора гексацианоферрата (II) калия. Наблюдают образование красно-коричневого осадка гексацианоферрата (II) меди:



Осадок нерастворим в разбавленных кислотах, но растворяется в 25% водном аммиаке.

Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге: на лист фильтровальной бумаги, пропитанный раствором ферроцианида калия, наносят каплю раствора соли меди (II). На бумаге образуется красно-коричневое пятно.

Мешают катионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

*Реакция 6.6 – проба на окрашивание пламени.* Платиновую или нихромовую проволоку погружают в концентрированную соляную кислоту, а затем захватывают ею несколько кристалликов соли меди и вносят в пламя. Пламя окрашивается в изумрудно-зеленый цвет.

*Реакция 6.7 с купроном (1-бензоиноксимом).* В пробирку вносят 2-3 капли кислого раствора соли меди (II), прибавляют 1-2 капли спиртового раствора купрона и 2-3 капли раствора аммиака. Образуется зеленый осадок комплекса меди (II) с купроном.

Осадок не растворяется в избытке аммиака.

Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге: на лист фильтровальной бумаги наносят каплю подкисленного раствора соли меди (II), каплю спиртового раствора купрона и каплю раствора аммиака, появляется зеленое пятно.

Таблица 8. Продукты реакций катионов

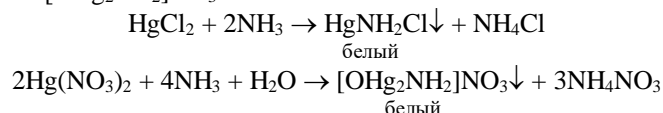
Реагент	Продукты реакций катионов	
	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>
NaOH, KOH	Из хлоридных растворов Cu(OH)Cl↓ голубовато-зеленый	Cd(OH) <sub>2</sub> ↓ белый
Раствор NH <sub>3</sub> в избытке	[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> синий	[Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> бесцветный
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	(CuOH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ↓ голубой	(CdOH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ↓ белый
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	CuHPO <sub>4</sub> , Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ↓ голубой	CdHPO <sub>4</sub> , Cd <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ↓ белый
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> S	CuS↓ черный	CdS↓ желтый
Дитизон (H <sub>2</sub> Dz)	CuDz коричневый	CdDz красный
Дитизонатные комплексы экстрагируются		

## ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ РТУТИ (II)

Аква-ионы ртути (II) в водных растворах бесцветны. Все соединения ртути (II) сильно ядовиты, поэтому при работе с ними следует соблюдать меры предосторожности!

*Реакция 6.8 с аммиаком.* В пробирку вносят 3-4 капли соли ртути (II) и добавляют 1-2 капли раствора аммиака. Выпадает белый осадок. Затем в пробирку добавляют по 3-4 капли водного раствора соли аммония (NH<sub>4</sub>Cl или NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) и по каплям – водный раствор аммиака при перемешивании до полного растворения осадков.

Из водных растворов хлорида ртути (II) HgCl<sub>2</sub> выпадает белый осадок состава HgNH<sub>2</sub>Cl, из водных растворов нитрата ртути (II) Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – белый осадок состава [OHg<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>:

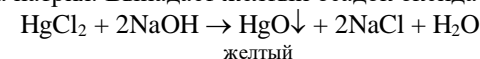


Осадки растворяются (лучше – при нагревании) в избытке аммиака, но только в присутствии солей аммония с образованием бесцветного комплексного катиона тетраамминртути (II) [Hg(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>.

VI аналитической группы

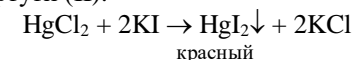
Продукты реакций катионов		
Hg <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
HgO↓ желтый	Из хлоридных растворов Co(OH)Cl↓ голубой	Из хлоридных растворов Ni(OH)Cl↓ зеленый
[Hg(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> бесцветный	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> желтый	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> сине-фиолетовый
HgCO <sub>3</sub> или (HgOH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ↓ красно-бурый	(CoOH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ↓ розово-фиолетовый	(NiOH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ↓ зеленый
HgHPO <sub>4</sub> , Hg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ↓ белый	CoHPO <sub>4</sub> , Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ↓ фиолетовый	NiHPO <sub>4</sub> , Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ↓ зеленый
HgS↓ черный	CoS↓ черный	NiS↓ черный
HgDz оранжевый	CoDz фиолетовый	NiDz фиолетовый
из водной фазы органическими растворителями		

*Реакция 6.9 (фармакопейная) с гидроксидом натрия.* В пробирку вносят 3-4 капли водного раствора соли ртути (II) и прибавляют по каплям водный раствор гидроксида натрия. Выпадает желтый осадок оксида ртути (II):

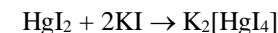


Осадок растворяется в азотной кислоте, соляной кислоте, в растворах хлоридов и йодидов щелочных металлов.

*Реакция 6.10 (фармакопейная) с йодидом калия.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли ртути (II) и 1-2 капли раствора йодида калия. Образуется красный осадок йодида ртути (II):

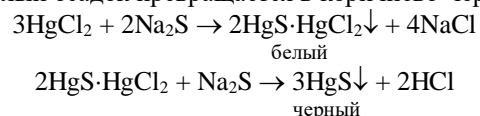


Осадок растворяется в избытке раствора йодида калия с образованием бесцветной комплексной соли:

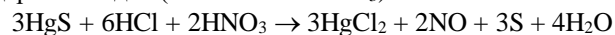


Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге – наблюдается появление красно-оранжевого пятна, исчезающего при добавлении избытка раствора йодида калия. Эта методика рекомендуется для открытия катионов Hg<sup>2+</sup> даже в присутствии мешающих катионов (Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup> и некоторые другие, а также окислители).

*Реакция 6.11 (фармакопейная) с сульфидом натрия.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора хлорида ртути (II) и прибавляют по каплям раствор сульфида натрия. Сначала выпадает белый осадок состава  $2\text{HgS}\cdot\text{HgCl}_2$ , при избытке сульфида натрия белый осадок превращается в коричнево-черный  $\text{HgS}$ :

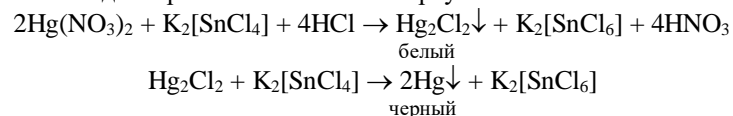


Сульфид ртути (II)  $\text{HgS}$  не растворяется в разбавленной азотной кислоте, но растворим в царской водке (смесь  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ ):



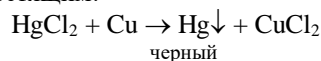
#### *Реакция 6.12 восстановления*

а) Хлоридом олова (II). В пробирку вносят 2-3 капли раствора хлорида ртути (II) и прибавляют по каплям солянокислый раствор хлорида олова (II). Выпадает белый осадок каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , который постепенно темнеет за счет выделения мелкодисперсной металлической ртути.



Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге: при нанесении на бумагу капли раствора хлорида олова (II) и капли раствора хлорида ртути (II) появляется темное пятно.

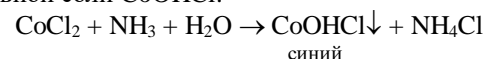
б) Металлической медью  $\text{Cu}$ . На медную пластинку наносят 1-2 капли раствора соли ртути (II) и каплю раствора  $\text{HNO}_3$ . На поверхности возникает темное (черно-серое) пятно, которое при потирании фильтровальной бумагой становится серебристо-блестящим:



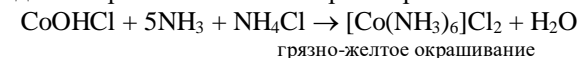
### ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ КОБАЛЬТА (II)

Аква-ионы кобальта (II) окрашены в розовый цвет. Соединения кобальта (II) сравнительно легко окисляются до соединений кобальта (III). В водных растворах кобальт (II) и кобальт (III) присутствуют в форме комплексных соединений.

*Реакция 6.13 с аммиаком.* В пробирку вносят 3 капли раствора соли кобальта (II) и медленно, по каплям, прибавляют раствор аммиака до выпадения синего осадка основной соли  $\text{CoOHCl}$ :

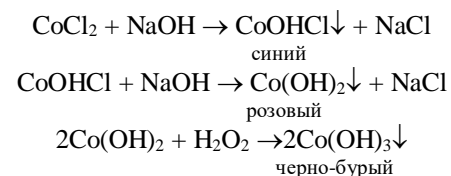


Добавляют несколько кристаллов хлорида аммония и продолжают прибавление раствора аммиака при перемешивании смеси до полного растворения осадка и образования желтого раствора:

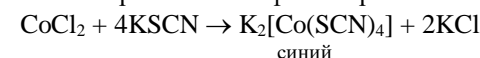


На воздухе раствор постепенно принимает вишнево-красный цвет вследствие окисления кобальта (II) до кобальта (III) и образования вишнево-красного комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{OH})_2$ . В присутствии пероксида водорода и солей аммония реакция окисления протекает практически мгновенно.

*Реакция 6.14 с гидроксидом натрия.* В пробирку вносят 3 капли раствора соли кобальта (II) и медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании смеси прибавляют водный раствор щелочи до образования синего осадка  $\text{CoOHCl}$ , переходящего при дальнейшем прибавлении щелочи в розовый осадок  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , который через некоторое время постепенно темнеет за счет окисления до  $\text{Co}(\text{OH})_3$  (в присутствии перекиси водорода реакция протекает практически мгновенно):



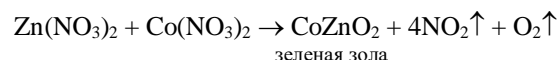
*Реакция 6.15 с роданидом калия.* В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли кобальта, прибавляют 5-6 капель смеси амилового спирта с эфиром и 8-10 капель насыщенного раствора роданида калия. Содержимое пробирки встряхивают. Верхний слой органической фазы окрашивается в синий цвет:



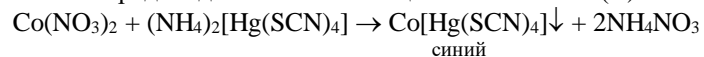
Реакцию можно проводить капельным методом: на лист фильтровальной бумаги наносят каплю концентрированного раствора роданида калия, каплю раствора соли кобальта (II) и высушивают бумагу на воздухе. Появляется синее пятно.

Мешают катионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . Мешающее действие этих катионов можно устранить, восстановив их хлоридом олова (II) до  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Cu}^+$ . Ионы железа (II) можно связать также фторид- и тартрат-ионами в бесцветные комплексные соединения.

*Реакция 6.16 с солями цинка – образование "зелени Ринмана".* Полоску фильтровальной бумаги последовательно смачивают растворами нитрата цинка и нитрата кобальта (II), а затем подсушивают и сжигают в пламени спиртовки. Получается зола, окрашенная в зеленый цвет цинкатом кобальта – "зелень Ринмана":

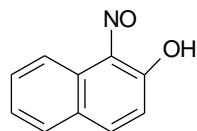
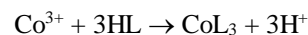


*Реакция 6.17 с тетрароданомеркуратом (II) аммония.* В пробирку вносят 4-5 капель раствора соли кобальта (II), прибавляют каплю раствора соли цинка и 3-4 капли раствора тетрароданомеркурата (II) аммония. Выпадает голубой осадок смешанного роданидного комплекса цинка и кобальта (II)



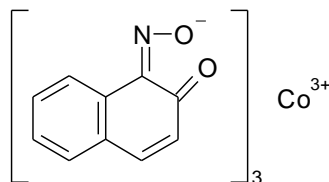
Мешают катионы  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

*Реакция 6.18 с 1-нитрозо-2-нафтолом (HL) – реактивом Ильинского.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли кобальта (II), 1-2 капли уксусной кислоты, 2-3 капли 1% раствора 1-нитрозо-2-нафтола. При осторожном нагревании наблюдают выделение пурпурно-красного осадка внутрикомплексного соединения. Вначале  $\text{Co}^{2+}$  окисляется до  $\text{Co}^{3+}$ , затем образуется комплекс:



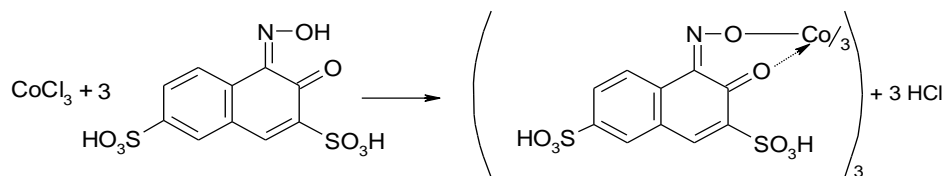
1-нитрозо-2-нафтол

Мешают катионы  $\text{Cu}^{2+}$ .



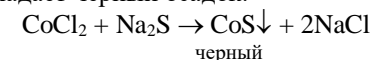
Комплекс  $\text{Co}^{3+}$  пурпурно-красный

*Реакция 6.19 (фармакопейная) с нитрозо-R-солью.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли кобальта (II), 3-4 капли разбавленного раствора  $\text{HCl}$ , нагревают до кипения, прибавляют 3-4 капли раствора нитрозо-R-соли в 50% уксусной кислоте и нагревают до кипения. Появляется красное окрашивание, затем постепенно выпадает красный осадок. Вначале  $\text{Co}^{2+}$  окисляется до  $\text{Co}^{3+}$ , затем образуется внутрикомплексное соединение:



Комплекс кобальта (III), красный

*Реакция 6.20 с сульфидом натрия.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли кобальта (II) и прибавляют 2-3 капли раствора сульфида натрия или сульфида аммония. Выпадает черный осадок:

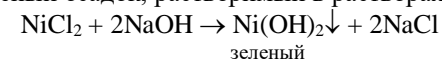


Свежевыпавший осадок  $\text{CoS}$  растворяется в минеральных кислотах, однако при стоянии он превращается в форму, трудно растворимую в разбавленной  $\text{HCl}$ , но растворимую в кислотах в присутствии окислителей.

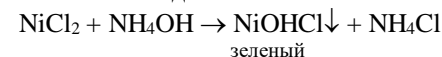
## ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ НИКЕЛЯ (II)

Аквакомплексы никеля (II)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  окрашены в зеленый цвет.

*Реакция 6.21 с гидроксидом натрия.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли никеля (II) и прибавляют по каплям при перемешивании раствор щелочи. Выпадает светло-зеленый осадок, растворимый в растворах кислот и аммиака:

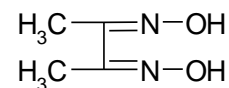
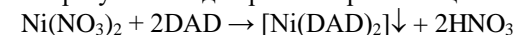


*Реакция 6.22 с аммиаком.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли никеля  $\text{NiCl}_2$  и прибавляют по каплям при перемешивании разбавленный раствор аммиака до выпадения зеленого осадка  $\text{NiOHCl}$ :

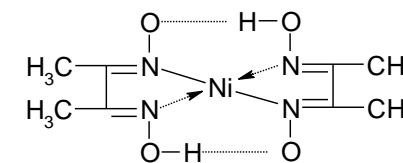


Добавляют по каплям при перемешивании концентрированный (25%) раствор аммиака до полного растворения осадка и образования растворимого комплекса синего цвета  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ . Осторожно нагревают смесь и прибавляют к ней по каплям концентрированный раствор бромиды калия до выпадения фиолетового осадка  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ .

*Реакция 6.23 с диметилглиоксимом (диацетилдиоксимом) – реактивом Чугаева.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора соли никеля, добавляют 3-4 капли концентрированного раствора аммиака и 1 каплю спиртового раствора диметилглиоксима. Образуется осадок розово-красного цвета:



Диметилглиоксим (DAD),



Комплекс  $\text{Ni}(\text{II})$  с диметилглиоксимом розово-красный

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

Реакцию можно проводить капельным методом: на лист фильтровальной бумаги наносят каплю раствора соли никеля (II), затем каплю спиртового раствора диметилглиоксима и держат над концентрированным раствором аммиака до появления розово-красного пятна.

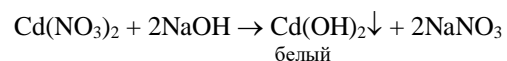
Катионы кобальта (II) в малых концентрациях не мешают определению никеля. Мешают катионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .

Чувствительность реакции повышается в присутствии небольших количеств окислителей (бром, йод), переводящих никель (II) в никель (III), комплекс которого с диметилглиоксимом имеет еще более интенсивную окраску.

### ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ КАДМИЯ

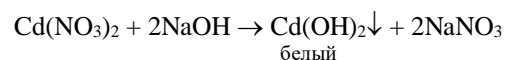
Аква-ионы кадмия  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$  в водных растворах бесцветны.

*Реакция 6.24 с гидроксидом натрия.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли кадмия  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  и прибавляют 1-2 капли раствора гидроксида натрия. Выпадает белый осадок гидроксида кадмия:



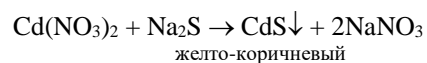
Осадок нерастворим в избытке щелочи, растворяется в кислотах и в избытке аммиака с образованием бесцветного аммиачного комплекса  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ .

*Реакция 6.25 с аммиаком.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора соли кадмия  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  и прибавляют 1-2 капли раствора аммиака. Выпадает белый осадок гидроксида кадмия:



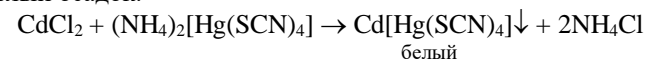
Осадок растворяется в избытке аммиака с образованием бесцветного аммиачного комплекса  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ .

*Реакция 6.26 с сульфидом натрия.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора соли кадмия  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , прибавляют 2 капли раствора сульфида натрия. Выпадает желто-коричневый осадок:



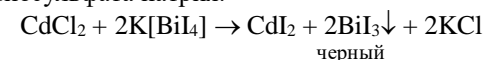
Осадок нерастворим в щелочах, в растворе сульфида натрия, в кислотах, за исключением соляной, в которой он растворяется с образованием хлоридного комплекса  $\text{H}_2[\text{CdCl}_4]$ .

*Реакция 6.27 с тетрайоданомеркуратом (II) аммония.* В пробирку вносят 3 капли раствора соли кадмия и столько же капель раствора  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ . Выпадает белый осадок:



Реакцию можно проводить как микрокристаллоскопическую.

*Реакция 6.28 с тетраiodовисмутатом калия.* На лист фильтровальной бумаги наносят каплю раствора  $\text{K}[\text{BiI}_4]$  и каплю раствора соли кадмия. Появляется черное пятно, которое исчезает при добавлении по каплям раствора йодида калия или тиосульфата натрия:



### СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ VI АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

*Предварительные испытания.* Наблюдают цвет раствора: в бесцветном растворе могут присутствовать ионы ртути (II) и кадмия (II), голубой цвет раствора свидетельствует о наличии ионов меди (II), светло-зеленый – никеля (II), розовый – кобальта (III). Наличие смеси цветных ионов не позволяет сделать уверенные выводы о присутствии каждого из них.

*Систематический анализ.* К 10-15 каплям анализируемого раствора прибавляют раствор серной кислоты до кислой реакции, небольшое количество кристаллического тиосульфата натрия и кипятят 2-3 мин. Из раствора выпадают осадки (1)  $\text{HgS}$  и  $\text{Cu}_2\text{S}$ , а в растворе 2 остаются катионы  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Осадок 1 отделяют от раствора 1 центрифугированием или фильтрованием.

Осадок обрабатывают при нагревании 3 М раствором азотной кислоты. Сульфид ртути не растворяется, а сульфид меди (I) переходит в раствор с одновременным окислением меди (I) до меди (II). Осадок  $\text{HgS}$  отделяют от раствора, обрабатывают при нагревании смесью (1:3) 2М  $\text{HCl}$  и 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В образовавшемся растворе открывают катионы ртути (II) реакцией с хлоридом олова (II) или с йодидом калия. В растворе 2 открывают катионы меди (II) водным раствором аммиака (до щелочной реакции). В отдельных порциях раствора 1 открывают катионы  $\text{Cd}^{2+}$  – сульфидом натрия;  $\text{Co}^{2+}$  – роданидом калия в присутствии изоамилового спирта;  $\text{Ni}^{2+}$  – реакцией с диметилглиоксимом (см. приложение).

### ВОПРОСЫ

1. Какого цвета водные растворы солей катионов VI аналитической группы?
2. Фармакопейные реакции катионов VI аналитической группы. Напишите уравнения реакций.
3. Напишите схему систематического анализа смеси катионов VI аналитической группы.

Лабораторная работа № 8  
АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ IV – VI АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Схема систематического хода анализа зависит от того, что представляет собой анализируемый раствор: водный раствор без осадка или водный раствор с осадком.

1. Предварительные испытания

- а) По окраске анализируемого раствора высказывают предположения о присутствии катионов, имеющих характерную окраску.
- б) Измеряют pH раствора. Если  $\text{pH} = 2-4$ , то в нем отсутствуют  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , иначе бы их продукты гидролиза выделялись в виде осадков при данных значениях pH.
- в) В отдельных порциях анализируемого раствора определяют наличие катионов IV-VI аналитических групп действием групповых реагентов.
- г) В отдельных порциях анализируемого раствора открывают катионы:  
 $\text{Fe}^{2+}$  – реакцией с  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в кислой среде.  
 $\text{Fe}^{3+}$  – реакцией с  $\text{K}_4[[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в кислой среде.  
 $\text{Cr}^{3+}$  – окисляют пероксидом водорода до хромат-ионов в присутствии щелочи.  
 $\text{Cu}^{2+}$  – концентрированным раствором аммиака.  
 $\text{Mn}^{2+}$  – реакцией окисления висмутатом натрия  $\text{NaBiO}_3$  в азотнокислой среде.  
 $\text{Co}^{2+}$  – капельной реакцией с реактивом Ильинского (1-нитрозо-2-нафтолом) в уксуснокислой среде (если предварительно обнаружены катионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ ) или реакцией с роданидом калия  $\text{KSCN}$  в присутствии изоамилового спирта. Мешающее действие  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  можно устранить путем восстановления их до  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Cu}^+$  хлоридом олова (II).  $\text{Fe}^{3+}$  можно замаскировать, добавляя фторид натрия  $\text{NaF}$ , при этом образуется устойчивый бесцветный комплекс  $\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$ , не мешающий определению кобальта (II).  
 $\text{Ni}^{2+}$  – капельной реакцией с реактивом Чугаева в аммиачной среде (при отсутствии  $\text{Fe}^{2+}$ ).  
 $\text{Hg}^{2+}$  – реакцией с хлоридом олова (II).  
 $\text{Bi}^{3+}$  – реакцией с хлоридом олова (II) (если отсутствуют катионы сурьмы и ртути (II)).

2. Систематический анализ смеси катионов IV-V групп

К небольшому количеству анализируемого раствора прибавляют несколько капель 2 М раствора  $\text{HNO}_3$ , столько же капель 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  и нагревают несколько минут на водяной бане. В осадок 1 выпадает  $\text{HSbO}_3$ . Смесь охлаждают и центрифугируют. Осадок 1 растворяют в концентрированной  $\text{HCl}$ , разбавляют примерно в 2 раза водой и открывают  $\text{Sb}^{5+}$ .

К раствору 1 прибавляют 2 М  $\text{NaOH}$  до нейтральной реакции среды и затем, дополнительно, избыток раствора  $\text{NaOH}$  и небольшое количество  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Смесь нагревают на кипящей водяной бане. При этом катионы IV аналитической группы остаются в растворе 2 (далее см. анализ смеси катионов IV аналитической группы), а катионы V и VI аналитических групп переходят в осадок 2. Осадок 2 обрабатывают при нагревании раствором азотной кислоты (1:1) в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Все катионы переходят в раствор 3. К раствору 3 прибавляют 2-3-кратный объем концентрированного раствора аммиака и нагревают до температуры 40-50 °С. При этом катионы VI аналитической группы переходят в раствор 4. Раствор 4 нейтрализуют 1 М раствором серной кислоты до слабокислой реакции и открывают катионы шестой аналитической группы (см. анализ смеси катионов VI аналитической группы), а катионы V аналитической группы остаются в осадке 4. Осадок 4 отделяют, промывают 2 М раствором аммиака, водой, растворяют в 2 М растворе азотной кислоты и открывают катионы V аналитической группы (далее см. анализ смеси катионов V аналитической группы) (см. приложение).

Часть II. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ АНИОНОВ

Общепризнанной и повсеместно принятой классификации анионов по аналитическим группам не существует. Наиболее часто применяется классификация, по которой все анионы делятся на три аналитические группы в зависимости от растворимости их бариевых и серебряных солей (табл. 9) и классификация, основанная на окислительно-восстановительных свойствах анионов (табл. 10).

Таблица 9. Классификация анионов по растворимости их бариевых и серебряных солей

Группа	Групповой реагент	Анионы	Характеристика группы
I	$\text{BaCl}_2$ в нейтральной или слабощелочной среде	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ( $\text{BO}_2^-$ ), $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{AsO}_4^{3-}$ , $\text{AsO}_3^{3-}$	Соли бария мало-растворимы в воде
II	$\text{AgNO}_3$ в присутствии разбавленной (2 М) $\text{HNO}_3$	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{BrO}_3^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{S}^{2-}$	Соли серебра мало-растворимы в воде и разбавленной $\text{HNO}_3$ <sup>1</sup>
III	Группового реагента нет	$\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$	Соли бария и серебра растворимы в воде

<sup>1</sup>Бромат серебра легко растворяется в разбавленной  $\text{HNO}_3$ . Сульфид серебра растворяется в азотной кислоте при нагревании.

Таблица 10. Классификация анионов по их окислительно-восстановительным свойствам

Группа	Групповой реагент	Анионы
I Окислители	Раствор KI в сернокислой среде	$\text{BrO}_3^-$ , $\text{AsO}_4^{3-}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$
II Восстановители	Раствор $\text{I}_2$ в KI	$\text{S}^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{AsO}_3^{3-}$ ,
	Раствор $\text{KMnO}_4$ в сернокислой среде	$\text{S}^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{AsO}_3^{3-}$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{SCN}^-$
III Индиферентные	Отсутствует	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ( $\text{BO}_2^-$ )

Практически полного и последовательного разделения анионов на какие-либо группы с помощью групповых реагентов не достигается. Поэтому групповые реагенты применяют обычно не для разделения групп, а в основном для того, чтобы установить их наличие или отсутствие. Обнаружение анионов ведут дробным методом, т.е. в отдельных порциях исследуемого раствора. Для анализа анионов большое значение имеют их окислительно-восстановительные свойства, способность образовывать с некоторыми ионами малорастворимые осадки или окрашенные растворы, а также свойство некоторых анионов реагировать с кислотами с образованием газообразных продуктов.

Между анионами-окислителями и анионами-восстановителями нельзя провести резкой грани. Их окислительно-восстановительные свойства определяются окислительно-восстановительными потенциалами. Однако имеются предельно окисленные ионы, являющиеся типичными окислителями, такие как  $\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Имеются и типичные анионы-восстановители:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ .

Некоторые анионы, например  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ , в одних случаях играют роль окислителей, в других – восстановителей. Индиферентные анионы не проявляют в разбавленных водных растворах ни окислительных, ни восстановительных свойств. Изучение окислительно-восстановительных свойств анионов важно не только для обнаружения отдельных ионов, но и для изучения возможности совместного присутствия ряда анионов. Все анионы-окислители, за исключением перманганат-ионов, окисляют анионы восстановители только в кислой среде. При  $\text{pH} \leq 5$  не могут сосуществовать анионы-окислители и анионы-восстановители, например,  $\text{I}^-$  и  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{AsO}_4^{3-}$  и т.д., поскольку они реагируют между собой. При  $\text{pH} < 2$  в растворе не могут находиться анионы неустойчивых кислот, разлагающихся в кислой среде:  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  с выделением газообразных продуктов реакции:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2$ . Индиферентные анионы могут присутствовать совместно с любыми анионами.

В щелочной среде возможно совместное присутствие всех изучаемых анионов.

В настоящем руководстве принята классификация анионов, основанная на растворимости их бариевых и серебряных солей.

## Лабораторная работа № 9

## АНИОНЫ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

$$\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} (\text{BO}_2^-), \text{PO}_4^{3-}, \text{AsO}_4^{3-}, \text{AsO}_3^{3-}$$

Групповой реагент – водный раствор хлорида бария  $\text{BaCl}_2$

Анионы I аналитической группы с групповым реагентом образуют осадки соответствующих бариевых солей, малорастворимые в нейтральных или слабощелочных водных растворах. Поэтому реакции с групповым реагентом проводят в нейтральной или слабощелочной среде.

Осадки бариевых солей рассматриваемых анионов растворяются в минеральных кислотах, за исключением сульфата бария  $\text{BaSO}_4$ .

Карбонат  $\text{BaCO}_3$ , тетраборат  $\text{BaB}_4\text{O}_7$ , ортофосфат  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  и арсенат  $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$  растворяются в уксусной кислоте.

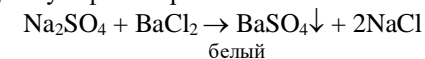
Катионы серебра  $\text{Ag}^+$  также дают осадки солей серебра с анионами первой группы. Эти осадки растворяются в азотнокислом растворе, в отличие от солей серебра анионов второй аналитической группы. Соли свинца анионов первой группы также нерастворимы в воде, за исключением тетрабората свинца.

Анионы первой аналитической группы в водных растворах бесцветны. Первая группа включает как анионы-окислители ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ), так и восстановители ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ). Под действием минеральных кислот анионы «летучих» кислот ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) разрушаются с выделением газообразных  $\text{CO}_2$  или  $\text{SO}_2$ .

## ОБНАРУЖЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНОВ

Сульфат-ионы в водных растворах бесцветны, не гидролизуются, обладают окислительными свойствами, которые в разбавленных растворах обычно не реализуются, образуют сравнительно малостойкие сульфатные комплексы металлов. Сульфаты аммония и многих металлов хорошо растворяются в воде. Сульфаты кальция, стронция, бария, свинца (II) малорастворимы в воде, что широко используется в химическом анализе.

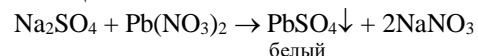
*Реакция 7.1 (фармакопейная) с хлоридом бария.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (или другого растворимого сульфата), прибавляют каплю разбавленного раствора  $\text{HCl}$  и 2-3 капли раствора  $\text{BaCl}_2$ . Выпадает белый осадок сульфата бария:





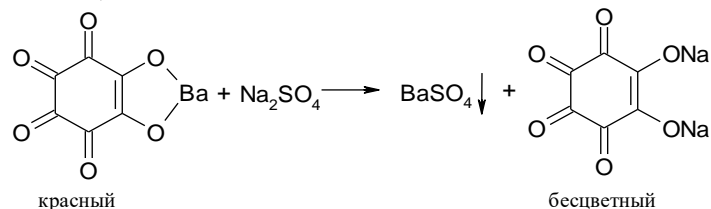
Осадок не растворяется в минеральных кислотах и щелочах, за исключением концентрированной серной кислоты  $H_2SO_4$ , в которой он частично растворим с образованием  $Ba(HSO_4)_2$ . Если в растворе присутствуют перманганат-ионы, то осадок сульфата бария окрашивается в фиолетово-красный цвет за счет абсорбции перманганат-ионов на осадке.

**Реакция 7.2 с нитратом свинца.** В пробирку вносят 3-4 капли раствора сульфата натрия и прибавляют 2-3 капли раствора нитрата свинца. Выпадает белый осадок сульфата свинца:



Осадок частично растворяется в минеральных кислотах, растворяется в щелочах и водных растворах ацетатов натрия  $CH_3COONa$  или аммония  $CH_3COONH_4$  с образованием комплексных соединений.

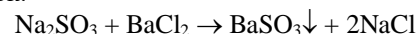
**Реакция 7.3 с родизонатом бария** (проводят капельным методом на фильтровальной бумаге). На листок фильтровальной бумаги наносят каплю раствора хлорида бария и каплю раствора родизоната натрия. На бумаге появляется красное пятно. На пятно наносят 1-2 капли раствора родизоната бария. Пятно обесцвечивается:



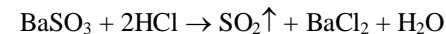
### ОБНАРУЖЕНИЕ СУЛЬФИТ-ИОНОВ

Сульфит-ионы в водных растворах бесцветны, подвергаются гидролизу, являются сильными восстановителями (в водных растворах медленно окисляются кислородом воздуха до сульфатов), обладают комплексообразующими свойствами как лиганды, при действии кислот разлагаются. Сульфиты натрия и калия хорошо растворяются в воде, сульфиты других металлов, как правило, малорастворимы в воде.

**Реакция 7.4 (фармакопейная) с хлоридом бария.** В пробирку вносят 2-3 капли раствора  $Na_2SO_3$  и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида бария. Выпадает белый осадок:



Осадок растворяется в разбавленной соляной и азотной кислоте с образованием газообразного диоксида серы:

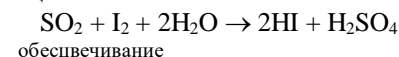
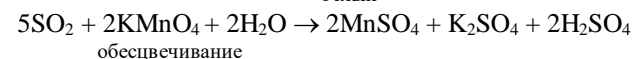
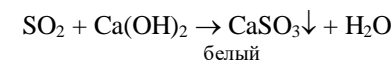


Аналогично протекает реакция сульфит-ионов и с хлоридом стронция  $SrCl_2$ .

**Реакция 7.5 (фармакопейная) с минеральными кислотами.** В пробирку помещают 6-7 капель раствора  $Na_2SO_3$  и столько же капель разбавленного раствора  $HCl$  или  $H_2SO_4$ . Образуется сернистая кислота, разлагающаяся на диоксид серы, имеющий характерный запах, и воду:

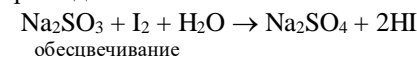


Выделение диоксида серы обнаруживают по запаху, помутнению известковой воды или по обесцвечиванию раствора перманганата калия или йода:



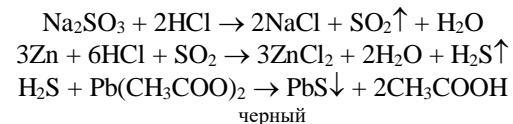
Разложение сульфитов под действием кислот ускоряется при нагревании и при понижении pH среды.

**Реакция 7.6 (фармакопейная) с раствором йода.** В пробирку помещают 3-4 капли раствора  $Na_2SO_3$  и 2-3 капли раствора йода. Наблюдается обесцвечивание раствора йода:

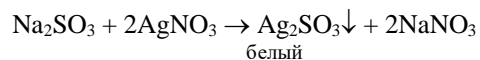


Аналогично протекает реакция с бромной водой.

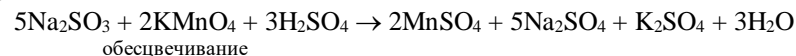
**Реакция 7.7 восстановления цинком в кислой среде.** В пробирку помещают 3-4 капли раствора  $Na_2SO_3$ , прибавляют 1-2 капли раствора  $HCl$  и немного металлического цинка. К отверстию пробирки подносят фильтровальную бумагу, смоченную раствором  $Pb(CH_3COO)_2$ . Наблюдают почернение бумаги, вызванное образованием  $PbS$ :



**Реакция 7.8 с нитратом серебра.** В две пробирки вносят по 2-3 капли раствора сульфита натрия и по каплям прибавляют раствор нитрата серебра до выпадения белого осадка сульфита серебра. В одну пробирку по каплям при перемешивании прибавляют раствор сульфита натрия до растворения осадка сульфита серебра вследствие образования растворимого комплекса  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ , в другой кипятят смесь осадка с раствором. Осадок постепенно бурет за счет выделения оксида серебра  $Ag_2O$ :



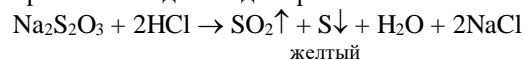
*Реакция 7.9 с перманганатом калия.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфита натрия, прибавляют 2-3 капли раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и по каплям светло-розовый раствор перманганата калия. Раствор перманганата калия обесцвечивается:



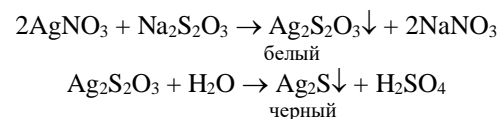
### ОБНАРУЖЕНИЕ ТИОСУЛЬФАТ-ИОНОВ

Тиосульфат-ионы в водных растворах бесцветны, не гидролизуются, являются сильными восстановителями, эффективными лигандами-комплексообразователями, при действии кислот разлагаются. Тиосульфаты щелочных металлов, стронция, цинка, кадмия, марганца (II), кобальта (II), железа (II), никеля (II) растворимы в воде. Тиосульфаты других металлов малорастворимы в воде.

*Реакция 7.10 (фармакопейная) с сильными минеральными кислотами.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора тиосульфата натрия и столько же капель разбавленного раствора  $\text{HCl}$ . Раствор мутнеет вследствие выделения серы. Ощущается характерный запах диоксида серы:

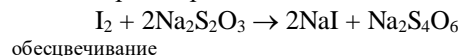


*Реакция 7.11 (фармакопейная) с нитратом серебра.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора тиосульфата натрия и прибавляют 2-3 капли раствора нитрата серебра. Наблюдают образование белого осадка  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , чернеющего при стоянии вследствие образования  $\text{Ag}_2\text{S}$ :

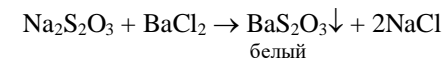


Осадок тиосульфата серебра растворяется в избытке тиосульфата натрия с образованием комплекса  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ .

*Реакция 7.12 с йодом.* В пробирку вносят 3-4 капли разбавленного раствора йода, имеющего желтую окраску, и прибавляют по каплям раствор тиосульфата натрия до обесцвечивания раствора йода:



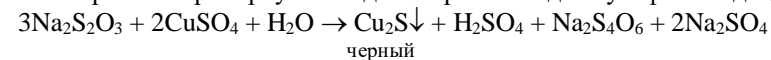
*Реакция 7.13 с хлоридом бария.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида бария. Выпадает белый осадок:



Осадок образуется медленно. Для ускорения выделения осадка можно потереть внутреннюю стенку пробирки стеклянной палочкой.

Осадок растворяется в воде при нагревании и в разбавленных минеральных кислотах, выделяя серу.

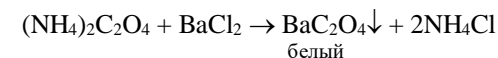
*Реакция 7.14 с сульфатом меди (II).* В пробирку вносят 2-3 капли раствора тиосульфата натрия, прибавляют 2-3 капли раствора сульфата меди (II) и осторожно нагревают пробирку. Выпадает черный осадок сульфата меди (I):



### ОБНАРУЖЕНИЕ ОКСАЛАТ-ИОНОВ

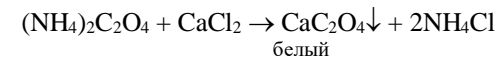
Оксалат-ионы в водных растворах бесцветны, частично гидролизуются, сильные восстановители, образуют устойчивые оксалатные комплексы с катионами многих металлов. Оксалаты щелочных металлов, магния и аммония растворяются в воде. Оксалаты других катионов, как правило, малорастворимы в воде.

*Реакция 7.15 с хлоридом бария.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора оксалата аммония и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида бария. Выпадает белый осадок:



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

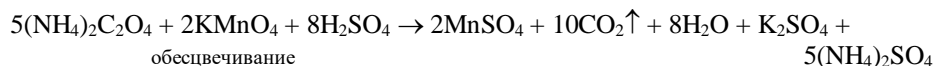
*Реакция 7.16 (фармакопейная) с хлоридом кальция.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора оксалата аммония и столько же капель раствора хлорида кальция. Выпадает белый мелкокристаллический осадок.



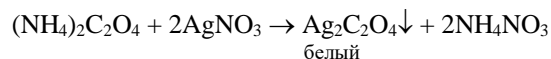
Осадок растворяется в минеральных кислотах и не растворяется в уксусной кислоте.

*Реакция 7.17 с перманганатом калия.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора оксалата аммония, прибавляют 3-5 капель раствора серной кислоты, нагревают смесь до температуры  $\approx 70-80^\circ\text{C}$  (не выше) и медленно, по каплям, прибавляют

разбавленный раствор перманганата калия. Наблюдается обесцвечивание раствора перманганата калия и выделения пузырьков газа  $\text{CO}_2$ :



*Реакция 7.18 с нитратом серебра.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора оксалата аммония и прибавляют 2-3 капли раствора нитрата серебра. Выпадает белый творожистый осадок:

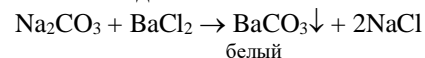


Осадок растворяется в азотной кислоте, концентрированном растворе аммиака. Действие раствора  $\text{HCl}$  на оксалат серебра приводит к образованию хлорида серебра.

### ОБНАРУЖЕНИЕ КАРБОНАТ- И ГИДРОКАРБОНАТ-ИОНОВ

В водных растворах бесцветны, подвергаются гидролизу, не обладают ни окислительными, ни восстановительными свойствами, способны как лиганды к образованию различных по устойчивости карбонатных комплексов с катионами ряда металлов. Отличить растворы карбонат-ионов от гидрокарбонат-ионов (фармакопейный тест) можно с помощью раствора фенолфталеина: при прибавлении капли раствора фенолфталеина раствор карбонат-иона окрашивается в малиновый цвет, а раствор гидрокарбонат-иона – нет. Карбонаты щелочных металлов растворимы в воде. Карбонаты других металлов в воде малорастворимы. Гидрокарбонаты растворяются в воде.

*Реакция 7.19 с хлоридом бария.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора карбоната натрия и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида бария. Выпадает белый мелкокристаллический осадок:

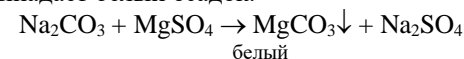


Осадок растворяется в минеральных кислотах и в уксусной кислоте. В растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуется белый осадок сульфата бария.

*Реакция 7.20 (фармакопейная) с минеральными кислотами.* В 2 пробирки последовательно помещают по 6-7 капель раствора карбоната натрия и гидрокарбоната натрия, прибавляют столько же капель раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HCl}$ . Наблюдается выделение пузырьков газа:

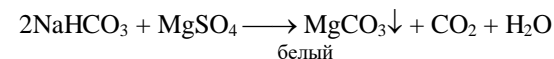


*Реакция 7.21 (фармакопейная) с сульфатом магния.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора карбоната натрия и прибавляют равный объем раствора сульфата магния. Выпадает белый осадок:



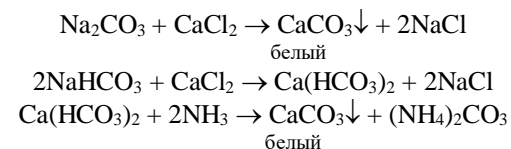
Осадок растворяется в кислотах.

Гидрокарбонат-ион образует осадок с сульфатом магния только при кипячении:



### Раздельное открытие карбонат- и гидрокарбонат-ионов:

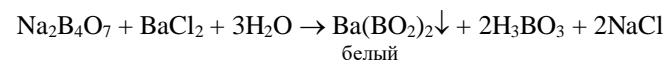
*Реакция 7.22 с солями кальция и аммиаком.* В пробирку помещают 7-8 капель раствора гидрокарбоната натрия, 1 каплю раствора карбоната натрия и прибавляют 4-5 капель раствора хлорида кальция. Выпадает белый осадок карбоната кальция, который отделяют от раствора центрифугированием. При этом гидрокарбонат-ионы остаются в растворе, так как  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  растворим в воде. К центрифугату добавляют по каплям раствор аммиака до прекращения выделения белого осадка  $\text{CaCO}_3$ , образовавшегося из  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  под действием аммиака:



### ОБНАРУЖЕНИЕ ТЕТРАБОРАТ-ИОНОВ

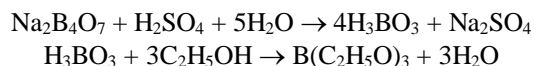
Тетраборат-ионы в водных растворах бесцветны, подвергаются гидролизу, не проявляют окислительно-восстановительных свойств, не обладают выраженной комплексообразующей способностью как лиганды. Бораты аммония и щелочных металлов растворимы в воде. Бораты других металлов, как правило, малорастворимы в воде.

*Реакция 7.23 с хлоридом бария.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора буры (тетрабората натрия) и прибавляют по каплям раствор хлорида бария до прекращения образования белого осадка метабората бария:

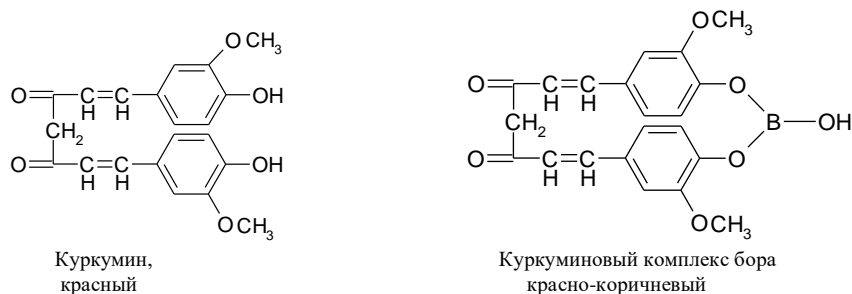


Осадок растворим в минеральных кислотах и в уксусной кислоте.

**Реакция 7.24 (фармакопейная) окрашивания пламени сложными эфирами борной кислоты.** В фарфоровую чашку помещают 4-6 капель раствора буры и выпаривают раствор досуха. К сухому остатку после его охлаждения до комнатной температуры прибавляют 2-3 капли концентрированной серной кислоты и 5-6 капель этилового спирта. Смесь перемешивают и поджигают. Пламя окрашивается в зеленый цвет:



**Реакция 7.25 (фармакопейная) с куркумином.** В пробирку вносят 4-6 капель раствора буры, 2-3 капли раствора HCl. В этот раствор погружают высушенную куркумовую бумагу, выдерживают около одной минуты и высушивают. Желтая окраска куркумина изменяется на темно-красную или коричневую. Бумагу смачивают раствором аммиака, цвет бумаги изменяется на зеленовато-черный или синевато-черный:

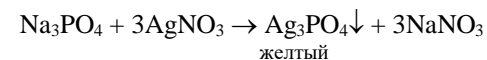


Куркумовую бумагу готовят, пропитывая белую плотную фильтровальную бумагу спиртовым раствором куркумина (спиртовой настойкой куркумы) и затем высушивая ее в защищенном от света месте в атмосфере, не содержащей паров кислот и аммиака.

### ОБНАРУЖЕНИЕ ОРТОФОСФАТ-ИОНОВ

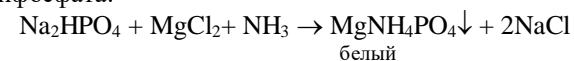
Ортофосфат-ионы в водных растворах бесцветны, подвергаются гидролизу, не проявляют окислительно-восстановительных свойств, образуют с катионами металлов многочисленные устойчивые фосфатные комплексы. Ортофосфаты аммония и щелочных металлов, а также дигидрофосфаты щелочно-земельных металлов растворимы в воде. Ортофосфаты других металлов, как правило, малорастворимы в воде, но обычно растворяются в минеральных кислотах и в уксусной кислоте (кроме  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{CrPO}_4$ ,  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ , которые в уксусной кислоте не растворяются).

**Реакция 7.26 (фармакопейная) с нитратом серебра.** В пробирку вносят 4-5 капель раствора фосфата или гидрофосфата натрия и прибавляют по каплям раствор нитрата серебра до прекращения выделения желтого осадка фосфата серебра:



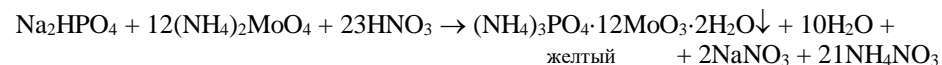
Осадок растворяется в азотной кислоте, в концентрированном аммиаке.

**Реакция 7.27 (фармакопейная) с магниальной смесью ( $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ ).** В пробирку вносят 3-4 капли раствора гидрофосфата натрия, прибавляют по 2 капли растворов хлорида аммония и аммиака, одну каплю раствора сульфата магния. Образуется белый мелкокристаллический осадок магнийаммонийфосфата:



Осадок растворяется в кислотах.

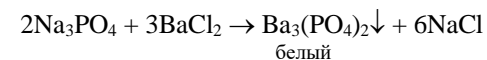
**Реакция 7.28 (фармакопейная) с молибдатом аммония ( $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ).** В пробирку вносят 1-2 капли раствора гидрофосфата натрия, прибавляют 6-7 капель концентрированной азотной кислоты, 9-10 капель концентрированного раствора молибдата аммония. При нагревании раствора до температуры 40-50 °C он приобретает желтую окраску и из него выпадает желтый осадок фосфомолибдата аммония:



Осадок растворяется в азотной кислоте, в растворах щелочей и аммиака. Он также растворим в присутствии большого количества фосфат-ионов с образованием желтого раствора, поэтому реакцию проводят при избытке молибдата аммония, чтобы перевести в комплексную соль все фосфат-ионы. При недостатке молибдата аммония осадок не выделяется, но раствор сохраняет желтый цвет.

Мешают арсенат-ионы и анионы восстановители:  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  и др.

**Реакция 7.29 с хлоридом бария.** В пробирку вносят 4-6 капель фосфата или гидрофосфата натрия и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида бария. Выпадает белый осадок:

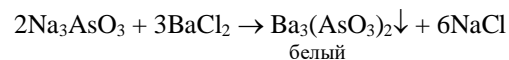


Осадок растворяется в азотной, хлороводородной и уксусной кислотах.

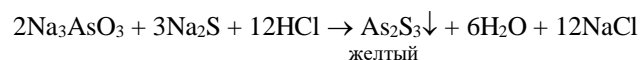
## ОБНАРУЖЕНИЕ АРСЕНИТ-ИОНОВ

Арсенит-ионы в водных растворах бесцветны, гидролизуются, обладают восстановительными свойствами. Комплексные соединения металлов, содержащие арсенит-ионы в качестве лигандов, малоизучены. Большинство арсенитов малорастворимы в воде. Арсениты аммония, щелочных металлов и магния растворяются в воде. *Соединения мышьяка токсичны! При работе с ними необходимо проявлять особую осторожность!*

*Реакция 7.30 с хлоридом бария.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора арсенита натрия  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ , 2 капли раствора аммиака и добавляют по каплям раствор хлорида бария до прекращения образования белого осадка арсенита бария:



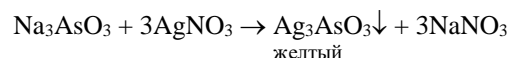
*Реакция 7.31 (фармакопейная) с сульфид-ионами в кислой среде.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора арсенита натрия  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ , 4-5 капель раствора  $\text{HCl}$  и по каплям добавляют раствор сульфида натрия. Выпадает желтый осадок сульфида мышьяка (III):



Из нейтральных или щелочных растворов осадок не выпадает.

Осадок нерастворим в соляной кислоте, но растворяется в растворах щелочей, аммиака, карбоната аммония при избытке сульфидов аммония или натрия с образованием тиосолей.

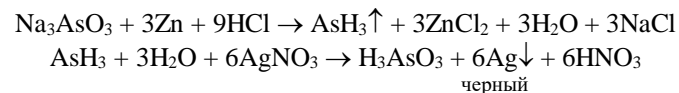
*Реакция 7.32 (фармакопейная) с нитратом серебра.* К 3-5 каплям раствора арсенита натрия прибавляют по каплям раствор нитрата серебра. Выпадает желтый осадок:



Осадок растворяется в азотной кислоте и в аммиаке.

*Реакция 7.33 (фармакопейная) восстановления соединений мышьяка до арсина  $\text{AsH}_3$ .* В пробирку вносят 1 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (или 10% раствора  $\text{HCl}$ ), немного металлического цинка и прибавляют 3-4 капли разбавленного раствора  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  (или  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ ).

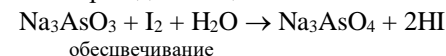
Отверстие пробирки покрывают фильтровальной бумагой, смоченной раствором  $\text{AgNO}_3$ . Через 3-4 мин после начала реакции на бумаге возникает бурое или черное пятно:



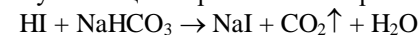
Если вместо бумаги, пропитанной нитратом серебра, использовать фильтровальную бумагу, смоченную спиртовым раствором  $\text{HgCl}_2$ , то на бумаге появится желто-бурое пятно.

*Арсин очень ядовит! Реакции проводят только под тягой!*

*Реакция 7.34 с йодом.* В пробирку вносят 3-5 капель раствора арсенита натрия, небольшое количество твердого гидрокарбоната натрия и добавляют по каплям раствор йода. Раствор йода обесцвечивается:



Твердый гидрокарбонат натрия добавляют для связывания ионов водорода в слабую угольную кислоту и смещения равновесия вправо:

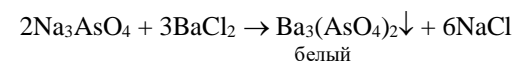


Реакция проводится в нейтральной или слабощелочной среде.

## ОБНАРУЖЕНИЕ АРСЕНАТ-ИОНОВ

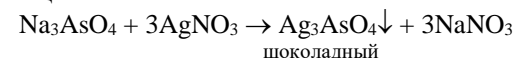
Арсенат-ионы в водных растворах бесцветны, гидролизуются, обладают умеренными окислительными свойствами в кислой среде, способны, как лиганды, к комплексообразованию. Арсенаты большинства катионов малорастворимы в воде. Арсенаты щелочных металлов и аммония растворяются в воде.

*Реакция 7.35 с хлоридом бария.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора арсената натрия, 2 капли раствора аммиака и прибавляют по каплям раствор хлорида бария до прекращения выпадения белого осадка арсената бария:



Осадок растворяется в минеральных кислотах и в уксусной кислоте.

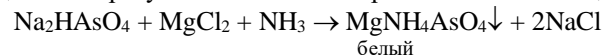
*Реакция 7.36 (фармакопейная) с нитратом серебра.* К 3-5 каплям раствора арсената натрия прибавляют по каплям раствор нитрата серебра до выпадения осадка шоколадного цвета:



Осадок растворяется в азотной кислоте, в концентрированном аммиаке.

*Реакция 7.37 (фармакопейная) с магниевой смесью ( $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ ).* В пробирку вносят 3-5 капель раствора  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ , 2-3 капли раствора хлорида магния, 1-2 капли раствора аммиака и 4-5 капель раствора хлорида

аммония. Пробирку встряхивают, стенки пробирки протирают стеклянной палочкой. Медленно образуется белый мелкокристаллический осадок:

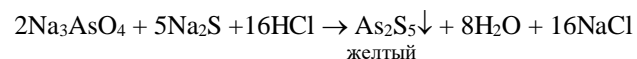


Осадок растворяется в соляной кислоте.

Арсениты этой реакции не дают! Мешают фосфат-ионы.

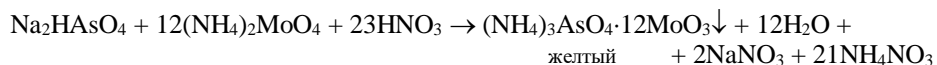
Реакцию можно проводить и как микрокристаллоскопическую.

*Реакция 7.38 (фармакопейная) с сульфидами.* В пробирку вносят 3-5 капель раствора арсената натрия, прибавляют 3-4 капли раствора концентрированной HCl и вводят по каплям раствор сульфида аммония до выпадения желтого осадка:



Осадок растворяется в растворах сульфида аммония, аммиака, карбоната аммония, в щелочах, в концентрированной азотной кислоте, но не растворяется в хлороводородной кислоте.

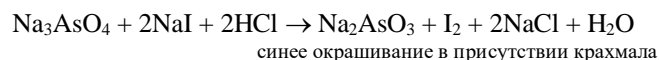
*Реакция 7.39 с молибдатом аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.* В пробирку вносят 1-2 капли раствора арсената натрия, прибавляют 6-7 капель концентрированной азотной кислоты и 9-10 капель концентрированного раствора молибдата аммония. При нагревании раствора до температуры 40-50 °С он приобретает желтую окраску и из него выпадает желтый осадок арсеномолибдата аммония:



Осадок растворяется в щелочах, но не растворяется в азотной кислоте.

Арсениты этой реакции не дают! Мешают фосфат-ионы.

*Реакция 7.40 с йодидом натрия.* В пробирку вносят 3-5 капель раствора арсената натрия, прибавляют 1-2 капли концентрированной HCl, 3-4 капли раствора йодида натрия и 2-3 капли раствора крахмала. Раствор окрашивается в синий цвет:



Лабораторная работа № 10  
АНИОНЫ II АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ  
Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Групповой реагент – водный раствор нитрата серебра в разбавленной азотной кислоте (обычно – в 2 М растворе HNO<sub>3</sub>).

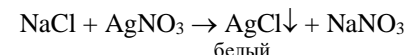
В присутствии катионов серебра анионы этой группы образуют осадки солей серебра, практически нерастворимые в воде и в разбавленной азотной

кислоте. Сульфид серебра Ag<sub>2</sub>S растворяется в азотной кислоте при нагревании. Бариевые соли анионов II аналитической группы растворимы в воде.

### ОБНАРУЖЕНИЕ ХЛОРИД-ИОНОВ

Хлорид-ионы в водных растворах бесцветны, не гидролизуются, обладают восстановительными свойствами, как лиганды образуют устойчивые комплексы с катионами многих металлов. Хлориды аммония, щелочных, щелочно-земельных и большинства других металлов хорошо растворяются в воде. Хлориды меди (I), серебра (I), ртути (I), свинца (II) малорастворимы в воде.

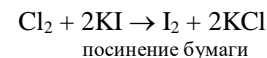
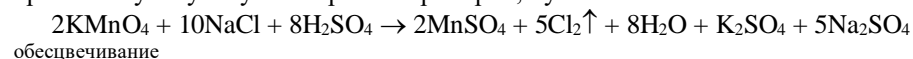
*Реакция 8.1 (фармакопейная) с нитратом серебра.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора хлорида натрия, HCl и прибавляют по каплям раствор нитрата серебра до прекращения образования белого творожистого осадка хлорида серебра:



Осадок растворяется в концентрированном растворе аммиака, карбоната аммония и тиосульфата натрия. При стоянии на свету осадок темнеет вследствие выделения тонкодисперсного металлического серебра за счет фотохимического разложения хлорида серебра.

*Реакция 8.2 с сильными окислителями KMnO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub> в кислой среде.* В пробирку вносят 5-6 капель раствора хлорида натрия, прибавляют 5-6 капель концентрированного раствора KMnO<sub>4</sub>, 2-3 капли концентрированной серной кислоты и нагревают смесь (обязательно под тягой!). Образовавшийся вначале розово-фиолетовый раствор постепенно частично или полностью обесцвечивается. Каплю смеси наносят на йодид-крахмальную бумагу. На бумаге возникает синее пятно.

Можно также, не нанося капли смеси, поднести влажную йодид-крахмальную бумагу к отверстию пробирки; бумага постепенно синее.

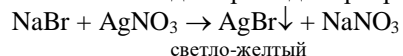


Мешают восстановители, в том числе Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, также взаимодействующие с окислителями.

### ОБНАРУЖЕНИЕ БРОМИД-ИОНОВ

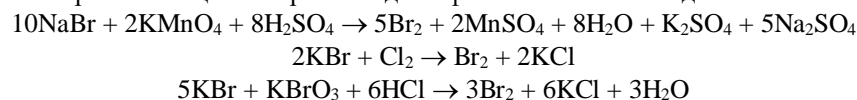
Бромид-ионы в водных растворах бесцветны, не гидролизуются, обладают восстановительными свойствами, образуют устойчивые комплексы с катионами многих металлов.

*Реакция 8.3 (фармакопейная) с нитратом серебра.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора бромида натрия и прибавляют 4-5 капель раствора нитрата серебра. Выпадает светло-желтый осадок бромида серебра:



Осадок бромида серебра практически нерастворим в воде, в азотной кислоте, в растворе карбоната аммония. Частично растворяется в концентрированном растворе аммиака (но намного меньше, чем хлорид серебра). Растворяется в растворе тиосульфата натрия с образованием тиосульфатного комплекса серебра (I)  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ .

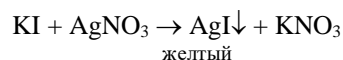
*Реакция 8.4 (фармакопейная) с сильными окислителями  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{NaClO}$ ,  $\text{Cl}_2$ , хлорамином.* В пробирку помещают 3-4 капли раствора бромида натрия, прибавляют 2-3 капли раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 4-5 капель хлорной воды (или хлорамина) и немного хлороформа. Смесь взбалтывают. Нижний органический слой окрашивается бромом в темно-желтый, оранжевый или светло-коричневый цвет. Окраска водной фазы становится бледно-желтой:



## ОБНАРУЖЕНИЕ ЙОДИД-ИОНОВ

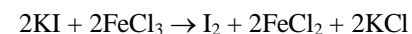
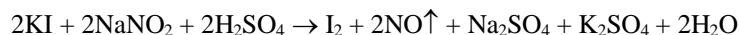
Йодид-ионы в водных растворах бесцветны, не гидролизуются, обладают выраженными восстановительными свойствами, как лиганды образуют устойчивые комплексы с катионами многих металлов.

*Реакция 8.5 (фармакопейная) с нитратом серебра.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора йодида калия, прибавляют 4-5 капель раствора нитрата серебра. Выпадает светло-желтый осадок йодида серебра:

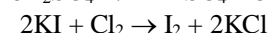
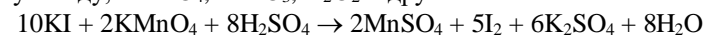


Осадок практически нерастворим в воде, в азотной кислоте и в аммиаке. Растворяется в растворах тиосульфата натрия и при большом избытке в растворе йодид-ионов.

*Реакция 8.6 (фармакопейная) с окислителями  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ .* В пробирку помещают 3-4 капли раствора йодида калия, прибавляют по 2-3 капли растворов серной кислоты, нитрита натрия и немного хлороформа. Выделяющийся йод окрашивает органический слой в фиолетовый цвет, а водный – в светло-коричневый:

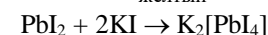
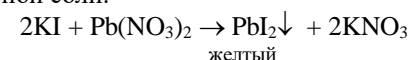


В качестве окислителей в кислой среде можно использовать также хлорную или бромную воду,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и другие окислители:



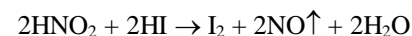
Мешают восстановители  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ .

*Реакция 8.7 с солями свинца (II).* В пробирку вносят 3 капли раствора йодида калия и прибавляют 3-5 капель раствора нитрата свинца. Наблюдают выпадение осадка йодида свинца желтого цвета. К содержимому пробирки приливают немного воды и нагревают до растворения осадка, охлаждают и наблюдают повторное выпадение осадка в виде искрищихся кристаллов (реакция «золотого дождя»). Добавляют избыток йодида калия до растворения осадка ввиду образования комплексной соли:



Осадок йодида свинца растворим также в растворе уксусной кислоты.

*Реакция 8.8 йодкрахмальная.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора йодида калия, каплю раствора хлороводородной кислоты, 2-3 капли раствора нитрита натрия и добавляют каплю свежеприготовленного раствора крахмала. Раствор окрашивается в синий цвет в результате образования комплекса крахмала с йодом:

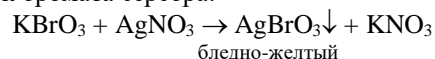


При совместном присутствии бромид- и йодид-ионов для их открытия используют реакцию окисления. Для этого к водному серноокислому раствору, содержащему бромид- и йодид-ионы, прибавляют хлорную воду и органический растворитель, не смешивающийся с водой, например хлороформ. При взаимодействии с хлорной водой первыми будут окисляться йодид-ионы, при этом выделяющийся йод окрасит органический слой в фиолетовый цвет. Дальнейшее добавление хлорной воды приведет к окислению йода до йодат-иона  $\text{IO}_3^-$ , и фиолетовая окраска органического слоя исчезнет. Далее хлорная вода будет окислять бромид-ионы до брома, который окрасит органический слой в желто-бурый цвет.

## ОБНАРУЖЕНИЕ БРОМАТ-ИОНОВ

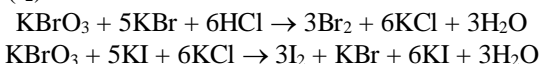
В водных растворах бесцветны, не подвергаются гидролизу, обладают окислительными свойствами, не склонны как лиганды к образованию прочных комплексов. Бромат натрия – хорошо, бромат калия – умеренно растворимы в воде. Малорастворимы в воде броматы серебра (I), бария и свинца (II).

*Реакция 8.9 с нитратом серебра.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора бромата калия и прибавляют 3-4 капли раствора нитрата серебра. Выпадает бледно-желтый осадок бромата серебра:



Осадок растворяется в разбавленных азотной и серной кислотах, в растворах аммиака, тиосульфата натрия.

*Реакция 8.10 восстановления бромат-ионов йодидами или бромидами в кислой среде.* В каждую из двух пробирок вносят по 2-3 капли раствора бромата калия, по 2-3 капли раствора HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и по 5-6 капель хлороформа. В первую пробирку прибавляют 4-5 капель раствора бромида калия, во вторую – 4-5 капель раствора йодида калия и встряхивают обе пробирки. В первой пробирке органический слой окрашивается в оранжевый цвет (Br<sub>2</sub>), во второй – в фиолетовый цвет (I<sub>2</sub>):

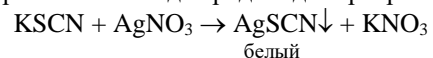


Мешают S<sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> и другие восстановители.

#### ОБНАРУЖЕНИЕ РОДАНИД-ИОНОВ (ТИОЦИАНАТ-ИОНОВ)

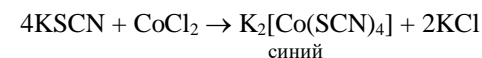
Роданид-ионы в водных растворах бесцветны, не гидролизуются, обладают окислительно-восстановительными свойствами, как лиганды образуют устойчивые тиоцианатные комплексы. Роданиды щелочных и большинства других металлов хорошо растворяются в воде. Роданиды меди (I), меди (II), серебра (I), ртути (II), свинца (II) малорастворимы в воде.

*Реакция 8.11 с нитратом серебра.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора роданида калия KSCN и прибавляют по каплям раствор нитрата серебра до выпадения белого творожистого осадка роданида серебра:



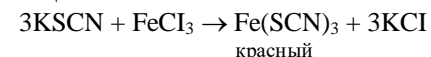
Осадок не растворяется в минеральных кислотах и в растворе карбоната аммония. Растворяется в водном растворе аммиака, в растворах тиосульфата натрия, цианида калия и в избытке роданид-ионов с образованием соответствующих комплексов: [(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>1-2n</sup>, [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [Ag(SCN)<sub>n</sub>]<sup>1-n</sup>.

*Реакция 8.12 с солями кобальта (II).* В пробирку помещают 2-3 капли раствора соли кобальта, прибавляют 5-6 капель смеси амилового спирта с эфиром и 8-10 капель насыщенного раствора KSCN. Содержимое пробирки встряхивают. Верхний слой органической фазы окрашивается в синий цвет:



Реакцию можно проводить капельным методом: на лист фильтровальной бумаги наносят каплю концентрированного раствора роданида калия, каплю раствора соли кобальта (II) и высушивают бумагу на воздухе. Появляется синее пятно.

*Реакция 8.13 с солями железа (III).* В пробирку помещают 3-4 капли раствора FeCl<sub>3</sub> и прибавляют 2-3 капли раствора роданида калия. Раствор окрашивается в красный цвет:



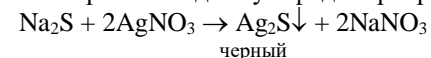
Для подавления образования гидросульфидов реакцию лучше проводить в кислой среде при pH ≈ 3.

Мешают анионы S<sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> и другие восстановители.

#### ОБНАРУЖЕНИЕ СУЛЬФИД-ИОНОВ

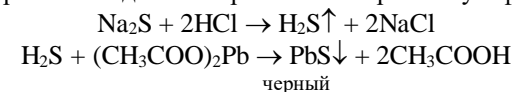
Сульфид-ионы в водных растворах бесцветны, подвергаются гидролизу, как лиганды не склонны к образованию комплексов. Сульфиды аммония, щелочных и щелочно-земельных металлов хорошо растворяются в воде. Сульфиды большинства других металлов, как правило, малорастворимы в воде. Гидросульфиды большинства металлов хорошо растворяются в воде.

*Реакция 8.14 с нитратом серебра.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфида натрия и прибавляют по каплям раствор нитрата серебра до прекращения образования черного осадка сульфида серебра:



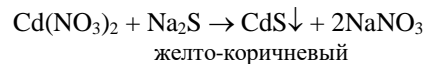
Осадок не растворяется в водном аммиаке, растворим в разбавленной азотной кислоте при нагревании.

*Реакция 8.15 с сильными кислотами.* В пробирку вносят (под тягой!) 2-3 капли раствора сульфида натрия и прибавляют 3-4 капли разбавленного раствора HCl. Ощущается характерный запах сероводорода. К отверстию пробирки подносят фильтровальную бумагу, пропитанную раствором ацетата свинца. Бумага чернеет вследствие образования черного сульфида свинца:



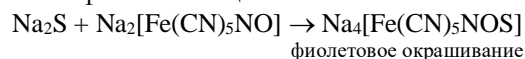
*Реакция 8.16 с солями кадмия.* В пробирку вносят 2 капли раствора сульфида натрия и прибавляют 2-3 капли раствора нитрата кадмия. Выпадает желто-коричневый осадок:





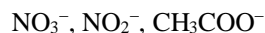
Осадок нерастворим в щелочах, в растворе сульфида натрия, в кислотах, за исключением соляной.

*Реакция 8.17 с нитропруссидом натрия  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ .* В пробирку вносят 2-3 капли раствора сульфида натрия, прибавляют 3-4 капли раствора гидроксида натрия или аммиака и каплю раствора нитропрусида натрия. Раствор окрашивается в фиолетовый цвет:



В кислой среде, содержащей гидросульфид-ион, данный комплекс в заметных количествах не образуется (отличие  $\text{S}^{2-}$  от  $\text{HS}^-$ ).

### АНИОНЫ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ



Группового реагента нет.

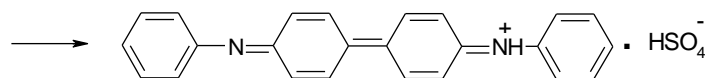
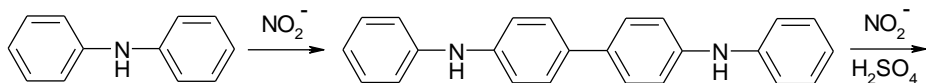
### ОБНАРУЖЕНИЕ НИТРИТ-ИОНОВ

Нитрит-ионы в водных растворах бесцветны, гидролизуются, обладают окислительно-восстановительными свойствами, как лиганды образуют комплексы со многими ионами металлов. Нитриты хорошо растворяются в воде. Нитрит серебра – при нагревании. *Нитриты токсичны!*

*Реакция 9.1 (фармакопейная) с сильными кислотами.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора нитрита натрия и прибавляют 2-3 капли разбавленной серной кислоты. Выделяются желто-бурые пары оксидов азота:



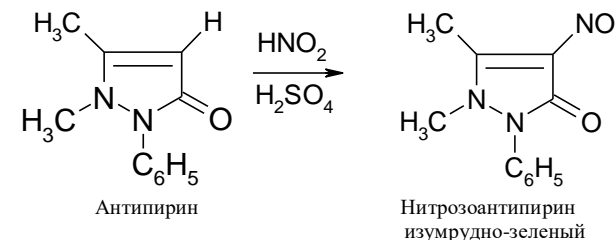
*Реакция 9.2 (фармакопейная) с дифениламино.* В фарфоровую чашку помещают 3-4 капли раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте и каплю нитрита натрия. Смесь окрашивается в ярко-синий цвет, который через некоторое время изменяется в бурый и, наконец, в желтый:



синее окрашивание

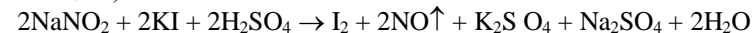
Мешают как анионы-окислители ( $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и др.), так и анионы-восстановители ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{I}^-$  и др.). Аналогичную реакцию с дифениламино дает нитрат-ион.

*Реакция 9.3 (фармакопейная) с антипирином.* В пробирку вносят 4-5 капель раствора нитрита натрия, прибавляют 4-5 капель раствора антипирина и каплю раствора серной кислоты. Пробирку встряхивают. Образующийся нитроантипирин окрашивает раствор в ярко-зеленый цвет:



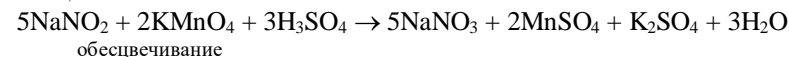
Нитрат-ион с антипирином образует нитроантипирин ярко-красного цвета.

*Реакция 9.4 с йодидом калия.* В пробирку вносят 2-3 капли раствора йодида калия, прибавляют 3-4 капли раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , каплю свежеприготовленного раствора крахмала (или 3-4 капли хлороформа) и 2-3 капли нитрита натрия. Раствор окрашивается в синий цвет (или слой хлороформа окрашивается в фиолетовый цвет):



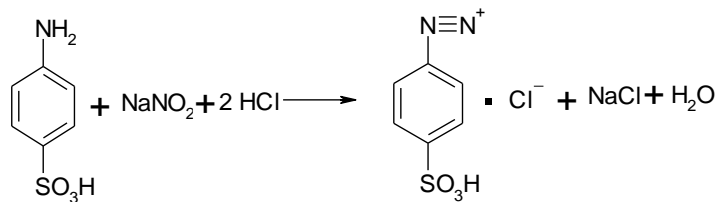
Нитрат-ион не мешает проведению данной реакции. Мешают окислители ( $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и некоторые другие).

*Реакция 9.5 с перманганатом калия.* В пробирку вносят 1-2 капли разбавленного раствора перманганата калия, прибавляют 1-2 капли разбавленной серной кислоты и 3-4 капли раствора нитрита натрия. Раствор перманганата калия обесцвечивается:

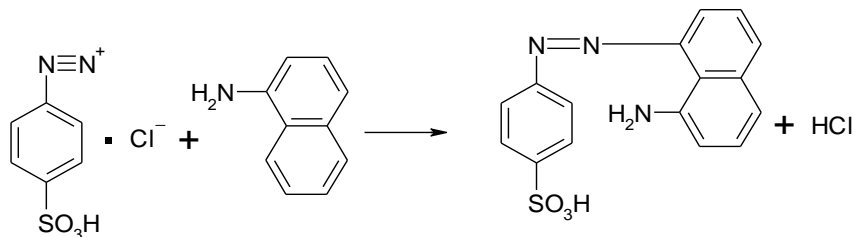


Нитрат-ион не обесцвечивает раствор перманганата калия (отличие от нитрит-иона – *фармакопейный тест*). Мешают восстановители ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  и др.).

*Реакция 9.6 с реактивом Грисса-Илошвая (смесь сульфаниловой кислоты с 1-нафтиламино).* На стеклянную пластинку наносят 2 капли нейтрального или уксуснокислого раствора нитрита натрия, прибавляют 1 каплю сульфаниловой кислоты и 1 каплю раствора 1-нафтиламина. Смесь окрашивается в ярко-красный цвет вследствие образования азокрасителя:



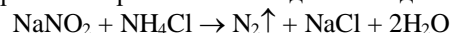
Соль диазония



1-нафтиламин

Азокраситель  
красный

**Реакция 9.7 разложения нитрит-ионов.** В пробирку вносят 5 капель раствора нитрита натрия, добавляют кристаллический хлорид аммония до получения насыщенного раствора (часть кристаллов хлорида аммония не должна раствориться) и осторожно нагревают. Наблюдается выделение пузырьков газа:



Эту реакцию используют для удаления нитрит-ионов из раствора. Чтобы убедиться в полноте протекания реакции, в пробирку прибавляют каплю раствора йодида калия и каплю крахмала. Отсутствие синего окрашивания подтверждает отсутствие нитрит-иона в растворе.

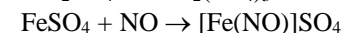
### ОБНАРУЖЕНИЕ НИТРАТ-ИОНОВ

Нитрат-ионы в водных растворах бесцветны, не гидролизуются, обладают окислительными свойствами. Как лиганд малоэффективен. Нитраты металлов хорошо растворяются в воде. В отличие от нитритов, нитраты не обесцвечивают подкисленные водные растворы перманганата калия (*фармакопейный тест*).

**Реакция 9.8 (фармакопейная) с дифениламино.** Реакция протекает так же, как и с нитратами. Вместо раствора нитрата натрия берётся раствор нитрита натрия.

**Реакция 9.9 с сульфатом железа (II) в кислой среде.** В пробирку помещают 5-6 капель  $\text{NaNO}_3$ , прибавляют 7-8 капель насыщенного раствора  $\text{FeSO}_4$ ,

перемешивают и осторожно, по стенке пробирки, добавляют концентрированную  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При соприкосновении раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с раствором в пробирке появляется бурое окрашивание жидкости



бурое окрашивание

Реакцию с образованием того же соединения дает и нитрит-ион, поэтому нельзя открыть этой реакцией нитрат-ион в присутствии нитрит-иона.

Мешают  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

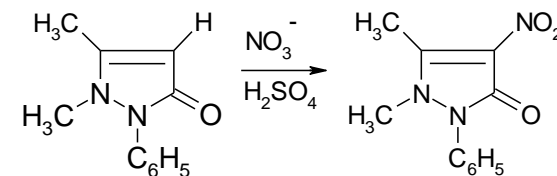
**Реакция 9.10 с металлическим цинком или алюминием в щелочной среде.** В пробирку помещают 5-6 капель нитрата натрия, прибавляют металлический цинк, 5-6 капель концентрированного  $\text{NaOH}$ . Смесь осторожно нагревают. Выделяющийся аммиак обнаруживают по посинению влажной красной лакмусовой бумаги:



Эту же реакцию дает и нитрит-ион, поэтому нельзя открыть этой реакцией нитрат-ион в присутствии нитрит-иона:



**Реакция 9.11 с антипирином.** В пробирку вносят 2-3 капли раствора нитрата натрия, 2-3 капли раствора антипирина и осторожно, по каплям, прибавляют 12-15 капель концентрированной серной кислоты при встряхивании пробирки до появления ярко-красной окраски нитроантипирина:



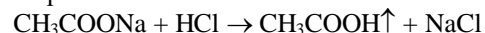
Антипирин

Нитроантипирин  
ярко-красный

### ОБНАРУЖЕНИЕ АЦЕТАТ-ИОНОВ

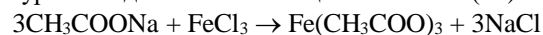
Ацетат-ионы в водных растворах бесцветны, гидролизуются, не обладают окислительно-восстановительными свойствами, как лиганды образуют устойчивые комплексы с катионами многих металлов. Ацетаты аммония, щелочных и большинства других металлов хорошо растворяются в воде. Ацетаты серебра и ртути (I) малорастворимы в воде.

*Реакция 9.12 с сильными кислотами.* В пробирку помещают 5-6 капель раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , прибавляют столько же капель разведенной хлороводородной кислоты и нагревают. Образуется уксусная кислота, пары которой имеют характерный запах:

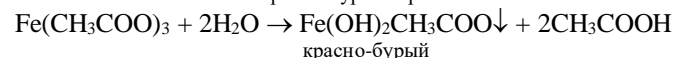


Мешают анионы  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , также выделяющие в среде концентрированной серной кислоты газообразные продукты с характерным запахом.

*Реакция 9.13 (фармакопейная) с хлоридом железа (III).* В пробирку вносят 6-7 капель раствора ацетата натрия и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида железа (III). Раствор окрашивается в красно-бурый цвет. Осторожно нагревают содержимое пробирки до кипения и кипятят раствор. При кипячении из раствора выпадает красно-бурый осадок основного ацетата железа (III):



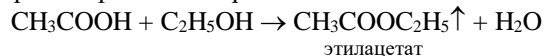
красно-бурое окрашивание



красно-бурый

Мешают анионы  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , образующие осадки с железом (III), а также анионы  $\text{SCN}^-$  (красный комплекс с катионами железа (III),  $\text{I}^-$  (окисляющийся до йода, окрашивающего раствор в желтый цвет).

*Реакция 9.14 (фармакопейная) образования уксусноэтилового эфира.* В пробирку помещают небольшое количество сухого ацетата натрия, прибавляют 4-5 капель концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1-2 капли раствора нитрата серебра (катализатор), 4-5 капель этилового спирта и осторожно нагревают смесь. Ощущается характерный приятный запах уксусноэтилового эфира, усиливающийся при осторожном нагревании смеси:



этилацетат

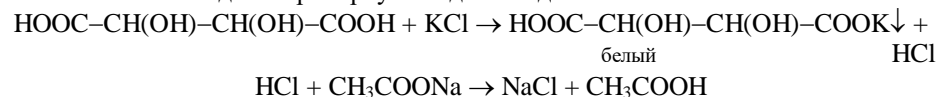
## АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ

### ОБНАРУЖЕНИЕ ТАРТРАТ-ИОНОВ

Тартрат-ионы (анионы винной кислоты) в водных растворах бесцветны, подвергаются гидролизу, склонны к комплексообразованию, образуя устойчивые тартратные комплексы с катионами многих металлов. Винная кислота и тартрат калия хорошо растворимы в воде. Гидротартрат калия малорастворим в воде.

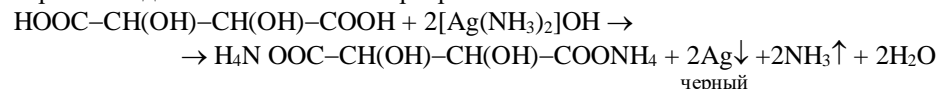
*Реакция 10.1 (фармакопейная) с хлоридом калия.* В пробирку вносят 4-5 капель концентрированного раствора тартрата натрия или винной кислоты, прибавляют кристаллик хлорида калия, 2-3 капли этанола и каплю раствора ацетата натрия. Образуется белый кристаллический осадок гидротартрата калия.

Для ускорения образования осадка стенки пробирки потирают стеклянной палочкой и охлаждают пробирку холодной водой:



*Реакция 10.2 (фармакопейная) с резорцином.* Небольшое количество тартрата нагревают в фарфоровой чашке с 1 мл концентрированной серной кислоты и несколькими кристалликами резорцина – появляется вишнево-красное окрашивание.

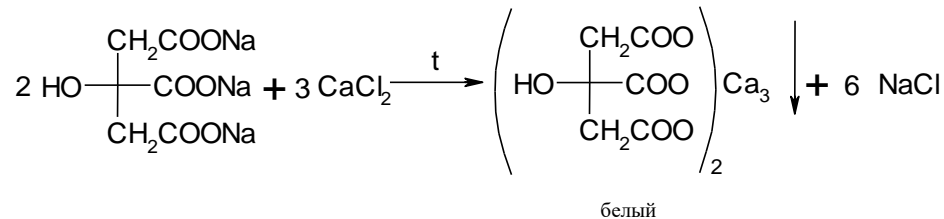
*Реакция 10.3 с аммиачным комплексом серебра.* В пробирку вносят 3-4 капли тартрата натрия или винной кислоты, прибавляют 5-6 капель раствора нитрата серебра и столько же капель раствора аммиака. Раствор темнеет. Осторожно нагревают смесь до кипения и кипятят около минуты. Выпадает черный осадок металлического серебра:



### ОБНАРУЖЕНИЕ ЦИТРАТ-ИОНОВ

Цитрат-ионы (анионы лимонной кислоты) в водных растворах бесцветны, подвергаются гидролизу, способны образовывать устойчивые цитратные комплексы с катионами многих металлов. Цитрат кальция малорастворим в горячей воде, но хорошо растворяется в холодной.

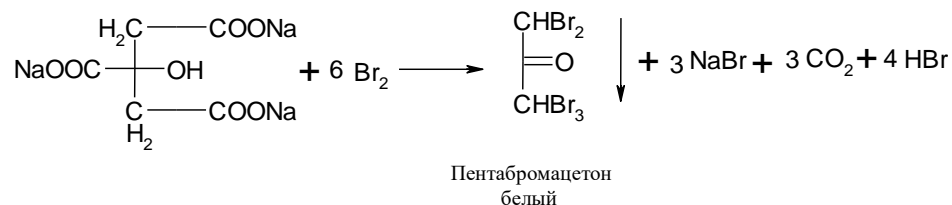
*Реакция 10.4 (фармакопейная) с хлоридом кальция.* В пробирку вносят 5-6 капель нейтрального раствора цитрата и прибавляют 5-6 капель раствора хлорида кальция. Раствор остается прозрачным. Осторожно нагревают смесь до кипения. Выделяется белый осадок. Охлаждают пробирку под струей холодной воды. Осадок растворяется:



*Реакция 10.5 (фармакопейная) с уксусным ангидридом.* В пробирку вносят 3-4 капли раствора цитрата, прибавляют 3-4 капли уксусного ангидрида и

осторожно нагревают смесь. Примерно через минуту появляется красное окрашивание.

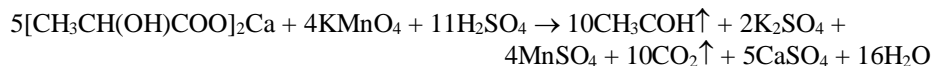
*Реакция 10.6 образования пентабромацетона.* В пробирку вносят 3-5 капель раствора цитрата, прибавляют столько же капель разбавленной серной кислоты и 2-3 капли бромной воды. Через 5 минут медленно образуется белый кристаллический осадок пентабромацетона. При стоянии смеси осадок постепенно растворяется:



### ОБНАРУЖЕНИЕ ЛАКТАТ-ИОНОВ

Лактат-ионы (анионы молочной кислоты) в водных растворах бесцветны, подвергаются гидролизу, склонны к комплексообразованию.

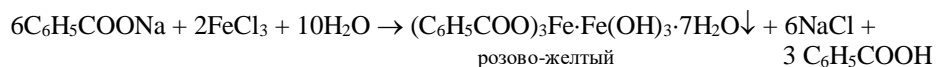
*Реакция 10.7 (фармакопейная) с перманганатом калия.* В пробирку вносят 5-6 капель лактата, 5-6 капель разведенной серной кислоты и 5-6 капель раствора перманганата калия. Смесь осторожно нагревают. При этом раствор обесцвечивается и ощущается запах ацетальдегида:



### ОБНАРУЖЕНИЕ БЕНЗОАТ-ИОНОВ

Бензоат-ионы в водных растворах бесцветны, подвергаются гидролизу, склонны к комплексообразованию.

*Реакция 10.8 (фармакопейная) с хлоридом железа (III).* В пробирку вносят 5-6 капель нейтрального раствора, содержащего бензоат-ионы, и прибавляют медленно, по каплям, раствор хлорида железа (III) до образования розово-желтого осадка:

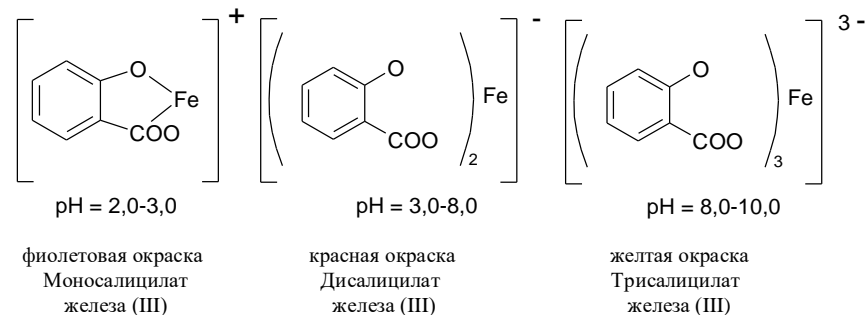


*Реакция 10.9 с минеральными кислотами.* Несколько капель раствора бензоата натрия подкисляют серной кислотой. Образуется белый осадок бензойной кислоты. Выпавшую бензойную кислоту отделяют, высушивают и идентифицируют либо по температуре плавления, либо по ИК-спектру поглощения.

### ОБНАРУЖЕНИЕ САЛИЦИЛАТ-ИОНОВ

Салицилат-ионы в водных растворах бесцветны, подвергаются гидролизу, способны к комплексообразованию.

*Реакция 10.10 (фармакопейная) с хлоридом железа (III).* В пробирку вносят 5-6 капель раствора, содержащего салицилат-ионы, и каплю раствора хлорида железа (III). Раствор окрашивается в сине-фиолетовый цвет или красно-фиолетовый цвет. Состав и соответственно цвет соли зависят от соотношения количества реактива и салицилат-иона:



При подкислении раствора хлороводородной кислотой (по каплям) окраска исчезает и выпадает белый осадок салициловой кислоты.

*Реакция 10.11 с минеральными кислотами.* Несколько капель раствора салицилата натрия подкисляют серной кислотой. Образуется белый осадок салициловой кислоты, который отделяют, высушивают и идентифицируют либо по температуре плавления, либо по ИК-спектру поглощения.

### Лабораторная работа № 11 АНАЛИЗ СМЕСИ АНИОНОВ

Обнаружение анионов чаще проводят дробным методом, в отдельных порциях раствора и в произвольной последовательности.

## ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

1. *Определение pH раствора.* В кислом растворе (pH=2) не могут присутствовать анионы летучих и неустойчивых кислот:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ .

2. *Действие группового реагента  $\text{BaCl}_2$ .* К 1-2 каплям исследуемого раствора прибавляют 2-3 капли  $\text{BaCl}_2$ . Если в нейтральной или слабощелочной среде осадок не образуется, то в исследуемом растворе отсутствуют анионы I группы, но  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{V}_4\text{O}_7^{2-}$  и  $\text{AsO}_3^{3-}$  могут присутствовать, так как их осадки образуются медленно и из довольно концентрированных растворов.

3. *Действие группового реагента  $\text{AgNO}_3$ .* К 4-5 каплям анализируемого раствора прибавляют 1-2 капли разбавленной азотной кислоты и 4-5 капель раствора нитрата серебра. Выпадение осадка указывает на присутствие анионов II аналитической группы.

4. *Обнаружение восстановителей.* К 2-3 каплям исследуемого раствора прибавляют 1-2 капли 2 М (1/2 $\text{H}_2\text{SO}_4$ )  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1-2 капли 0,01 М (1/5 $\text{KMnO}_4$ )  $\text{KMnO}_4$ . Обесцвечивание раствора указывает на присутствие ионов-восстановителей:  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ . Опыт можно повторить, используя вместо раствора перманганата калия раствор йода ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ).

5. *Обнаружение окислителей.* К 5-6 каплям анализируемого раствора прибавляют 2 капли разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1-2 капли свежеприготовленного раствора крахмала и 2-3 капли раствора йодида калия. Синее окрашивание раствора указывает на присутствие ионов-окислителей:  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ .

6. *Обнаружение анионов, образующих газы ( $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ).* К 5-6 каплям исследуемого раствора прибавляют 6-7 капель 2 М  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

- выделяются пузырьки газа, а раствор остается бесцветным ( $\text{CO}_2$ );
- пузырьки газа не наблюдаются, но ощущается резкий запах горячей серы ( $\text{SO}_2$ ), а раствор становится мутным (S).
- ощущается запах тухлых яиц ( $\text{H}_2\text{S}$ ) (ядовит!),
- выделяется бурый газ с резким запахом ( $\text{NO}_2$ ) (ядовит!).

## ОБНАРУЖЕНИЕ АНИОНОВ

*Обнаружение  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов.* В отсутствие восстановителей: к 2-3 каплям исследуемого раствора прибавляют 2-3 капли 2 М  $\text{HCl}$  (до pH=2) и столько же хлорида бария. Реакцию можно провести в присутствии перманганата калия. В присутствии восстановителей открывают реакцией обесцвечивания родизоната бария (реакция 7.3).

*Обнаружение  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  при совместном присутствии.* Сначала открывают  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ион, для чего к 2-3 каплям исследуемого раствора приливают 2-3 капли 2 М  $\text{HCl}$  и нагревают. Появление мути (S) указывает на присутствие

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Если тиосульфат-ион обнаружен, то сульфит-ион отделяют от тиосульфат-иона раствором соли стронция в виде осадка  $\text{SrSO}_3$ , затем осадок растворяют и открывают сульфит-ион по обесцвечиванию раствора йода. Для этого к 10 каплям анализируемого раствора прибавляют раствор хлорида или нитрата стронция до полного осаждения сульфита стронция. Смесь центрифугируют, осадок 1 отделяют от раствора 1 и промывают 4-5 каплями воды. Далее к осадку приливают по каплям 2 М  $\text{HCl}$  до растворения осадка (избегать избытка кислоты во избежание выделения  $\text{SO}_2$ ) и затем по каплям раствор йода. Обесцвечивание йода указывает на наличие сульфит-иона. В растворе 1 открывают тиосульфат-ион реакцией с нитратом серебра (реакция 7.11).

Сульфид-ионы  $\text{S}^{2-}$  мешают открытию тиосульфат-ионов, поскольку также дают осадок  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Для удаления сульфид-ионов к раствору прибавляют небольшое количество свежесаженного карбоната кадмия  $\text{CdCO}_3$  и взбалтывают смесь. Образуется твердый  $\text{CdS}$ . Смесь  $\text{CdCO}_3$  и  $\text{CdS}$  отфильтровывают и в фильтрате открывают тиосульфат-ион реакцией с нитратом серебра.

*Обнаружение  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов.* В отсутствие сульфит- и тиосульфат-ионов карбонат-ионы открывают реакцией с минеральными кислотами (реакция 7.20). В присутствии сульфит- и тиосульфат-ионов карбонат-ионы открывают следующим образом: к 5-8 каплям исследуемого раствора прибавляют 5-6 капель 3% раствора пероксида водорода и слегка нагревают пробирку на водяной бане (при этом сульфит-ион окисляется до сульфат-иона, а тиосульфат-ион – до тетраионат-иона  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ) и открывают карбонат-ион (реакция 7.20). Окислить сульфит- и тиосульфат-ионы можно также растворами перманганата калия или дихромата калия.

*Обнаружение  $\text{V}_4\text{O}_7^{2-}$ -ионов.* Тетраборат-ионы открывают в отдельной пробе раствора (4-6 капель) реакцией окрашивания пламени сложными эфирами борной кислоты в зеленый цвет (реакция 7.24).

*Обнаружение  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  и  $\text{AsO}_3^{3-}$ -ионов.* К нескольким каплям исследуемого раствора прибавляют магниальную смесь (смесь  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). В присутствии  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{AsO}_4^{3-}$  выпадает белый кристаллический осадок I, содержащий смесь  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  и  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ . В растворе I остаются  $\text{AsO}_3^{3-}$ -ионы. Осадок I отделяют, промывают водой и делят на две части. В одной части открывают  $\text{AsO}_4^{3-}$ , для чего осадок растворяют в 2 М  $\text{HCl}$ . К полученному раствору прибавляют раствор  $\text{KI}$ , хлороформ и энергично встряхивают. В присутствии  $\text{AsO}_4^{3-}$ -ионов хлороформ окрашивается в розово-фиолетовый цвет. Для обнаружения  $\text{PO}_4^{3-}$ -ионов к другой части осадка прибавляют  $\text{HNO}_3$  и избыток  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ . В присутствии  $\text{PO}_4^{3-}$  на холоде появляется желтый осадок.

Если  $\text{AsO}_4^{3-}$ -ионы были обнаружены, то перед добавлением  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  следует прибавить раствор винной кислоты, в присутствии которой  $\text{AsO}_4^{3-}$  не реагирует с  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ . Раствор I после отделения  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  и  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$  нейтрализуют  $\text{HNO}_3$  и испытывают на присутствие  $\text{AsO}_3^{3-}$ -ионов реакцией с раствором нитрата серебра (реакция 7.32).

При отсутствии  $\text{AsO}_4^{3-}$ - и  $\text{AsO}_3^{3-}$ -ионов в исходном анализируемом растворе  $\text{PO}_4^{3-}$  открывают реакцией с молибдатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , предварительно разрушив мешающие анионы-восстановители нагреванием с азотной кислотой.

*Обнаружение  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионов.* В пробирку вносят 10 капель анализируемого раствора, прибавляют по каплям разбавленную уксусную кислоту до  $\text{pH} \approx 4-5$  (по универсальной индикаторной бумаге), 10-12 капель раствора хлорида кальция (избыток) и нагревают пробирку на водяной бане. Выпадает белый осадок оксалата кальция, который отделяют центрифугированием, тщательно промывают 2-3 раза горячей дистиллированной водой, прибавляют 8-10 капель разбавленной серной кислоты и несколько минут смесь нагревают на водяной бане. К горячему раствору прибавляют по каплям и при встряхивании пробирки разбавленный раствор перманганата калия. Обесцвечивание раствора перманганата калия указывает на наличие оксалат-ионов.

При отсутствии в исходном анализируемом растворе карбонат-ионов и анионов-восстановителей оксалат-ионы можно открыть перманганатом калия (реакция 7.17) без предварительного осаждения в виде оксалата кальция.

*Обнаружение  $\text{S}^{2-}$ -ионов.* Сульфид-ионы открывают реакцией с сильными минеральными кислотами (реакция 8.15).

Сульфид-ионы мешают открытию  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{SCN}^-$ -ионов. Для отделения сульфид-ионов к нейтральному или слабощелочному анализируемому раствору прибавляют при нагревании раствор сульфата цинка или ацетата цинка. Образовавшийся осадок сульфида цинка отделяют, а в растворе обнаруживают  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{SCN}^-$ -ионы.

*Обнаружение  $\text{I}^-$ -ионов.* К раствору, полученному после отделения сульфид-ионов, прибавляют хлорную воду, хлороформ и 1-2 капли 2 М  $(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \text{H}_2\text{SO}_4$ . В присутствии йодид-ионов хлороформный слой окрашивается в фиолетовый цвет (реакция 8.6).

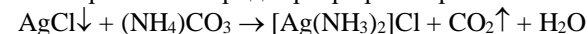
*Обнаружение  $\text{SCN}^-$ -ионов.* К 8-10 каплям раствора, полученного после отделения сульфид-ионов, приливают 2-3 капли 2 М  $\text{HCl}$  и 3-4 капли раствора хлорида железа (III). При наличии роданид-ионов наблюдается красное окрашивание раствора (реакция 8.13). Если были обнаружены йодид-ионы, то к раствору приливают немного хлороформа. Смесь энергично перемешивают и

после расслаивания наблюдают красное окрашивание водного слоя и фиолетовое хлороформного.

*Обнаружение  $\text{Br}^-$ - и  $\text{I}^-$ -ионов в отсутствие  $\text{SCN}^-$ -ионов.* К 5-8 каплям раствора, полученного после отделения сульфид-ионов, прибавляют хлороформ и 1-2 капли хлорной воды или хлорамина в кислой среде. Смесь встряхивают. В присутствии йодид-ионов хлороформный слой окрашивается в фиолетовый цвет. Продолжают приливать хлорную воду или хлорамин при энергичном перемешивании до тех пор, пока слой хлороформа не обесцветится (в отсутствие бромид-ионов) или окрасится в желто-бурый цвет (в присутствии бромид-ионов).

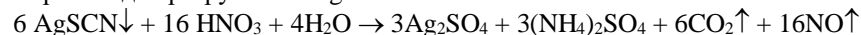
*Обнаружение  $\text{Cl}^-$ -ионов в отсутствие  $\text{SCN}^-$ -ионов.* К раствору, полученному после отделения сульфид-ионов, прибавляют 2 М  $\text{HNO}_3$  и избыток нитрата серебра. Выделившийся осадок галогенидов серебра отделяют (проверяют полноту осаждения), промывают водой и обрабатывают реактивом Фаургольта (смесь  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  и концентрированный раствор аммиака  $\text{NH}_3$ ), который растворяет  $\text{AgCl}$ . Нерастворившуюся часть осадка отделяют и отбрасывают, а к раствору, содержащему  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ , прибавляют концентрированный раствор азотной кислоты до кислой реакции. В присутствии хлорид-ионов выпадает белый осадок  $\text{AgCl}$ .

Вместо реактива Фаургольта можно взять насыщенный водный раствор карбоната аммония. При этом хлорид серебра растворяется:



$\text{AgI}$  и  $\text{AgBr}$  в насыщенном растворе карбоната аммония не растворяются.

*Обнаружение  $\text{Cl}^-$ - и  $\text{Br}^-$ -ионов в присутствии  $\text{I}^-$ - и  $\text{SCN}^-$ -ионов.* К раствору после отделения сульфид-ионов прибавляют 2 М  $\text{HNO}_3$  и избыток раствора нитрата серебра. Выпадает осадок, содержащий  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$  и  $\text{AgSCN}$ . Осадок отделяют, промывают водой и обрабатывают концентрированным раствором аммиака. В раствор переходят  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  и частично  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$  и  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{SCN}$ . Осадок  $\text{AgI}$  отделяют и отбрасывают, а фильтрат (центрифугат) подкисляют концентрированной азотной кислотой. Вновь выпавший осадок  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgSCN}$  отделяют и нагревают в фарфоровой чашке на водяной бане около 1 ч с концентрированной азотной кислотой. При этом происходит разрушение  $\text{AgSCN}$ :



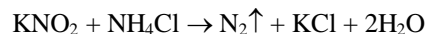
Осадки  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$  не изменяют состава. Осадок отделяют, промывают водой и обрабатывают реактивом Фаургольта. При этом  $\text{AgCl}$  растворяется ввиду образования  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ . Осадок  $\text{AgBr}$  отделяют от раствора, промывают водой, прибавляют хлорную воду, 2 М  $(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \text{H}_2\text{SO}_4$  и хлороформ. Желто-бурое окрашивание хлороформного слоя подтверждает наличие бромид-ионов.

Раствор, содержащий  $[Ag(NH_3)_2]Cl$ , подкисляют концентрированной азотной кислотой. В присутствии хлорид-ионов выпадает белый осадок хлорида серебра.

*Обнаружение  $BrO_3^-$ -ионов.* В пробирку вносят 3-4 капли анализируемого раствора, 2-3 капли раствора  $HCl$ , 5-6 капель хлороформа, 4-5 капель раствора бромида калия и встряхивают смесь. Окрашивание хлороформного слоя в желто-бурый цвет указывает на присутствие бромат-ионов.

*Обнаружение  $NO_2^-$ -ионов.* Нитрит-ионы открывают реакцией с антипирином (реакция 9.3) и реактивом Грисса-Илошвая (реакция 9.6).

*Обнаружение  $NO_3^-$ -ионов.* Обнаружению нитрат-ионов мешают нитрит-ионы. Для удаления нитрит-ионов к анализируемому раствору добавляют кристаллы хлорида аммония или сульфата аммония до получения насыщенного раствора (часть кристаллов не должна раствориться) и осторожно нагревают смесь на водяной бане до прекращения выделения пузырьков азота. При этом нитрит-ионы разрушаются:



В пробе, полученной после удаления нитрит-ионов, открывают нитрат-ион реакциями с антипирином (реакция 9.11) и дифениламином (реакция 9.8).

*Обнаружение  $CH_3COO^-$ -ионов.* Ацетат-ионы открывают в отдельной порции раствора реакцией образования уксусноэтилового эфира, обладающего характерным приятным запахом (реакция 9.15).

#### Лабораторная работа № 12 АНАЛИЗ СМЕСИ СУХИХ СОЛЕЙ

Получив смесь сухих солей, исследуют ее внешний вид и цвет. Присутствие в смеси кристаллов синего цвета может говорить о наличии  $Cu^{2+}$ . Розовых –  $Co^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ , зеленых –  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , желтых –  $Fe^{3+}$ . Затем анализируемую смесь делят на три части: в одной обнаруживают катионы, в другой – анионы, третья – остается для контроля. Смесь переводят в раствор и открывают сначала катионы, затем – анионы.

*Переведение в раствор и анализ веществ, растворимых в воде.* Небольшую массу смеси растворяют в дистиллированной воде, в случае необходимости нагревая на водяной бане. При неполном растворении проверяют, не растворяется ли вещество частично, для чего выпаривают 2-3 капли фильтрата досуха на предметном стекле. Появление налета на стекле свидетельствует о частичной растворимости смеси.

При растворении смеси готовят раствор, проверяют pH раствора, проводят предварительные испытания и систематический и подробный анализ на катионы и

анионы. При неполной растворимости смеси в воде проводят анализ ее водорастворимой части.

*Переведение в раствор и анализ веществ, нерастворимых в воде, но растворимых в разбавленных кислотах.* Проверяют растворимость смеси в 2 М уксусной кислоте, при необходимости подогревая на водяной бане. Если смесь не растворяется в уксусной кислоте, то смесь обрабатывают 2 М  $HCl$ . Растворение в  $HCl$  указывает на отсутствие катионов II аналитической группы. Если вещество не растворяется в уксусной и хлороводородной кислоте, то проверяют растворимость в разбавленных серной и азотной кислотах. Растворение смеси в серной кислоте указывает на отсутствие катионов III аналитической группы.

Если смесь не растворяется в разбавленных кислотах, то проверяют растворимость в концентрированной азотной кислоте или «царской водке». После растворения избыток концентрированной кислоты удаляют выпариванием, остаток растворяют в воде и анализируют.

*Переведение в раствор и анализ веществ, нерастворимых в кислотах.* Не растворяются в кислотах  $AgCl$ ,  $AgBr$ ,  $AgI$ ,  $Hg_2Cl_2$ ,  $BaSO_4$ ,  $CaSO_4$ ,  $SrSO_4$  и  $PbSO_4$ . Сульфат свинца растворяется в 30% горячем растворе ацетата аммония, а также в избытке щелочей. В полученном растворе ионы свинца (II) обнаруживают действием дихромата калия (после подкисления уксусной кислотой). Сульфаты кальция, стронция и бария переводят в карбонаты кипячением с концентрированным раствором карбоната натрия  $Na_2CO_3$ , растворяют в уксусной кислоте и анализируют. Хлорид серебра растворяют в концентрированном растворе аммиака. Образующийся комплекс серебра разрушают действием концентрированной азотной кислоты, и  $AgCl$  при этом вновь выпадает в осадок. Бромид серебра, частично растворяющийся в растворе аммиака, после подкисления азотной кислотой снова выпадает в осадок. Йодид серебра переводят в раствор, обрабатывая осадок тиосульфатом натрия. При этом образуется растворимый комплекс серебра с тиосульфат-ионами. При кипячении в кислой среде комплекс разрушается и выпадает черный осадок сульфида серебра  $Ag_2S$ . Бромид и йодид серебра можно разложить действием металлического цинка и серной кислоты при нагревании. Выделяется черный осадок серебра, который растворяют в 6 М  $HNO_3$  и обнаруживают в растворе  $Ag^+$ .

#### ВОПРОСЫ

1. Какие анионы присутствуют в растворе, если при действии на раствор разбавленной серной кислотой выделяется газ с запахом горящей серы, а раствор становится мутным?
2. Какие анионы обесцвечивают йодную воду?
3. Какие анионы обесцвечивают подкисленный раствор перманганата калия?
4. Какие анионы не могут присутствовать в растворе с сильно кислой средой?
5. Какие анионы могут присутствовать в растворе с щелочной средой?
6. Какие анионы являются типичными окислителями?

7. Какие анионы являются типичными восстановителями?
8. Какие анионы в разбавленных водных растворах не проявляют ни окислительных, ни восстановительных свойств?
9. Как можно обнаружить сульфит- и тиосульфат-ионы при совместном присутствии?
10. Как можно обнаружить фосфат-, арсенат- и арсенит-ионы при совместном присутствии?
11. Как можно обнаружить бромид- и йодид-ионы при совместном присутствии?
12. Как можно обнаружить нитрат- и нитрит-ионы при совместном присутствии?
13. Фармакопейные реакции анионов I–III аналитических групп. Напишите уравнения реакций.
14. Предложите схему анализа анионов I аналитической группы.
15. Предложите схему анализа анионов II аналитической группы.
16. Предложите схему анализа анионов III аналитической группы.
17. Как можно установить частичную растворимость смеси сухих солей в воде?
18. Какое нерастворимое в воде вещество входит в состав смеси сухих солей, если оно не растворяется в разбавленных минеральных кислотах, но растворяется в 30% растворе ацетата аммония?
19. Об отсутствии каких катионов можно судить, если смесь сухих солей растворилась в разбавленной серной кислоте?
20. Если смесь сухих солей растворилась только в разбавленной HCl, могут ли присутствовать в ней катионы I группы?

#### ОФОРМЛЕНИЕ ЛАБОРАТОРНОГО ЖУРНАЛА

Каждый студент должен вести лабораторный журнал. Все записи должны быть четкими и аккуратными. В лабораторном журнале указывается:

Дата.

Тема: частные реакции катионов \_\_\_\_\_ аналитической группы

Результаты лабораторной работы отражаются в соответствующих графах лабораторного журнала по следующей схеме (развернутый лист тетради):

Катион	Реагент	Реакция	Наблюдение	Примечание
K <sup>+</sup>	NaHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	*KCl + NaHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> → KHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ↓ + NaCl	Белый осадок вып. при охлаждении и потир. стек. пал. о стенке пробирки	р. в мин. к., щ. при нагрев.; н.р. в уксус. к.

\* Звездочка перед уравнением реакции указывает, что данная реакция является фармакопейной. Проверятся растворимость осадков в кислотах и

щелочах, о чем делаются соответствующие пометки в графе «примечание». Условия обнаружения ионов необходимо указывать с учетом pH среды, температуры.

После изучения частных реакций ионов отдельных аналитических групп, каждый студент выполняет анализ смеси катионов данной группы. По ходу выполнения анализа оформляется протокол по следующей форме:

Протокол № \_\_\_\_\_

Тема:

1. Описание внешнего вида объекта анализа (цвет, запах, форма кристаллов. Если для анализа дан раствор с осадком, это отмечается в журнале).
2. Предварительные испытания (реакция окрашивания пламени, реакция среды водного раствора, дробные реакции).
3. Результаты химического анализа заносят в таблицу:

Реагент	Наблюдения	Реакция	Обнаруженный ион
---------	------------	---------	------------------

Все сведения, предусмотренные в таблице, приводятся только для тех ионов, которые обнаружены в результате анализа.

4. Общий вывод.

Анализ выполнил: (ФИО студента)

Анализ проверил: (подпись преподавателя).

#### ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ЛАБОРАТОРИИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Большинство применяемых в аналитической химии веществ являются в той или иной степени токсичными, поэтому работать с ними следует осторожно, с соблюдением общих правил работы в химической лаборатории.

Приступать к выполнению какого-либо опыта следует после тщательного ознакомления с его описанием и подготовки необходимой посуды, оборудования и материалов. На рабочем столе, кроме этого, может находиться только лабораторный журнал для записи результатов работы.

Работу с летучими, огне- и взрывоопасными веществами, а также выпаривание растворов и прокалывание летучих соединений следует выполнять только в вытяжном шкафу, окна которого должны быть подняты на высоту, удобную для работы, но не более чем на одну треть. Недопустимо работать с воспламеняющимися веществами (эфир, бензол, спирт и т.д.) и хранить их вблизи зажженной спиртовки. Нагревание их можно проводить только на водяной бане!

Если горючая жидкость разлилась по столу или по полу, её тушат сухим песком или одеялом. Никогда не следует задувать пламя.



Пробирки с растворами нельзя нагревать в открытом пламени спиртовки. Их нагревание производится на водяной бане.

При работе со спиртовкой следует помнить, что нельзя зажигать спиртовку от другой горящей спиртовки и переносить горящую спиртовку. Тушат спиртовку только колпачком.

Концентрированными кислотами и концентрированными растворами щелочей следует пользоваться только под тягой. Остатки их выливают в специальную посуду в вытяжном шкафу. Отходы от работы с солями ртути, мышьяка (яды!) и серебра выливать не в раковину, а сливать в специальную посуду! По завершении работы тщательно моют руки с мылом.

Нельзя оставлять без надзора нагревательные и электрические приборы. Следует строго соблюдать правила работы с электроприборами (центрифугой, сушильным шкафом и др.)

Перед уходом из лаборатории обязательно проверить водопроводные краны (ни в коем случае не оставлять их открытыми), выключить электроприборы и электрический свет.

#### ЗАПРЕЩАЕТСЯ

- Принимать пищу и пробовать вещества на вкус.
- При определении запаха вещества низко наклоняться над склянкой или подносить пробирку близко к лицу.
- Брать вещества руками.
- Оставлять небранными рассыпанные или пролитые реактивы.
- Выливать или высыпать избыток реактивов в склянки и банки, из которых они взяты.
- Оставлять открытыми банки и склянки.
- Менять пробки у банок и склянок.
- Брать одной и той же пипеткой или одним и тем же шпателем разные вещества.

#### МЕРЫ НЕОТЛОЖНОЙ ПОМОЩИ ПРИ НЕСЧАСТНЫХ СЛУЧАЯХ

При легких термических ожогах обожженное место смазывают глицерином или прикладывают вату, смоченную спиртом. На более сильные ожоги сразу же накладывают вату или марлю, обильно смоченную 3% раствором танина, таким образом обычно удается успокоить боль.

При попадании на кожу или одежду кислот и щелочей необходимо обмыть пораженное место большим количеством воды, затем 3% раствором натрия гидрокарбоната (при попадании кислоты) или 1-2% раствором уксусной кислоты (при попадании щелочи). При сильных ожогах кислотами и щелочами после обмывания водой на обожженное место накладывают повязку, смоченную одним из указанных растворов, применяемых при ожогах.

При попадании брызг кислоты или щелочи в глаза их промывают водой, а затем 3% раствором натрия гидрокарбоната (если попала кислота) или насыщенным раствором борной кислоты (если попала щелочь).

При порезах стеклом удаляют из ранки осколок стекла, обрабатывают раствором йода и перевязывают.

Студенты, работающие в лаборатории, должны знать места расположения противопожарных средств и аптечки.

При любом несчастном случае студенты должны немедленно обратиться к преподавателю или лаборанту.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ

Схема систематического анализа смеси катионов II группы

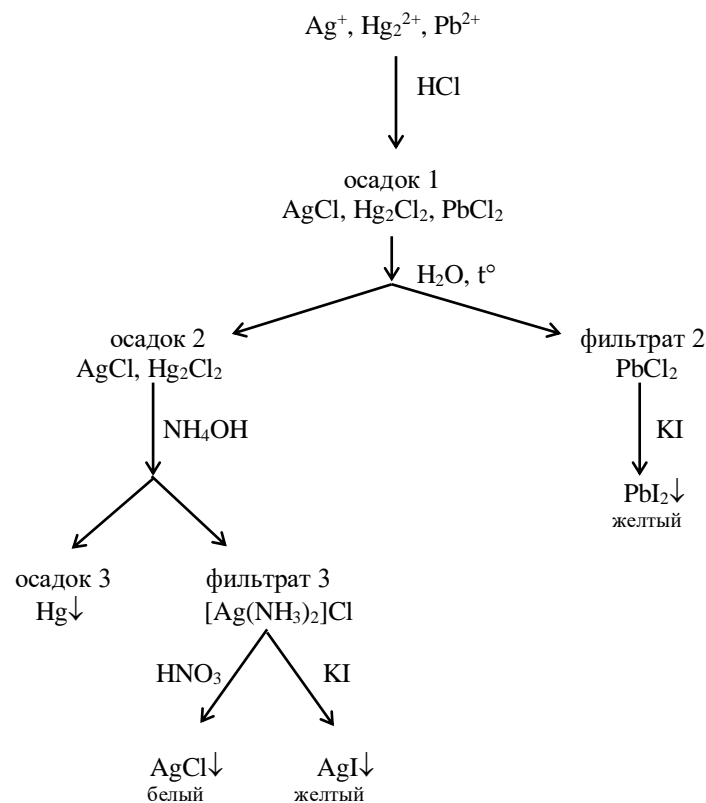


Схема систематического анализа смеси катионов III группы

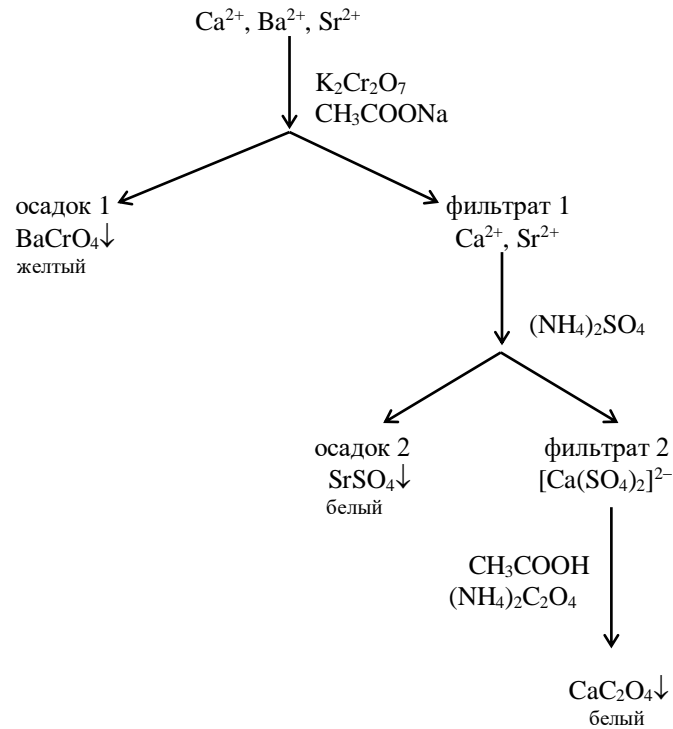


Схема систематического анализа смеси катионов I - III аналитических групп

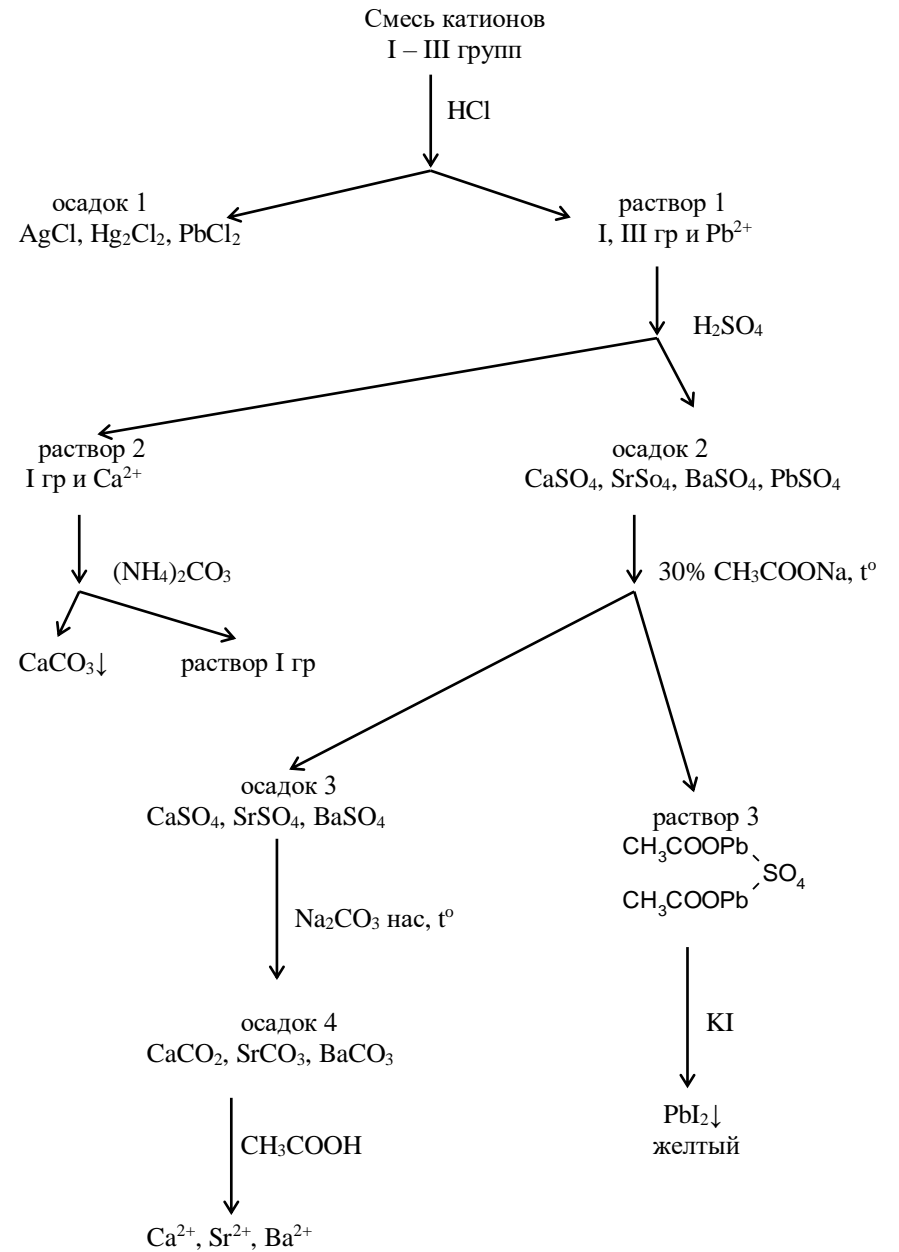
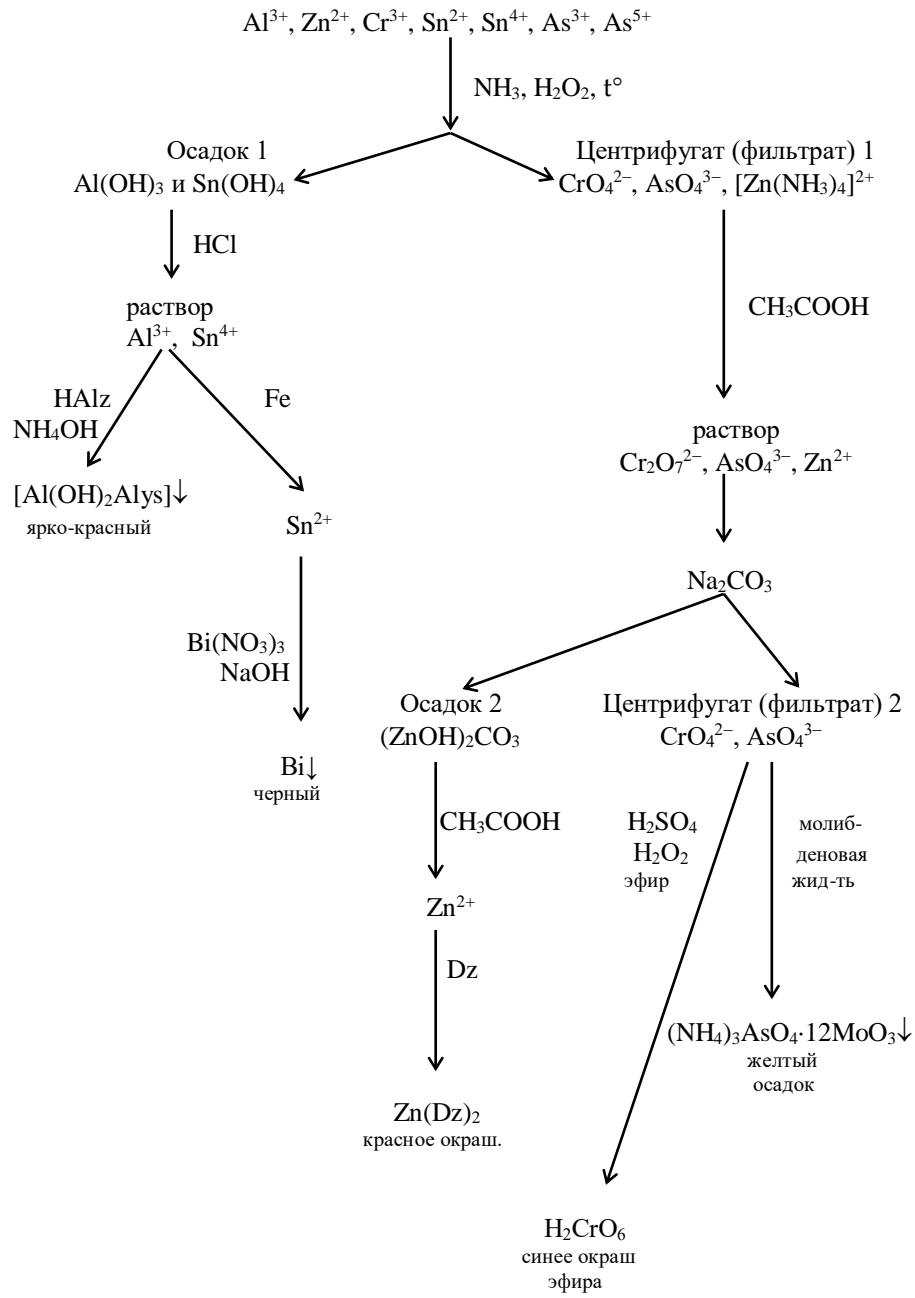
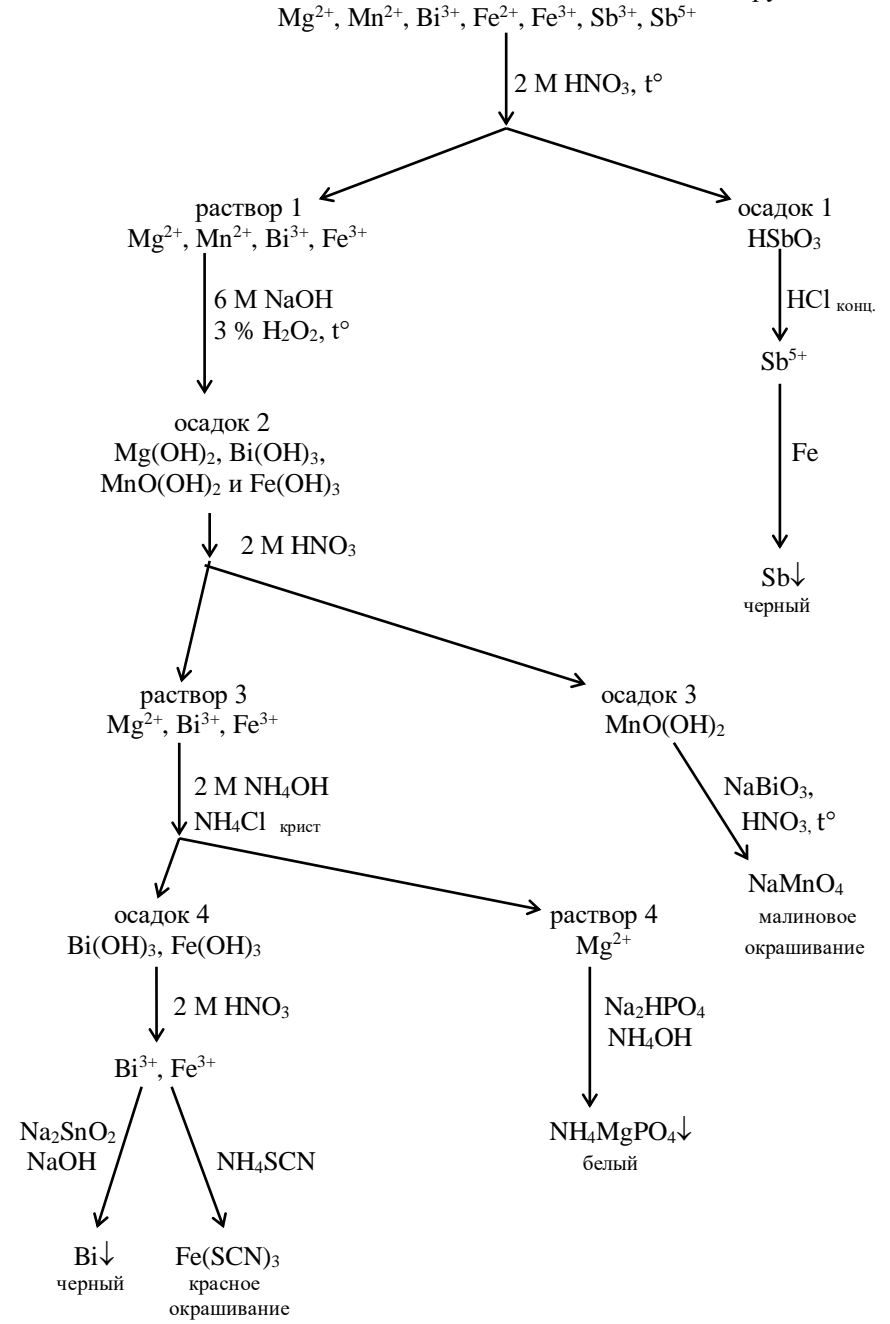


Схема систематического анализа смеси катионов IV группы



101

Схема систематического анализа смеси катионов V группы



102

Схема систематического анализа смеси катионов VI группы

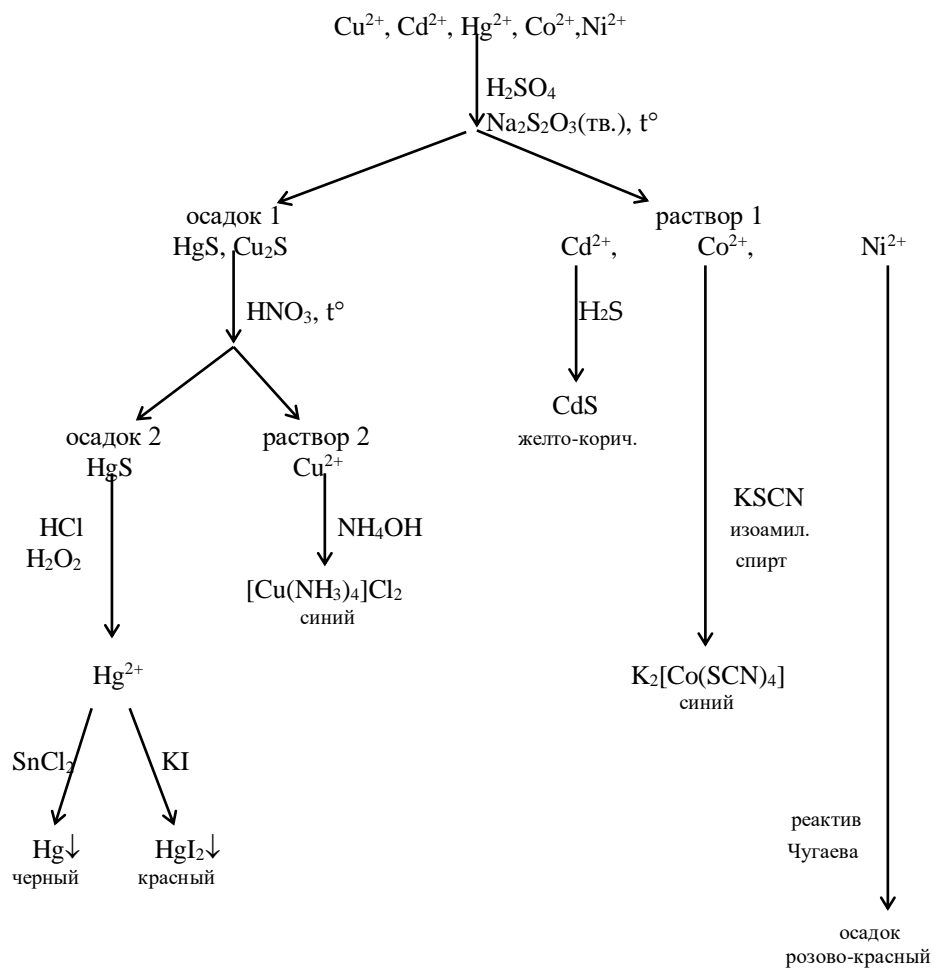


Схема систематического анализа смеси катионов IV-VI групп

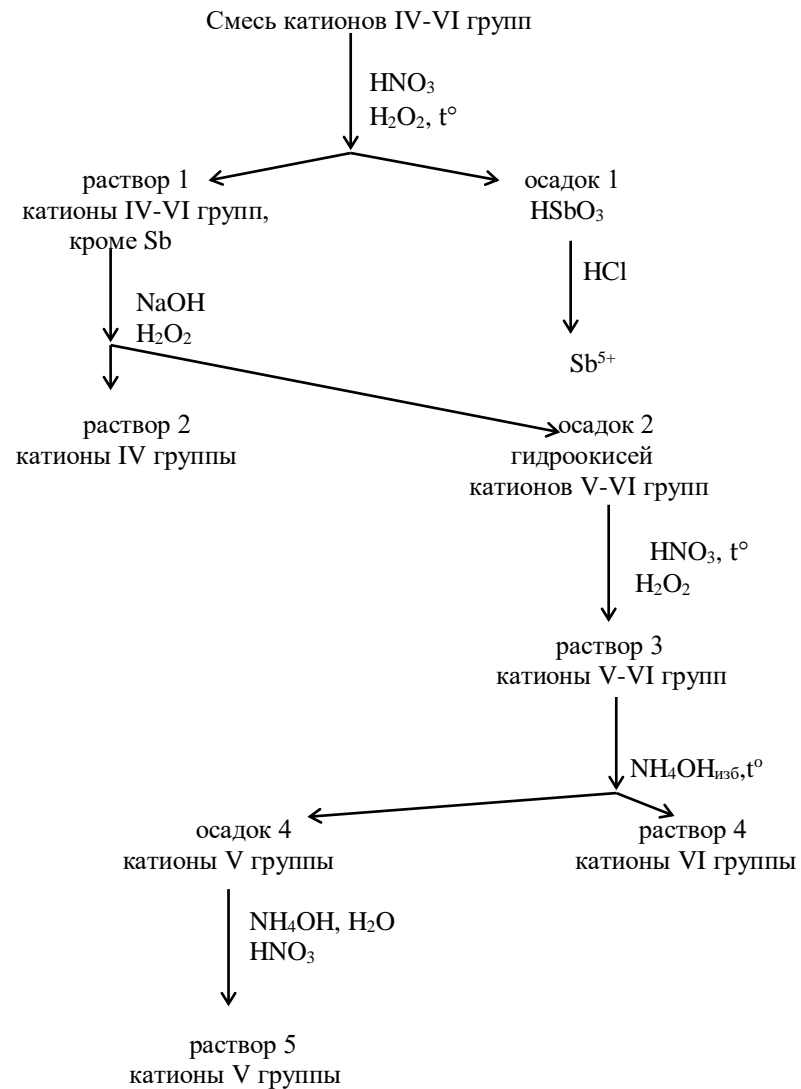


Таблица 11. Действие некоторых реактивов на анионы

Продолжение табл. 11

	HCl	BaCl <sub>2</sub>	AgNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (разб)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (конц)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		BaSO <sub>4</sub> ↓ белый	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ↓ белый		
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>2</sub> ↑	BaSO <sub>3</sub> ↓ белый	Ag <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ↓ белый	SO <sub>2</sub> ↑	SO <sub>2</sub> ↑
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>2</sub> ↑	BaCO <sub>3</sub> ↓ белый	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ↓ белый	CO <sub>2</sub> ↑	CO <sub>2</sub> ↑
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		BaHPO <sub>4</sub> ↓ белый	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ↓ желтый		
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>2</sub> ↑, S↓	BaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ↓ белый	Ag <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ↓ бел. черн.	SO <sub>2</sub> ↑, S↓	SO <sub>2</sub> ↑, S↓
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ↓ белый	Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ↓ белый		
B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>		BaB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ↓ белый	AgBO <sub>2</sub> ↓ белый		H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ↓ белый
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		Ba <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ↓ белый	Ag <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> ↓ шоколадный		
AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>		Ba <sub>3</sub> (AsO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ↓ белый	Ag <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> ↓ желтый		
S <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> S↑		Ag <sub>2</sub> S↓ черный	H <sub>2</sub> S↑	H <sub>2</sub> S↑
Cl <sup>-</sup>			AgCl↓ белый		HCl↑
Br <sup>-</sup>			AgBr↓ св.-желтый		HBr, Br <sub>2</sub>
I <sup>-</sup>			AgI↓ желтый		
SCN <sup>-</sup>			AgSCN↓ белый		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>					NO <sub>2</sub> ↑
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> ↑, NO↑ бурый			NO <sub>2</sub> ↑	NO <sub>2</sub> ↑

	Pb(CH <sub>3</sub> COOH) <sub>2</sub>	KI в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	I <sub>2</sub>	KMnO <sub>4</sub> в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cl <sub>2</sub> вода
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PbSO <sub>4</sub> ↓ белый				
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	PbSO <sub>3</sub> ↓ белый		об.	об.	
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	PbCO <sub>3</sub> ↓ белый				
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Pb(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ↓ белый				
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	PbS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ↓ белый		об.	об.	
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PbC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ↓ белый			об.	
B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>					
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Pb <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ↓ белый	I <sub>2</sub>			
AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	гидролиз		об.		
S <sup>2-</sup>	PbS↓ черный		об.	об.	S↓
Cl <sup>-</sup>	PbCl <sub>2</sub> ↓ белый			об.	
Br <sup>-</sup>	PbBr <sub>2</sub> ↓ белый <sup>1</sup>			об. и выд. Br <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub> жел. в хлф.
I <sup>-</sup>	PbI <sub>2</sub> ↓ желтый			об. и выд. I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub> фиол. в хлф.
SCN <sup>-</sup>	Pb(SCN) <sub>2</sub> ↓ белый				
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>					
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		I <sub>2</sub>		об.	

<sup>1</sup>Из концентрированных растворов

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Техника выполнения реакций.....	4
Аппаратура и методика выполнения основных операций.....	5
Часть I. Качественный анализ катионов.....	7
Лабораторная работа № 1	
Катионы I аналитической группы .....	8
Лабораторная работа № 2	
Катионы II аналитической группы.....	13
Лабораторная работа № 3	
Катионы III аналитической группы.....	20
Лабораторная работа № 4	
Анализ смеси катионов I-III аналитических групп .....	26
Лабораторная работа № 5	
Катионы IV аналитической группы .....	27
Лабораторная работа № 6	
Катионы V аналитической группы.....	39
Лабораторная работа № 7	
Катионы VI аналитической группы.....	49
Лабораторная работа № 8	
Анализ смеси катионов IV-VI аналитических групп.....	60
Часть II. Качественный анализ анионов.....	61
Лабораторная работа № 9	
Анионы I аналитической группы.....	63
Лабораторная работа № 10	
Анионы II аналитической группы.....	74
Анионы III аналитической группы.....	80
Аналитические реакции некоторых органических ионов.....	84
Лабораторная работа № 11	
Анализ смеси анионов.....	87
Лабораторная работа № 12	
Анализ смеси сухих солей.....	92
Оформление лабораторного журнала.....	94
Техника безопасности в лаборатории аналитической химии.....	95
Меры неотложной помощи при несчастных случаях.....	96
Приложение.....	97