

Предисловие

Одним из наиболее эффективных путей совершенствования процесса обучения в высшей школе является реализация дидактического принципа сознательности и активности обучаемых при руководящей роли преподавателя.

В пособии представлены план изучения темы, вопросы для проработки темы, упражнения и задачи, примеры решения задач, карты-инструкции к лабораторным работам, а также вопросы для самоконтроля. Это позволяет в условиях дефицита времени, отведенного на изучение дисциплины, успешно управлять развитием познавательной деятельности студентов.

Предлагаемые экспериментальные задания *исследовательского характера* позволяют студенту работать в индивидуальном темпе, вырабатывать экспериментальные умения и навыки, способствуют развитию самостоятельности при проведении исследования, формируют опыт профессиональной деятельности.

ОРИЕНТИРОВОЧНАЯ ОСНОВА ДЕЙСТВИЙ (ООД)

При подготовке к лабораторной работе студент обязан:

- изучить рекомендованную литературу и методику эксперимента (аналитические реакции ионов и систематический ход анализа их смесей);
 - осуществить самоконтроль подготовки к занятиям по вопросам для проработки темы (письменно), указанным в данном пособии;
 - освоить основные правила техники безопасности при работе в химической лаборатории и выполнения каждого конкретного задания;
 - подготовить лабораторный журнал, в котором указывается: дата, тема, частные реакции катионов (анионов) аналитической группы.
- **К лабораторной работе в химической аналитической лаборатории допускаются студенты, подготовленные к ее выполнению.**
- **Записи в отдельных листах не допускается.**

В журнале записывают схему проведения анализа, результаты работы и уравнения химических реакций,

сопровождающих проделанные опыты, результаты индивидуальных заданий (граф-схема анализа, наблюдаемые признаки реакций, уравнения реакций идентификации ионов).

Результаты лабораторной работы необходимо четко отражать в соответствующих графах лабораторного журнала по следующей схеме (развернутый лист общей тетради):

<i>Ион</i>	<i>Реагент</i>	<i>Аналитические признаки</i>	<i>Уравнение реакции (краткое молекулярно-ионное)</i>	<i>Примечание (условия проведения реакции, особенности опыта и др.)</i>

В конце занятия в лабораторном журнале студента преподаватель выставляет соответствующий балл (согласно разработанным критериям балльно-рейтинговой системы), дату и роспись.

Баллы: _____

Дата: _____

_____ *Подпись преподавателя*

Лабораторная работа №10

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ АНИОНОВ I АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Актуальность темы. К I аналитической группе анионов относятся: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CrO_4^{2-} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , F^- , SiO_3^{2-} , VO_2^- ($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$) и др. Они входят в состав лекарственных средств: тиосульфат натрия, сульфат натрия, гидрокарбонат натрия, тетраборат натрия, сульфат магния, основной карбонат магния, сульфат бария, сульфат цинка и т.д. Реакции на анионы используют при установлении подлинности лекарственных препаратов, а также при исследовании их на содержание примесей.

Цель. Знать химико-аналитические свойства анионов I аналитической группы, уметь проводить реакции идентификации для качественного химического контроля лекарственных средств капельным методом и анализ смеси анионов I аналитической группы дробным и систематическим анализом.

Содержание обучения

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. Все анионы делятся на три аналитические группы в зависимости от растворимости их

бариевых и серебряных солей. В данном случае *групповыми реагентами являются растворимые соли бария и серебра.*

Таблица. Классификация анионов и групповые реагенты

<i>Группа</i>	<i>Анионы</i>	<i>Групповой реагент</i>	<i>Характеристика группы</i>
I	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , SiO_3^{2-}	Хлорид бария BaCl_2 в нейтральном или слабощелочном растворе	Соли бария практически нерастворимы в воде
II	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}	Нитрат серебра AgNO_3 в присутствии HNO_3	Соли серебра практически нерастворимы в воде и в разбавленной азотной кислоте
III	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	Группового реагента нет	Соли бария и серебра растворимы в воде

ПЕРВАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА АНИОНОВ

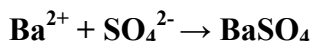
К первой аналитической группе анионов относятся сульфат SO_4^{2-} , сульфит SO_3^{2-} , карбонат CO_3^{2-} , фосфат PO_4^{3-} , силикат SiO_3^{2-} .

Групповой реагент – хлорид бария BaCl_2 . Эти анионы образуют с катионом Ba^{2+} соли, мало растворимые в воде, но,

за исключением сульфата бария, хорошо растворимые в разбавленных минеральных кислотах. Поэтому выделить анионы этой группы в виде осадка групповым реагентом можно в нейтральной или слабощелочной среде. Анионы первой группы образуют с катионами серебра Ag^+ соли, растворимые в разбавленной азотной кислоте, а сульфат серебра Ag_2SO_4 растворим даже в воде.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ SO_4^{2-}

Реакция с хлоридом бария BaCl_2 (фармакопейная).

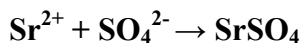


Методика: к 3 каплям раствора сульфата натрия добавляют 2 капли 0,2 М раствора HCl , 2 капли раствора хлорида бария. Выпадает белый мелкокристаллический осадок.

Условия проведения опыта.

Реакцию образования BaSO_4 можно проводить как в нейтральных, так и в кислых средах ($\text{pH} < 7$).

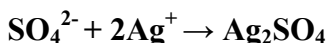
Реакция с хлоридом стронция SrCl_2 .



Методика: к 3 каплям раствора сульфата натрия добавляют 2 капли раствора хлорида стронция. Выпадает белый осадок.

Реакция с нитратом серебра AgNO_3 .

При взаимодействии с анионом SO_4^{2-} в концентрированных растворах образует белый осадок сульфат серебра Ag_2SO_4 , растворимый в азотной кислоте:



Методика: к 3 каплям раствора сульфата натрия добавляют 4 капли раствора нитрата серебра. Выпадает белый осадок. Обратите внимание на характер осадка и проверьте его растворимость в кислотах.

Условия проведения опыта.

Осадок Ag_2SO_4 (растворимость $2,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л) будет выпадать только из концентрированных растворов.

Микрориссталлоскопическая реакция. Сульфат с катионом кальция образует игольчатые кристаллы гипса:



Методика. На предметное стекло помещают одну каплю раствора сульфата натрия, прибавляют каплю раствора ацетата (или нитрата) кальция, нагревают до появления игольчатых кристаллов гипса периметру пятна.

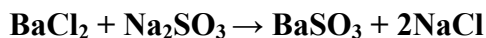
Реакция отличия сульфата от других анионов (фармакопейная реакция).

Методика. К раствору сульфата прибавляют 0,1 мл 0,05 моль/л раствора иода; желтая окраска иода не исчезает (отличие от сульфитов и дитионатов), но обесцвечивается при добавлении каплями раствора хлорида олова(II) (отличие от иодатов). Смесь кипятят - осадок не обесцвечивается (отличие от селенитов и вольфраматов).

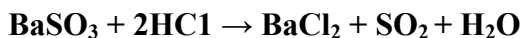
АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ SO_3^{2-}

Реакция с хлоридом бария BaCl_2 (фармакопейная).

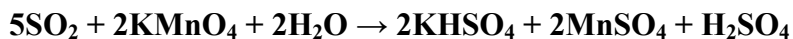
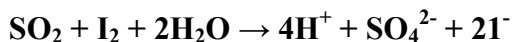
Образуется белый осадок сульфита бария BaSO_3 , растворимый в кислотах:



Кислоты разлагают все сульфиты с выделением диоксида серы:



Для обнаружения оксида серы(IV) используется его способность обесцвечивать растворы иода или перманганата калия:

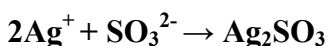
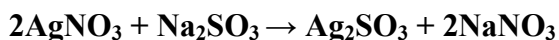


Методика. В пробирку наливают 5 капель раствора сульфита натрия Na_2SO_3 и 3 капли соляной кислоты. Сернистый газ, открывают по обесцвечиванию фильтровальной бумажки, смоченной раствором иода или перманганата калия.

Условия проведения опыта.

1. Раствор сульфита натрия должен быть свежеприготовленным и концентрированным (10-15%).
2. Восстановители мешают обнаружению сульфита.

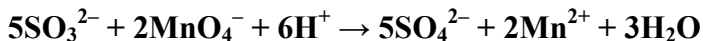
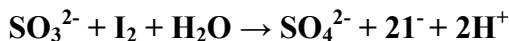
Реакция с нитратом серебра AgNO_3 . Образуется белый осадок сульфита серебра Ag_2SO_3 , растворимый в азотной кислоте:



Методика: в пробирку помещают 3 капли раствора сульфита натрия, добавляют 3 капли раствора серной кислоты и 2 капли раствора иода. Раствор иода обесцвечивается.

Реакция с окислителями (фармакопейная реакция). Сульфит обладает восстановительными свойствами, поэтому сильные окислители окисляют его. При взаимодействии сульфита с иодной или бромной водой, подкисленным

раствором перманганата калия происходит обесцвечивание раствора иода или брома, перманганата:

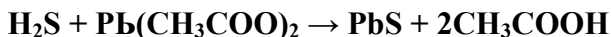
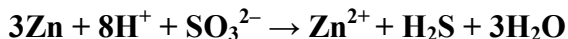
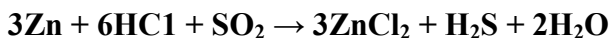
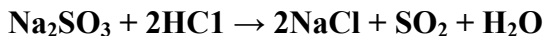


Методика: в три пробирки помещают по 3 капли раствора сульфита натрия, добавляют в каждую по 3 капли раствора серной кислоты и 2 капли растворов иода, брома и перманганата калия. Наблюдают обесцвечивание.

Условия проведения опыта.

1. Реакцию можно проводить как в нейтральных, так и в кислых средах. Она протекает полнее при $\text{pH} < 7$.
2. Ионы-восстановители или окислители (S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_4^{3-} , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, I^-) мешают проведению реакции.

Реакция с восстановителями. Для сульфита характерны окислительные свойства. Продуктами восстановления SO_3^{2-} могут быть сера или сероводород:





Методика. а) восстановление до серы. В пробирку помещают 2-3 капли сульфида натрия, 2-3 капли раствора сульфита натрия, подкисляют 2 каплями соляной кислоты. Выпадает желтоватый осадок серы.

б) восстановление до сероводорода. К 2-3 каплям раствора сульфита натрия прибавляют 5-6 капель 2 н. соляной кислоты HCl и вносят кусочек металлического цинка. Пробирку осторожно нагревают. Выделяется сероводород, который открывают по запаху или по почернению фильтровальной бумаги, предварительно смоченной раствором ацетата свинца(II) $Pb(CH_3COO)_2$.

Условия проведения опыта.

1. Реакция протекает при pH 4.
2. Испытуемый раствор не должен содержать других восстановителей.
3. Для проведения опыта следует использовать химически чистый цинк.

Обесцвечивание красителя. Сульфиты обладают способностью обесцвечивать некоторые красители.

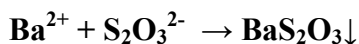
Методика. Помещают каплю фуксина в гнездо пластинки и добавляют каплю нейтрального исследуемого раствора. Происходит обесцвечивание раствора.

Условия проведения опыта.

1. Реакцию проводят при pH 7-8.
2. Кислые растворы предварительно нейтрализуют гидрокарбонатом натрия NaHCO_3 .
3. Анион S^{2-} мешает обнаружению SO_3^{2-} .

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Реакция с хлоридом бария. Избыток BaCl_2 , образует с анионом $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ белый осадок BaS_2O_3 .

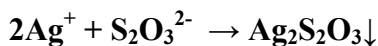


Тиосульфат бария может образовывать пересыщенные растворы, поэтому при выполнении реакции следует потирать стенки пробирки стеклянной палочкой.

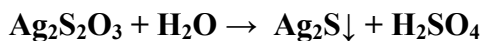
Методика. К 3-4 каплям раствора хлорида бария прибавляют 4-5 капли 2 н. раствора тиосульфата натрия и потирают стеклянной палочкой стенки пробирки. Выпадает белый осадок.

Реакция с нитратом серебра (фармакопейная).

Тиосульфат с катионом серебра Ag^+ образует белый осадок тиосульфата серебра(I) $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

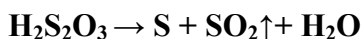


Осадок тиосульфата серебра(I) быстро разлагается до черного сульфида серебра(I) Ag_2S .



Методика. В пробирку вносят 2 капли раствора тиосульфата натрия и прибавляют 2 капли раствора нитрата серебра AgNO_3 . Выделяется белый осадок тиосульфата серебра, окраска осадка изменяется на черную.

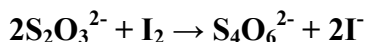
Реакция разложения тиосульфата минеральными кислотами (фармакопейная). При действии минеральных кислот на тиосульфат образуется нестабильная тиосерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, разлагающаяся с выделением диоксида серы SO_2 и серы S, которая вызывает помутнение раствора:



Диоксид серы обнаруживают по обесцвечиванию растворов перманганата калия или иода.

Методика. В пробирку вносят 3 капли раствора тиосульфата натрия и 3 капли соляной кислоты HCl. Выпадает бледно-желтый осадок серы и появляется характерный едкий запах диоксида серы. С помощью данной реакции обнаруживают $S_2O_3^{2-}$ в присутствии SO_3^{2-} .

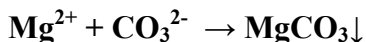
Реакция с раствором иода. Происходит обесцвечивание раствора иода раствором тиосульфата с образованием тетраионата:



Методика. К 1-2 каплям раствора иода прибавляют 3-4 капли раствора тиосульфата натрия. Наблюдают обесцвечивание раствора.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ CO_3^{2-}

Реакция с сульфатом магния (фармакопейная). Карбонат CO_3^{2-} с сульфатом магния образует белый осадок карбоната магния:



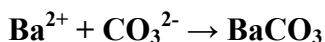
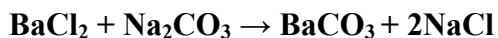
Осадок карбоната магния растворяется в кислотах.

Методика. В пробирку вносят 3 капли карбоната натрия Na_2CO_3 и прибавляют 3 капли насыщенного раствора сульфата магния $MgSO_4$. Выпадает белый осадок карбоната

магния. Эту реакцию используют для распознавания карбоната и гидрокарбоната.

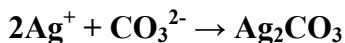
С гидрокарбонатом осадок образуется только при кипячении (объясните, почему).

Реакция с хлоридом бария BaCl_2 (фармакопейная).



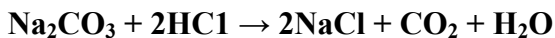
Методика: к 3 каплям раствора карбоната натрия добавляют 2 капли раствора хлорида бария. Выпадает белый осадок карбоната бария, растворимый в кислотах (кроме серной кислоты).

Реакция с нитратом серебра AgNO_3 .

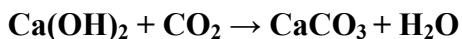


Методика: к 2 каплям раствора карбоната натрия добавляют 4 капли раствора нитрата серебра. Образуется белый осадок карбоната серебра(I), растворимый в кислотах (кроме HCl).

Реакция с минеральными кислотами (фармакопейная) с выделением оксида углерода(IV):



Оксид углерода(IV) обнаруживают известковой водой (насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$):



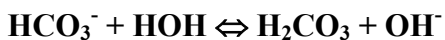
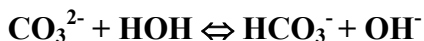
Методика: В пробирку наливают 5-6 капель карбоната натрия и добавляют 5-6 капель 2 н. соляной кислоты. Вставляют пробку с пипеткой с 2-3 каплями известковой воды. Наблюдают помутнение известковой воды. Следует помнить, что помутнение может исчезнуть вследствие образования растворимой в воде кислой соли:



Условия проведения опыта.

1. Известковая вода должна быть свежеприготовленной и прозрачной.
2. Мешает проведению реакции сульфит SO_3^{2-} .

Реакция с раствором фенолфталеина (фармакопейная). Фенолфталеин в растворе карбоната приобретает малиновую окраску, так как растворы карбонатов имеют щелочную реакцию среды:



Методика. К 2-3 каплям раствора карбоната натрия прибавляют 1-2 капли раствора фенолфталеина, появляется малиновая окраска. **Эта реакция используется для различения карбоната и гидрокарбоната.** Реакции мешают анионы слабых кислот, которые подвергаются гидролизу с образованием щелочной реакции среды.

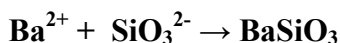
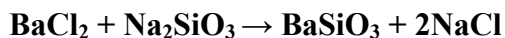
Реакция обнаружения CO_3^{2-} в присутствии SO_3^{2-} .

Анион SO_3^{2-} мешает обнаружению аниона CO_3^{2-} , так как выделяющийся при действии кислот оксид серы(IV) может дать с известковой водой $\text{Ca}(\text{OH})_2$ белый осадок сульфита кальция. Поэтому сульфит SO_3^{2-} окисляют в сульфат SO_4^{2-} .

Методика: к 5 каплям исследуемого раствора перед обнаружением CO_3^{2-} добавляют 4-6 капель пероксида водорода и далее открывают анион CO_3^{2-} .

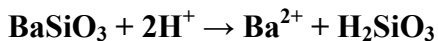
АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ SiO_3^{2-}

Реакция с хлоридом бария BaCl_2 .

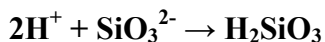
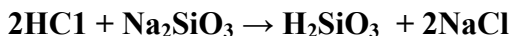


Методика: к 3 каплям раствора силиката натрия добавляют 3 капли раствора хлорида бария. Образуется белый осадок силиката бария BaSiO_3 . При действии минеральных кислот

осадок разлагается с образованием аморфного осадка переменного состава $n\text{SiO}_2 \times m\text{H}_2\text{O}$:



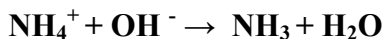
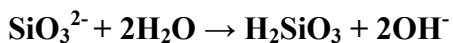
Реакция с разбавленными кислотами.



Методика: к 3 каплям раствора силиката натрия добавляют 6 капель соляной кислоты. Выпадает белый студенистый осадок (гель) кремниевой кислоты.

Реакция с солями аммония.

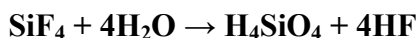
Методика: Наливают в пробирку 5 капель силиката натрия Na_2SiO_3 , добавляют 5 капель дистиллированной воды, 2 кристаллика хлорида аммония NH_4Cl и нагревают. При этом образуется студенистый осадок кремниевой кислоты.



Условия проведения опыта.

1. Реакция протекает при избытке хлорида аммония NH_4Cl .
2. Нагревание способствует гидролизу и ускоряет выделение осадка.

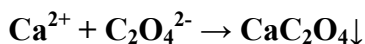
Реакция с фторидом натрия (фармакопейная реакция). С силикатом в кислой среде фторид образует тетрафторид кремния, который гидролизуется с образованием кремниевой кислоты:



Методика. В свинцовый или платиновый тигель наливают 3-5 капель исследуемого раствора, прибавляют около 0,01 г кристаллического фторида натрия и 3-4 капли концентрированной серной кислоты. Тигель накрывают тонкой прозрачной пластиковой пластинкой с висящей на ней каплей воды. Тигель осторожно нагревают.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

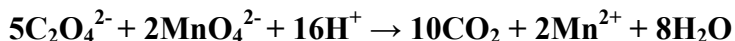
Реакция с хлоридом кальция (фармакопейная). Соли кальция осаждают из водных растворов оксалат в виде белого осадка оксалата кальция CaC_2O_4 :



Осадок оксалата кальция растворяется в минеральных кислотах, но не растворяется в уксусной кислоте.

Методика. В пробирку вносят 2-3 капли раствора оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и прибавляют 2-3 капли раствора хлорида кальция. Выпадает белый осадок оксалата кальция.

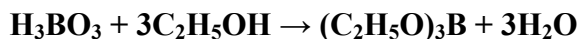
Реакция с перманганатом калия.



Методика: к 2-3 каплям раствора оксалата натрия прибавляют 2 капли 2М раствора серной кислоты H_2SO_4 , нагревают и прибавляют по каплям разбавленный раствор перманганата калия до обесцвечивания.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$

Окрашивание пламени газовой горелки сложными эфирами борной кислоты (*фармакопейный тест*). Борат-ионы или борная кислота образуют с этанолом $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в присутствии серной кислоты сложный этиловый эфир борной кислоты, который окрашивает пламя в зеленый цвет. Реакцию образования сложных эфиров борной кислоты можно описать схемой:

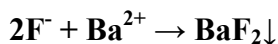


Методика. В фарфоровую чашку или микротигель помещают 4-6 капель раствора буры и выпаривают раствор

досуха. К сухому остатку после его охлаждения до комнатной температуры прибавляют 2-3 капли концентрированной серной кислоты и 5-6 капель этанола. Смесь перемешивают и поджигают. Пламя окрашивается в зеленый цвет.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ F⁻

Реакция с хлоридом бария. Фторид F⁻ дает с хлоридом бария белый студенистый осадок фторида бария BaF₂:

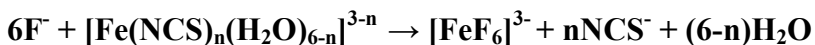


Осадок растворяется при нагревании в HCl и HNO₃, а также в растворе аммиака.

Методика. В пробирку вносят 3 капли раствора фторида натрия NaF и прибавляют по каплям раствор хлорида бария до образования белого объемистого осадка.

Реакция с тиоцианатными комплексами железа(III).

Тиоцианатные комплексы железа(III) состава [Fe(NCS)_n(H₂O)_{6-n}]³⁻ⁿ, где n=1,2,...,6, имеющие в растворе красный цвет, в присутствии фторида разрушаются и переходят в более устойчивые бесцветные комплексные гексафтороферрат(III) [FeF₆]³⁻:



Конец ознакомительного фрагмента.

Приобрести книгу можно

в интернет-магазине

«Электронный универс»

e-Univers.ru