План:

1. Краткая характеристика анионов I аналитической группы

2. Частные реакции анионов I аналитической группы:

а) реакции на сульфат-анион;

б) реакции на сульфит-анион;

в) реакции на тиосульфат-анион;

г) реакция на карбонат-анион;

д) реакции на оксалат-анион;

е) реакции на фосфат-анион;

ж) реакции на тетборат/борат-анион.

К первой группе анионов относятся анионы SO42-, CO32-, SO32-, S2O32-, BO2-, B4O72- и C2O42-. Групповым реагентом является ВаСl2 в нейтральной или слабощелочной среде, так как труднорастворимые бариевые соли этих анионов, за исключением BaSO4, растворимы в кислотах.

Ион Ag+ образует с анионами данной группы (кроме SO42-) труднорастворимые в воде соли, легко растворяющиеся в разбавленной азотной кислоте. Все анионы данной группы бесцветны.

Для организма человека большое значение имеют фосфаты и карбонаты. Фосфатные и гидрокарбонатные буферные смеси поддерживают определенную величину рН внутренней среды живого организма.

Наличие карбонатов и сульфатов в питьевой воде определяет ее бытовые и вкусовые качества. Кроме того, присутствие сульфатов неминерального происхождения является показателем санитарного загрязнения воды (например, сточными водами).

В качестве лекарственных веществ используют сульфат магния (слабительное и гипотензивное средство), гидрокарбонат натрия (при желудочных заболеваниях), борную кислоту и тиосульфат натрия (антисептические средства) и многие другие.

Частные реакции анионов I аналитической группы

а) Частные реакции на сульфат- анион SO42-:

Сульфат-ион является анионом серной кислоты - сильного электролита. В водных растворах бесцветен, практически не гидролизуется, обладает окислительно-восстановительными свойствами.

1. Хлорид бария ВаС12 осаждает из разбавленных растворов сульфатов белый осадок сульфата бария:

ВаС12 + Na2SO4 → BaSO4↓+ 2Na2SO4

Ва2+ + SO42- → BaSO4↓

Осадок не растворяется в кислотах и гидроксидах щелочных металлов. За исключением концентрированной серной, в которой он заметно растворяется с образованием гидросульфата бария:

BaSO4 + H2SO4 → Ba(НSO4)2

Реакция является фармакопейной.

2. Ацетат и нитрат свинца (II) осаждают из растворов сульфатов белый осадок сульфата свинца (II):

Pb(NO3)2 + Na2SO4 → PbSO4↓ + 2NaNO3

Pb2+ + SO42-→ PbSO4↓

Осадок не растворяется в азотной кислоте и с трудом растворяется при нагревании в растворах щелочей (в отличие от осадков сульфатов кальция, стронция и бария), а также в концентрированном 30 % растворе ацетата аммония:

РbSО4+ 4КОН → К2[Pb (ОН)4] + K2SO4

Растворяется также в концентрированной серной кислоте:

РbSО4+ H2SO4 → Pb(ОНSO4)2

б) Частные реакции на сульфит-анион SO32-:

Сульфит-ион – анион сернистой кислоты. Сернистая кислота является нестойкой кислотой и в свободном состоянии она частично разлагается на SO2 и воду. В водных растворах сульфиты постепенно окисляются в сульфаты.

1 Хлорид бария ВаС12 из нейтральных растворов сульфитов выделяет белый осадок сульфита бария:

ВаС12 + Na2SO3 → BaSO3↓+ 2NaCl

Ва2+ + SO32- → BaSO3↓

Осадок растворим в разбавленных хлороводородной и азотной кислотах:

BaSO3+ 2 HCl → SO2+ BaCl2+ H2O

Реакция является фармакопейной.

2. Нитрат серебра AgNO3 выделяет из нейтральных растворов сульфитов белый кристаллический осадок сульфита серебра:

Na2SO3 + 2AgNO3 → Ag2SO3↓+ 2NaNO3

2Ag+ + SO32- → Ag2SO3↓.

Осадок растворим в разбавленной азотной кислоте и в растворе аммиака. В избытке раствора сульфита щелочного металла он растворяется с образованием комплексной соли:

Ag2SO3 + 3Na2SО3 → 2Na3[Ag(SO3)2]

3. Раствор иода I2 при действии на сернистую кислоту или подкисленные растворы сульфитов обесцвечивается:

H2SO3 + I2 + Н2О → 2HI + H2SO4

или

Na2SO3 + 2НС1 + I 2 + Н2О → 2HI + H2SO4 + 2NaCl

SO32- + I 2 + Н2О → 2I- + SO42- + 2H+

Реакцию следует проводить в слабокислой среде, так как в щелочном растворе иод обесцвечивается и в отсутствие сульфитов. Реакция очень чувствительна. Реакция является фармакопейной.

4. Реакция разложения минеральными кислотами. Реакция является фармакопейной. Все сульфиты разлагаются минеральными кислотами с выделением газообразного диоксида серы:

Na2SO3 + 2НС1 → SO2↑ + Н2О + 2NaCl

2Н+ + SO32- → SO2↑ + Н2О

Выделившийся газ обнаруживают по характерному запаху, а также по обесцвечиванию водного раствора йода или перманганата калия.

в) Частные реакции на тиосульфат-анион S2O32-:

Тиосульфат-ион S2O32- - анион тиосерной кислоты H2S2Оз. Тиосерная кислота неустойчива и в свободном виде не существует. Соли щелочных металлов этой кислоты устойчивы, однако в водных растворах подвергаются гидролизу. Тиосульфаты являются сильными восстановителями.

1. Хлорид бария ВаС12 с тиосульфат-ионом образует белый осадок тиосульфата бария:

Na2S2O3 + BaCl2 → ВаS2Оз↓ + 2NaCl

Ba2+ + S2O32- → ВаS2О3↓

Осадок растворяется в кипящей воде и в разбавленных минеральных кислотах (кроме серной). ВаS2Оз легко образует пересыщенный раствор. Для ускорения выпадения осадка можно потереть внутреннюю стенку пробирки стеклянной палочкой.

2. Минеральные кислоты вытесняют тиосерную кислоту из ее солей:

Na2S2O3 + 2HC1 → H2S2O3 + 2NaCl.

Тиосерная кислота в момент образования разлагается:

H2S2O3 → S↓ + SO2↑+ Н2О

Образовавшаяся сера вызывает помутнение раствора. Эта реакция позволяет обнаружить тиосульфаты в присутствии сульфитов, так как сернистая кислота при разложении выделяет только SO2, а серы не образуется. Реакция является фармакопейной.

3. Нитрат серебра AgNO3 образует с растворимыми тиосульфатами белый осадок, который быстро становится желтым, затем бурым и, наконец, черным вследствие перехода в сульфид серебра:

Na2S2O3 + 2AgNO3 → Ag2S2O3↓+ 2NaNO3

Ag2S2O3 + H2O → Ag2S↓ + H2SO4.

Осадок тиосульфата серебра Ag2S2O3 растворим в избытке тиосульфата натрия с образованием комплексных ионов [Ag(S2O3)2]3-. Поэтому при проведении этой реакции необходимо добавлять избыток AgNO3. Реакция характерна для тиосульфат-иона и является фармакопейной.

4. Реакция с йодом.Тиосульфат-ион обесцвечивает нейтральные или слабощелочные растворы йода, восстанавливая йод до йодид-ионов с одновременным образованием тетратионат-иона:

2Na2S2O3 + I2 → 2NaI +Na2S4O6

г) Частные реакции на карбонат-анион СО32-:

Карбонат-ион является анионом угольной кислоты. Эта кислота в свободном состоянии не встречается, так как почти полностью распадается на СO2 и воду. Н2СО3 - очень слабая кислота и ее аммонийные соли и соли щелочных металлов в значительной степени подвергаются гидролизу.

1. Хлорид бария ВаСl2 из растворов карбонатов осаждает на холоду белый осадок карбоната бария:

ВаСl2 + Na2CO3 → ВаСО3↓+ NaCl

Ва2+ + СО32- → ВаСО3↓

Осадок легко растворим в разбавленных кислотах: хлороводородной, азотной, и в уксусной. При кипячении или при стоянии он становится кристаллическим и более плотным.

2. Кислоты разлагают все карбонаты с бурным выделением оксида углерода (IV):

Na2CO3 + 2HC1 → 2NaCl + CO2↑

2H+ + CO32-→ H2O + CO2↑

Эта реакция очень характерна для карбонатов, так как выделение SO2 при разложении сульфитов кислотами протекает не так бурно. Реакция является фармакопейной. Выдающийся углекислый газ обнаруживают по помутнению баритовой или известковой воды в приборе для обнаружения газов.

3. Нитрат серебра AgNO3 из растворов карбонатов осаждает карбонат серебра - осадок белого цвета:

2AgNO3 + Na2CO3 → Ag2 CO3↓ + 2NaNO3

2Ag+ + CO32- → Ag2CO3↓

Карбонат серебра легко растворим в разбавленной азотной кислоте и растворе аммиака. При растворении в кислоте наблюдается интенсивное выделение оксида углерода (IV). При нагревании происходит почти полный гидролиз карбоната серебра. В осадке остается оксид серебра грязно-коричневого цвета.

4. Реакция с сульфатом магния. Реакция является фармакопейной. Карбонат – ион с сульфатом магния образует белый осадок:

Мg2+ + CO3 2-→ МgCO3↓

Осадок растворим в кислотах.

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

Мg2+ + 2НCO32- → МgCO3↓ + CO2+ H2O

д) Частные реакции на оксалат-анион C2O42-:

Оксалат-ион является анионом щавелевой кислоты Н2C2O4. – кислоты средней силы. Это твердая, хорошо растворимая в воде кислота, слабый электролит.

1. Хлорид бария ВаСl2 с анионом образует белый осадок оксалата бария:

(NH4)2C2O4 + BaCl2 → ВаС2O4↓ + 2NH4C1

Ba2+ +C2O42- → ВаС2O4↓

Осадок растворим в хлороводородной и азотной кислотах и в уксусной при нагревании.

2. Хлорид кальция CaCl2 образует с оксалат-ионами белый кристаллический осадок оксалата кальция, который растворяется в минеральных кислотах и не растворяется в уксусной кислоте.

(NH4)2C2O4 + CaCl2 → CаС2O4↓ + 2NH4C1

Ca2+ +C2O42- → CаС2O4↓

Реакция характерна для оксалат-иона.

3. Реакция с нитратом серебра. Оксалат-ион при взаимодействии с катионом серебра образует белый творожистый осадок:

2Ag+ +C2O42- → Ag2С2O4↓

Осадок растворим в азотной кислоте, концентрированном растворе аммиака.

4. Перманганат калия КМnО4 окисляет в кислой среде оксалат-ион до оксида углерода (IV). При этом ионы МnО4- восстанавливаются до бесцветных ионов Мn2+ и раствор обесцвечивается:

5(NH4)2C2O4 + 2КМnО4 + 8H2SO4 → 10CO2↑+ 2MnSO4 + K2SO4 + 5(NH4)2SO4 + 8H2O

2МnO4- + 16Н+ + 5C2O42- → 2Mn2++ 8H2O + 10CO2↑

е) Частные реакции на фосфат-анион PO43-/гидрофосфат-анион НPO42-

Фосфат-ион PO43- является анионом ортофосфорной кислоты Н3РO4 - кислоты средней силы.

1. Хлорид бария ВаСl2 выделяет из нейтральных растворов белый аморфный осадок гидрофосфата бария:

Na2HPO4 + ВаС12 → ВаНРО4↓+ 2NaCl

Ba2+ + НРО32- → ВаНРО4↓

Свежеосажденный садок растворим в минеральных кислотах (кроме серной) и в уксусной кислоте.

Если проводить реакцию в слабощелочной среде или с раствором соли BазРО4, выделяется осадок Ва3(РО4)2:

3Ba2++ 2РО43- → Ba3(PО4)2↓

2. Магнезиальная смесь (водный раствор аммиака, хлорида аммония и хлорида магния) выделяет даже из разбавленных растворов белый кристаллический осадок фосфата магния-аммония:

Na2HPO4 + MgCl2 + NH4OH → NH4MgPO4↓ + 2NaCl + H2O

HPO42- + Mg2+ + NH4OH → NH4MgPO4↓ + H2O.

Осадок легко растворим даже в очень слабых кислотах. Эта реакция является характерной для PO43- и применяется для обнаружения фосфатов в моче. Реакция является фармакопейной.

3. Нитрат серебра AgNO3 дает с фосфатом-ионом желтый осадок фосфата серебра, легко растворимый в азотной кислоте и в растворе аммиака. Полное осаждение возможно только в нейтральной или щелочной среде:

Na3PO4 + 3AgNO3 → Ag3PO4↓+ 3NaNO3

3Ag+ +PO43- → Ag3PO4↓

Реакция является фармакопейной.

ж) Частные реакции на тетраборат/борат- анионВ4О72-/ ВО2-

Ортоборная кислота Н3ВО3 - бесцветное, твердое кристаллическое вещество, относится к очень слабым электролитам. Соли борной кислоты отвечают по составу не ортоборной кислоте Н3ВО3, а метаборной кислоте НВO2  или тетраборной кислоте Н2В4О7.

1. Хлорид бария ВаС12 с концентрированными растворами буры дает белый осадок метабората бария, который растворяется в уксусной, хлороводородной и азотной кислотах.

Na2B4O7 + ВаС12 + 3Н2О → Ba(BO2)2↓ + 2НзВО3 + 2NaCl↑

Ba2+ +В4О72- + 3Н2О → Ba(BО2)2 + 2НзВО3.

2. Этиловый спирт и концентрированная серная кислота при взаимодействии с сухой борной кислотой или сухим тетраборатом образуют борноэтиловый эфир, который пи горении дает пламя с ярко- зеленой окраской.

Na2B4O7 + Н2 SО4⋅5H2O → 4НзВО3 + Na2SO4

H3BO3 + 3C2H5OH → B(C2H5O)3 + 3H2O

Является фармакопейной.

3. Куркумовая бумага, смоченная подкисленным раствором бората или борной кислоты, после высыхания дает буровато-розовое окрашивание. После смачивания бумаги раствором аммиака или щелочи наблюдается появление зеленовато-черного окрашивания. Реакция очень характерна и является фармакопейной