



**Лекция № 2.**

**«Анализ катионов и анионов»**

# Рассматриваемые вопросы

- 1. Аналитические реакции и способы их выполнения
- 2. Дробный и систематический анализ
- 3. Методы повышения чувствительности реакций
- 4. Аналитическая классификация катионов
- 5. Аналитическая классификация анионов

# 1. Аналитические реакции и способы их выполнения

- *Аналитическая (или качественная) реакция* — это химическая реакция, с помощью которой обнаруживают (открывают или идентифицируют) тот или иной ион в растворе. Следовательно, такая реакция должна сопровождаться каким-либо внешним, видимым эффектом:
  - 1. Образование малорастворимых соединений;
  - 2. Изменение окраски раствора;
  - 3. Образование и выделением газов.

- Наименьшее содержание определяемого компонента ( $C_x$ ), при котором его можно обнаружить данным методом с заданной доверительной вероятностью ( $P$ ), называют *пределом обнаружения*.
- Пусть предел обнаружения равен  $10^{-4}$  г при доверительной вероятности  $P=0,95$ . Это означает, что при содержании  $10^{-4}$  г определяемого компонента в анализируемой пробе в 95 опытах из 100 получают правильный результат, т.е. обнаруживают искомый компонент.
- Если  $C_x > 10^{-4}$  г, то вероятность обнаружения становится выше. Если содержание вещества в пробе меньше предела обнаружения, то его нельзя обнаружить данным методом.

■ Аналитическая реакция тем чувствительнее, чем ниже предел обнаружения.

■ Предел обнаружения зависит от:

- - концентрации реагентов;
- - присутствия посторонних ионов;
- - электролитов или мешающих веществ, среды;
- - температуры растворов.

# Классификация аналитических реакций:

- 1. **Специфические реакции** – это реакции, которые позволяют обнаруживать данный ион в присутствии других ионов. Например, реакция обнаружения иона аммония  $\text{NH}_4^+$  действием щелочи при нагревании:



- 2. **Селективные или избирательные реакции** дают сходный эффект с ограниченным числом ионов. Например, фосфорная кислота:





- В зависимости от количества исследуемого вещества, объема раствора и техники выполнения операций аналитические методы качественного анализа подразделяют на *макро-, микро- и полумикрометоды.*

1. Макрометод - наиболее старый метод химического анализа, при котором для анализа берут сравнительно большие количества вещества и реактивов: 1 г сухого вещества или 20-30 мл реактива,

2. Микрометод - при этом методе для исследования берут примерно в 100 раз меньшие количества вещества, чем в макрометоде: 5-10 мг сухого вещества или 0.2-0.3 мл раствора. При микрометоде используют высокочувствительные реакции – микрокристаллоскопические и капельные, которые проводят на предметном стекле, а о наличии определяемого вещества судят по форме кристаллов, рассматривая их под микроскопом,

- 3. Полумикрометод - занимает промежуточное положение между макро- и микрометодом. Для анализа берут: 50 мг сухого вещества или 0.1-1.0 мл раствора. Применяют в основном те же реакции, что и при макрометоде, но выполняют их с меньшим количеством реагирующих веществ. Этот метод анализа наиболее удобен, так как требует наименьших затрат, времени, реактивов и оборудования.
- Анализируемые вещества могут находиться в различных агрегатных состояниях (твердом, жидком и газообразном). Соответственно этому и качественные аналитические реакции могут быть выполнены „сухим” или „мокрым” путем.

- Анализ сухим путем осуществляют с помощью таких приемов, как проба на окрашивание пламени, получение цветных стекол („перлов”) и рассмотрение металлических “корольков”. Эти приемы называют пирохимическими (от греч. „пир” - огонь).
- При выполнении окрашивания в пламени пробы, исследуемое вещество на петле платиновой (или нихромовой) проволоочки вносят в бесцветное пламя горелки. По характерной окраске пламени узнают о присутствии того или иного элемента.
- Например, натрий окрашивает пламя в ярко желтый цвет, калий - в фиолетовый, медь и бор - в ярко-зелёный, свинец и мышьяк – в бледно-голубой.

- Окрашенные стекла, или перлы, готовят сплавлением исследуемого вещества с бурой  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (или с гидрофосфатом натрия-аммония  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) в ушке платиновой проволочки над пламенем. Окраска перла указывает на присутствие того или иного металла. Например, хром окрашивает перл буры в зеленый цвет, кобальт - в синий, марганец - в фиолетовый.
- Металлические корольки получают при прокаливании анализируемых минералов на древесном угле с помощью паяльной трубки. По внешнему виду их также можно судить о составе испытуемого материала.

- Анализ „сухим” путем используют главным образом в полевых условиях для качественного или полуколичественного исследования минералов и руд.
- В лабораторных условиях обычно применяют анализ „мокрым” путем, который основан на реакциях в растворах. Естественно, что при этом исследуемое вещество должно быть сначала переведено в раствор. Если оно не растворяется в дистиллированной воде, то используют уксусную, соляную, азотную и другие кислоты.

# Техника выполнения аналитических реакций

По технике выполнения анализа все реакции обнаружения можно разделить на *три группы*: пробирочные, капельные и микрокристаллоскопические.

1) **Пробирочные реакции** выполняются путем смешивания анализируемого раствора с реагентами в пробирке. При этом объемы растворов обычно составляют 1-3 капли. Приливать растворы в пробирку следует пипеткой (вакуумным капилляром), не касаясь стенок пробирки во избежание возможных загрязнений реактива. Растворы необходимо перемешивать стеклянной палочкой.

2) **Капельные реакции** выполняются на маленьком листочке фильтровальной бумаги, имеющем треугольную форму. На кусочек бумаги наносят каплю исследуемого раствора. Затем рядом с нанесенной каплей, на расстоянии 1-1,5 мм наносят каплю реактива. В месте перекрывания двух капель наблюдают окраску образующегося соединения и делают соответствующий вывод.

3) **Микрокристаллоскопические реакции** (мкс) выполняются на предметном стекле, которое должно быть тщательно вымыто, ополоснуто дистиллированной водой и насухо вытерто фильтровальной бумагой. Из капилляра-пипетки выдавливают небольшую каплю исследуемого раствора. Рядом с ней на расстоянии 2-3 мм помещают такую же каплю реагента. Затем с помощью чистой стеклянной палочки соединяют обе капли и помещают стекло на предметный столик микроскопа так, чтобы место слияния капель оказалось под объективом. Отмечают форму и цвет кристаллов, поскольку именно это служит основанием для заключения о присутствии или отсутствии иона.

# Условия выполнения аналитических реакций

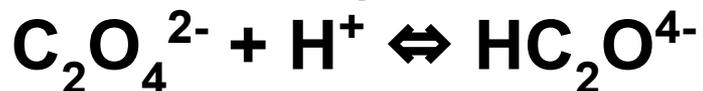
Четкий и однозначный результат анализа может быть получен только при соблюдении строго обозначенных условий проведения реакции.

## *1. Кислотность раствора.*

Многие реакции требуют определенной среды раствора, выражаемой значением pH.



В кислой среде осадок не образуется:



$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow$  - в кислой среде осадок белого цвета.

В щелочной среде:  $\text{AgOH} \rightarrow \text{AgO} \downarrow$ .

Проверить среду или значение pH можно с помощью индикаторных бумаг.

*Лакмусовая индикаторная бумага* бывает красной и синей. При нанесении капли испытуемого раствора на красную лакмусовую бумагу она окрашивается в синий цвет, если среда раствора щелочная, и остается красной в кислой среде.

Синий лакмус, наоборот, краснеет в кислой среде.

Более подробную информацию дает бумага, пропитанная *универсальным индикатором* (УИ). При смачивании ее анализируемым раствором она окрашивается в разные цвета, которые обозначены на шкале стандартов, прилагаемой к упаковке универсального индикатора.

Сравнивая цвет пятна на бумаге со шкалой, можно определить не только среду раствора, но и примерное значение рН в пределах от 1 до 12. Сравнение со стандартной шкалой УИ необходимо проводить сразу, иначе цвет пятна со временем может измениться.

## 2) *Температура раствора.*

Многие реакции идут при нагревании, о чем обязательно говорится в руководстве. Нагревания требуют все реакции растворения осадков, часто - окислительно-восстановительные реакции, реакции с выделением газов и другие.



осадок белого цвета, растворяется в горячей воде.

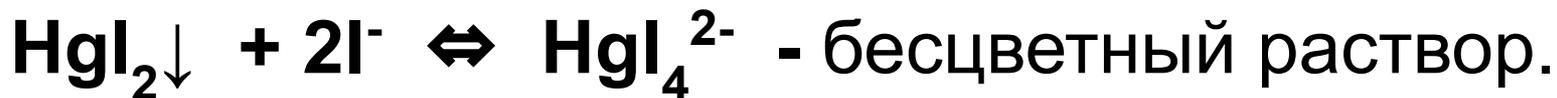
Нагревание проводят в пробирках, помещаемых в водяную баню, при перемешивании.

### 3) *Количество добавляемого реагента.*

В отношении количества реактивов надо строго придерживаться прописи.

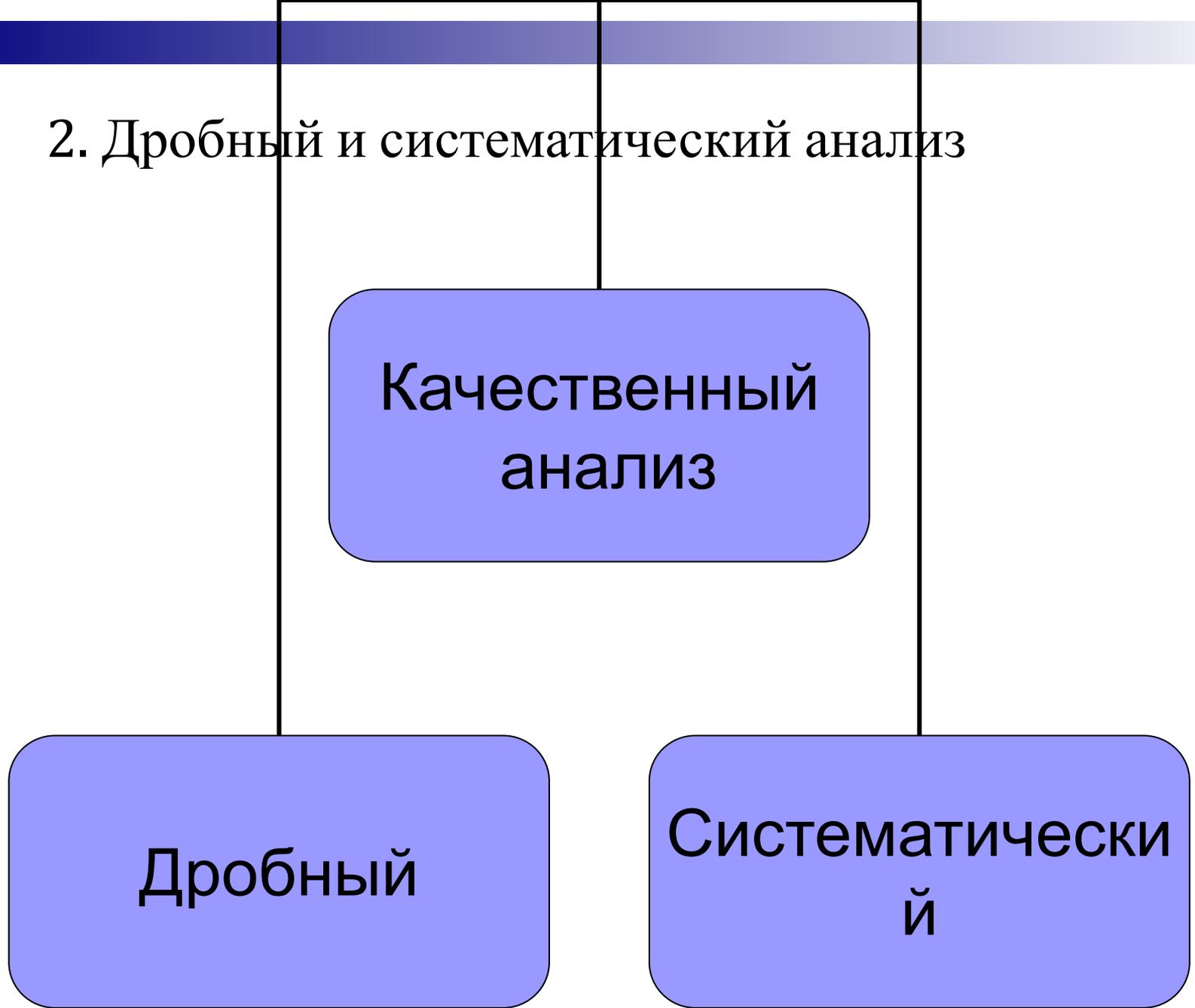


осадок красного цвета, растворяется в избытке **KI**.



Нужно прибавлять разбавленный раствор KI по каплям.

## 2. Дробный и систематический анализ



■ Специфические реакции позволяют обнаруживать ион в отдельной порции анализируемого раствора, не считаясь с присутствием других ионов. При этом последовательность обнаружения ионов может быть произвольной.

■ *Дробным анализом называют обнаружение ионов с помощью специфических реакций в отдельных порциях анализируемого раствора, производимое в любой последовательности.*

- Дробный анализ применяют агрохимические и заводские лаборатории, особенно в тех случаях, когда состав исследуемого материала достаточно хорошо известен и требуется только проверить отсутствие некоторых примесей.
- Если же используемые реакции не специфичны, а мешающее действие посторонних ионов устранить не удастся, то проведение дробного анализа невозможно. В этом случае применяют *систематический* ход анализа.
- *Систематическим* ходом анализа называется определенная последовательность выполнения аналитических реакций, при которой каждый ион обнаруживают после того, как будут обнаружены и удалены другие ионы, мешающие его обнаружению.

Допустим, что раствор нужно испытать на присутствие катиона  $\text{Ca}^{2+}$ , но в нем одновременно может содержаться и ион  $\text{Ba}^{2+}$ . Катион  $\text{Ca}^{2+}$  принято обнаруживать в виде оксалата:  $\text{CaCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{CaC}_2\text{O}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$

Эта реакция достаточно чувствительна, но не специфична, так как оксалат аммония дает белый кристаллический осадок не только с ионами кальция, но также с ионами бария и некоторыми другими ионами. Поэтому, прежде чем обнаруживать катион кальция, необходимо проверить, присутствует ли в растворе мешающий ион бария, действуя хроматом калия, с которым катион бария дает характерный желтый осадок:  $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 = \text{BaCrO}_4\downarrow + 2\text{KCl}$

- Присутствие иона  $\text{Ca}^{2+}$  не мешает обнаружению иона  $\text{Ba}^{2+}$  этой реакцией, так как хромат кальция  $\text{CaCrO}_4$  хорошо растворим в воде (выпадает в осадок только из очень концентрированных растворов солей кальция).
- Дальнейший ход анализа зависит от результата проведенного испытания. Если окажется, что ион  $\text{Ba}^{2+}$  отсутствует, то в другой порции раствора можно обнаруживать катион  $\text{Ca}^{2+}$ , действуя оксалатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ .
- Если же катион  $\text{Ba}^{2+}$  присутствует, то прежде чем обнаруживать  $\text{Ca}^{2+}$ , следует полностью удалить из раствора ионы  $\text{Ba}^{2+}$ .

- Для этого на весь раствор действуют избытком хромата калия  $K_2CrO_4$  (или дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$ ), убеждаются, что ионы  $Ba^{2+}$  полностью осаждены в виде хромата бария  $BaCrO_4$  и, отделив осадок, беспрепятственно обнаруживают катионы  $Ca^{2+}$ .
- Следовательно, в систематическом ходе анализа применяют не только *реакции обнаружения* отдельных ионов, но также и *реакции отделения* их друг от друга.

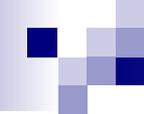
### 3. Методы повышения чувствительности реакций

- При проведении химического анализа часто приходится решать задачи по открытию или определению данного вещества либо в присутствии других веществ, либо тогда, когда концентрация определяемого вещества очень мала (иногда — ниже определяемого минимума), либо в таких случаях, когда и концентрация определяемого вещества незначительна и имеются примеси мешающих веществ.
- В подобных ситуациях необходимо осуществлять *разделение или концентрирование* веществ.

- *Разделение* — это операция (процесс), в результате которой композиты, составляющие исходную смесь, отделяются друг от друга. При этом концентрации разделяемых компонентов могут быть одинаковыми и различными.
- *Концентрирование* — это такая операция (процесс), в результате которой повышается отношение концентрации (количества) микрокомпонента к концентрации (количеству) макрокомпонента (или основы).
- Под микрокомпонентом и макрокомпонентом подразумевают составные компоненты смеси, находящиеся соответственно в микроколичестве и в макроколичестве.

- Различают *абсолютное концентрирование* и *относительное концентрирование*
- *Абсолютное концентрирование* — это перевод микрокомпонента из большой массы (или большого объема) образца в малую массу (или в малый объем). При этом повышается концентрация микрокомпонента.
- *Относительное концентрирование* (обогащение) — это увеличение соотношения между количествами микрокомпонента и макрокомпонента.
- К микрокомпонентам в этом случае относится и растворитель.
- Относительное концентрирование можно рассматривать как частный случай разделения, в результате которого концентрации компонентов смеси оказываются резко различными.

- Методы разделения и концентрирования основаны на использовании различий в свойствах компонентов анализируемой системы, таких, как *растворимость, температура кипения, скорость движения частиц во внешнем электрическом поле, сорбция и др.*
- К числу наиболее распространенных методов разделения и концентрирования относятся следующие:
- *Методы испарения* (упаривание, перегонка, сублимация) основаны, в которой содержится концентрируемый компонент.
- Обычно различают *упаривание и выпаривание. Упаривание* — испарение основы, при котором часть ее остается в системе по окончании процесса испарения. *Выпаривание* (досуха) — испарение основы, при котором последняя удаляется полностью.

- 
- *Озоление* — метод, при котором исходный анализируемый материал путем термической обработки на воздухе превращают в минеральный остаток — *золу*.
  - Применяют тогда, когда определяемый компонент (на пример, металлы-микроэлементы) распределен в большой массе сгораемой основы.
  - Метод часто используют при анализе растительного лекарственного сырья — осторожно сжигают на воздухе сухую массу сырья.

- При *сухом озолении* анализируемый образец (1—5 г) помещают в фарфоровый, кварцевый или платиновый тигель, медленно нагревают, не допуская бурного удаления продуктов сгорания, после их выгорания и улетучивания осторожно прокаливают остаток при красном калении ( $\sim 500\text{ C }^\circ$ ) до постоянной массы тигля с зольным остатком, охлаждают (тигель в эксикаторе при комнатной температуре каждый раз перед очередным взвешиванием).
- В случае неполного сгорания углеродсодержащих частиц остаток охлаждают, прибавляют к нему небольшой объем воды или насыщенного раствора нитрата аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , выпаривают воду (на водяной бане) и сухой остаток прокаливают. Эту операцию при необходимости повторяют.

- При *мокрой озоляции* исходную навеску анализируемого вещества, помещенную в фарфоровый тигель, обрабатывают раствором соответствующего реактива (например, смачивают небольшим объемом концентрированной серной кислоты), медленно нагревают для удаления летучих продуктов и растворителя, после чего осторожно прокаливают остаток (при  $\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , красное каление) до постоянной массы.
- Операцию при необходимости повторяют. В полученном зольном остатке открывают и определяют подходящими методами те или иные компоненты.

- Чувствительность реакции зависит от многих факторов и может быть повышена, если тем или иным способом увеличить концентрацию обнаруживаемого иона в растворе.
- Обогатить раствор обнаруживаемым ионом и, следовательно, повысить чувствительность реакции можно с помощью *ионного обмена, экстрагирования соединений органическими растворителями, путем соосаждения, дистилляции, электролиза, удаление примесей, мешающих выполнению реакции и т. п.*

- **Метод ионного обмена.** Для концентрирования ионов этим методом в качественном анализе используют так называемые *ионообменные смолы* (иониты). Одни из них поглощают из раствора катионы и называются *катионитами*, другие сорбируют анионы и именуется *анионитами*.
- Процесс ведут либо в статических условиях, внося зерна ионита в исследуемый раствор, либо в динамических, пропуская анализируемый раствор через “колонку” - трубку, наполненную ионитом. При этом каждое зерно ионита накапливает в себе обнаруживаемый ион. Этот метод позволяет повысить чувствительность многих реакций в десятки и сотни раз.

- **Метод экстрагирования.** *Экстрагирование* - это один из видов фазового разделения веществ. Оно основано на том, что некоторые органические растворители, не смешивающиеся с водой, обладают способностью извлекать из водных растворов отдельные компоненты смесей.
- Для экстрагирования подбирают такой органический растворитель, в котором определяемое вещество растворяется хорошо, а другие компоненты смеси практически не растворяются.
- Смесь двух жидкостей и растворенного вещества встряхивают, после чего оставляют стоять до появления резкой границы раздела между жидкостями. Из полученного экстракта определяемое вещество выделяют выпариванием, высушиванием, перегонкой или кристаллизацией.

- **Метод соосаждения.** В раствор, содержащий следы определяемого иона, вводят посторонний катион (или анион), который и осаждают подходящим реактивом в виде малорастворимого соединения.
- При этом соосаждаются и следы определяемого иона. Таким образом, получающийся осадок играет роль коллектора, т. е. собирателя определяемых ионов. Установлено, что чем меньше концентрация определяемого иона в растворе, тем полнее он сорбируется коллектором.
- Причины соосаждения определяемых ионов с коллекторами различны: *адсорбция* соосаждаемых ионов на поверхности коллектора, *ионный обмен*, *образование твердых растворов*.

- В аналитической практике используются как неорганические (гидроокиси алюминия и железа, фосфат железа), так и органические соосадители (малорастворимые соединения ионов органических веществ, например метилового фиолетового, метилового оранжевого, нафталин,  $\alpha$ -сульфоокислоты, диметиламиноазобензола). Предпочтение отдается органическим соосадителям, которые позволяют выделять определяемые ионы из растворов с концентрацией до  $1 : 10^{13}$  и отличаются высокой селективностью. Кроме того, органические соосадители легко озоляются, благодаря чему соосаждаемые элементы удается получить в чистом виде.

- **Электрохимические методы.** Для разделения и идентификации компонентов смесей применяют методы *электрофореза (электрофоретические методы)*, основанные на использовании различий в скоростях движения заряженных частиц растворенных веществ во внешнем электрическом поле.
- Перемещаясь с различными скоростями под действием внешнего электрического поля, заряженные частицы (ионы) в конце концов, разделяются на зоны, каждая из которых содержит ионы одинаковой природы. Эти зоны можно затем идентифицировать различными способами.

- Электрофорез проводят либо в свободной незакрепленной среде (в свободной жидкости) —
- *фронтальный электрофорез*, либо в закрепленной среде —
- *зональный электрофорез* — на крупнопористых носителях фильтровальная бумага, целлюлоза, порошкообразная пластмасса, агар-агар, ацетилцеллюлоза, стеклянный порошок) или на мелкопористых носителях (силикагель, полиакриламидный гель, целлюлоза, оксид алюминия, крахмал и др.).

## 4. Аналитическая классификация катионов

В настоящее время существуют пять методов классификации ионов. Это *сероводородный, аммиачно-фосфатный, дифталатный, тиаоацетамидный* и *кислотно-основной* методы.

Сероводородный метод основан на различной растворимости сульфидов, хлоридов и карбонатов.

В дифталатном методе для разделения групп ионов используют дифталат калия с гидроксидом калия или натрия.

Тиаоацетамидный метод основан на применении в качестве группового реагента тиаоацетамида, хлороводородной кислоты и карбоната аммония.

В кислотно-основном методе основными реагентами являются кислоты  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , гидроксиды калия и натрия и водный раствор аммиака.

# Кислотно-основная классификация катионов

№ группы	Групповой реагент	Катионы	Продукты взаимодействия и их свойства
I	Отсутствует	$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$	Отсутствуют
II	<u>HCl</u>	$\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$	<u>AgCl</u> , <u>PbCl<sub>2</sub></u> , <u>Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></u> Осадки не растворяются в разбавленных кислотах
III	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$	<u>BaSO<sub>4</sub></u> , <u>SrSO<sub>4</sub></u> , <u>CaSO<sub>4</sub></u> Осадки не растворяются в кислотах, щелочах, аммиаке
IV	<u>NaOH</u> (избыток)	$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ .
V	<u>NaOH</u>	$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ , <u>Mn(OH)<sub>2</sub></u> , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , Осадки не растворяются в избытке щелочи и аммиака
VI	25%-ный раствор $\text{NH}_3$	$\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , <u>Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup></u> , $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ , $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ , $\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

## Достоинства кислотно-основной классификации:

1) Использует основные свойства элементов – отношение к кислотам и щелочам, способность к комплексообразованию, амфотерность гидроксидов.

2) Аналитические группы в этой классификации ближе совпадают с группами периодической системы.

3) Метод более экспрессный по сравнению с сероводородным и менее токсичный.

## 5. Аналитическая классификация анионов

№	Анионы	Групповая характеристика	Групповой реактив	Получаемые соединения
1	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$	Бариевые соли мало растворимы в воде, но, кроме сульфата бария, растворимы в разбавленных кислотах.	$\text{BaCl}_2$ 0.5 н/ раствор в нейтральной или слабощелочной среде.	$\text{BaSO}_4\downarrow$ , $\text{BaSO}_3\downarrow$ , $\text{BaS}_2\text{O}_3\downarrow$ , $\text{BaCO}_3\downarrow$ , $\text{BaSiO}_3\downarrow$ , $\text{BaHPO}_4\downarrow$ осадки белого цвета
2	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{S}^{2-}$	Серебряные соли не растворимы в воде и в разбавленной азотной кислоте	$\text{AgNO}_3$ 0,1% раствор в присутствии $\text{HNO}_3$	$\text{AgCl}\downarrow$ - белый,
3	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$	Соли хорошо растворимы в воде	—	—