Аналитическая химия
Лекция 2

Качественный анализ

План

1. Методы качественного анализа
2. Понятие систематического и дробного хода анализа

1. Методы качественного анализа

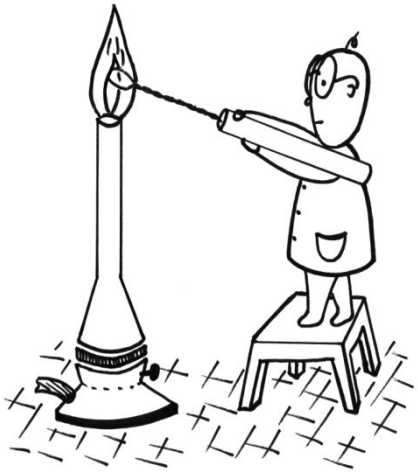
Классификация методов качественного анализа
по количеству анализируемого вещества

1. Методы качественного анализа

В качественном химическом анализе можно проводить аналитические реакции **«сухим»** и **«мокрым»** способами

1. Методы качественного анализа «сухой» способ

1) окрашивание пламени

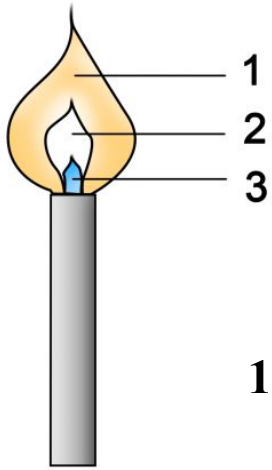


Тест на окраску пламени

1. Методы качественного анализа «сухой» способ

2) образование окрашенных перлов

К реакциям, проводимым «сухим» способом, относится образование окрашенных перлов (стекол) тетрабората натрия (буры) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ или гидрофосфата натрия-аммония $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$.



Строение пламени горелки:
1 – окислительный конус; 2 – восстановительный конус;
3 – внутренняя темная зона

Получение перла

- Изогнуть платиновую проволоку в петельку диаметром 0,5…1 мм (в случае фосфорной соли – продолговатую)
- промыть её в кислоте
- прокалить в пламени
- раскалить докрасна и погрузить в порошок буры или фосфорной соли
- прогреть в пламени, пока прилипший порошок не превратится в некипящую прозрачную каплю
- размягчённой каплей коснуться порошка испытуемого минерала
- прогреть в соответствующей (окислительной или восстановительной) части пламени, пока не прекратятся вспучивания и завихрения в капле
- когда все явления прекратятся, наблюдать изменения цвета остывающего перла

Окраска перлов буры различными элементами

Элемент	Цвет в окислительном пламени		Цвет в восстановительном пламени	
	В горячем состоянии	После охлаждения	В горячем состоянии	После охлаждения
Cr	От желтого до темно-красного	От желто-зеленого до зеленого	Изумрудно-зеленый	
Co	Темно-синий			
Cu	От зеленого до темно-зеленого	От голубого до зеленовато-голубого	От бесцветного до зеленого	Непрозрачный красный
Ni	Красно-фиолетовый	Красно-бурый	Бесцветный	От серого до цвета окалины
V	От бесцветного до светло-желтого	Зеленовато-желтый	Светло-бурый	Зеленый
Fe	От желтого до красного	От бесцветного до желтого	Светлый буро-зеленый	Буро-зеленый

Окраска перлов буры

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O = 2\ NaBO_2 + B_2O_3 + 10\ H_2O$$

$$B_2O_3 + CoO = Co(BO_2)_2$$ <u>(перл буры)</u>

Окраска перлов фосфорной кислоты различными элементами

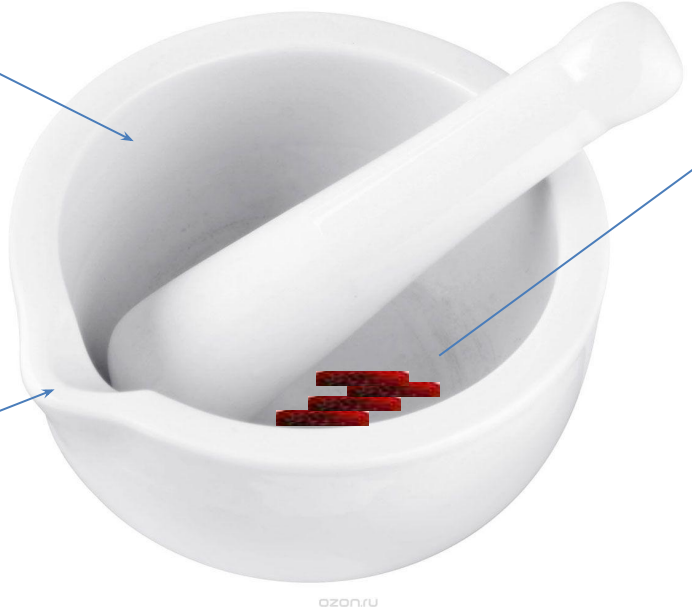
Элемент	Цвет в окислительном пламени		Цвет в восстановительном пламени	
	В горячем состоянии	После охлаждения	В горячем состоянии	После охлаждения
Cr	Красный	Изумрудно-зеленый	Красный	Темно-зеленый
Co	Темно-синий			
Cu	Зеленый	От голубого до зеленовато-голубого	От бесцветного до зеленого	Красный (цвет сургуча)
Ni	От красного до коричнево-красного	От желтого до красновато-желтого	Бесцветный	Серый
V	От желтого до оранжево-желтого	Светло-желтый	Светло-бурый	Зеленый
Fe	Желто-красный	От бесцветного до зелено-желтого	От желтого до красного	От бесцветного до темно-бурого

1. Методы качественного анализа «сухой» способ

3) растирание (В. М. Флавицкий, 1898 г)

$FeCl_3$

NH_4CNS



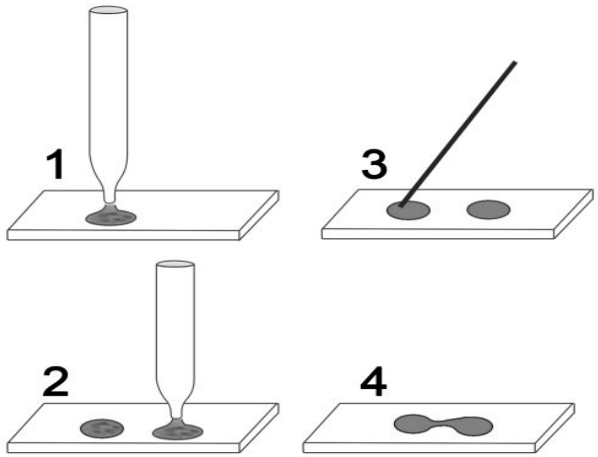
$Fe(SCN)_3$

УСЛОВНО СУХОЙ СПОСОБ!

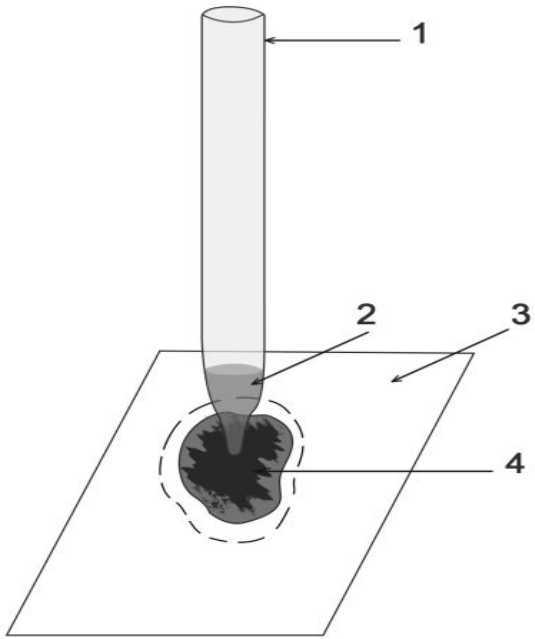
1. Методы качественного анализа «мокрый» способ

капельный анализ (Н. А. Тананаев, 1933)

Капельный анализ – метод качественного или полуколичественного химического анализа, характеризующийся тем, что растворы исследуемого вещества и реагента берут в количестве нескольких капель (минимальным объемом капли считается 0,001 мл). Обнаружение ионов осуществляется на фильтровальной бумаге, предметном стекле, фарфоровых пластинах, микропробирках и т. п.

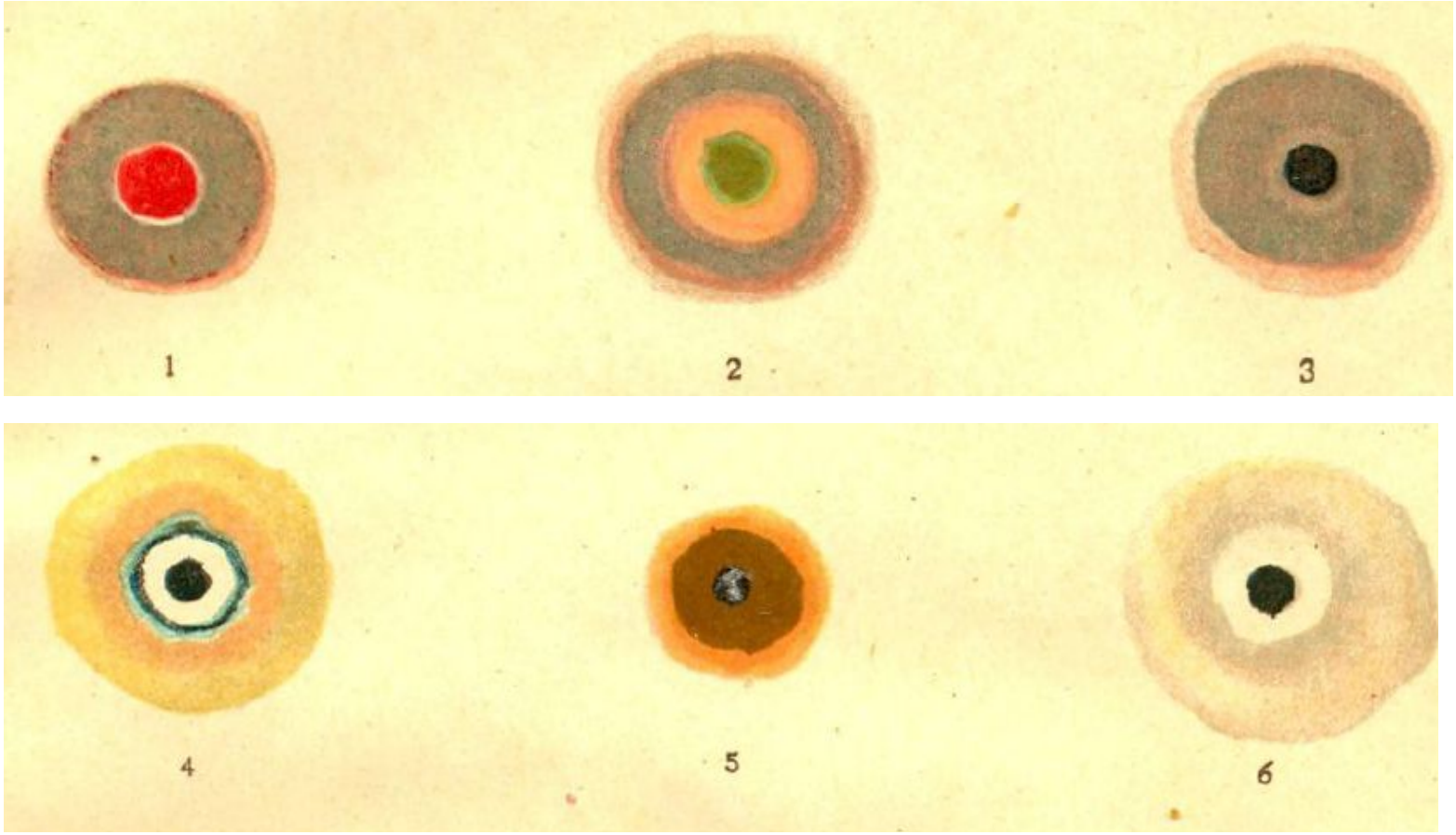


Последовательность проведения капельной реакции на предметном стекле



Проведение капельной реакции на фильтровальной бумаге: 1 – капилляр, 2 – раствор реагента, 3 – фильтровальная бумага; 4 – окрашенная за счет аналитического эффекта область

Результат некоторых капельных реакций на фильтровальной бумаге



1. Al отс. — U. р. + NH_3 + ализарин + NH_3. — 2. Al прис. — $K_4Fe(CN)_6$ + U. р. + NH_3 + + ализарин + NH_3. — 3. То же, что и 2, но в отсутствии Al. — 4. Cr прис., см. бензидиновую реакцию на Cr (стр. 78). — 5. Cr прис. — U. р. + NaOH + $AgNO_3$ (см. стр. 78). —

Тананаев Н.А. Капельный метод. М.: ГОСХИМИЗДАТ, 1954. 273 С.
http://библиотека-науки-и-образования.рф/uploads/gss/files/2/Капельный%20метод.%20Н.А.Тананаев.pdf

2. Понятие систематического и дробного хода анализа

Дробный ход анализа – обнаружение ионов с помощью специфических аналитических реакций в порциях исследуемого раствора, осуществляемое в любой последовательности и без предварительного исключения влияния других ионов.

Чем специфичнее реакция, тем больше вероятность открыть ион без предварительного отделения других ионов. Возможность дробного открытия ионов зависит от способа проведения реакции.

Так, капельные реакции, проводимые на фильтровальной бумаге, позволяют открыть мешающие ионы в присутствии друг друга без их предварительного разделения.

2. Понятие систематического и дробного хода анализа

Систематический ход анализа – определенный порядок (последовательность) ведения аналитических реакций, при котором каждый последующий ион открывают после устранения мешающего влияния других ионов.

Аналитические классификации катионов

В аналитической химии для удобства проведения качественного анализа катионы и анионы делят на **аналитические группы**.

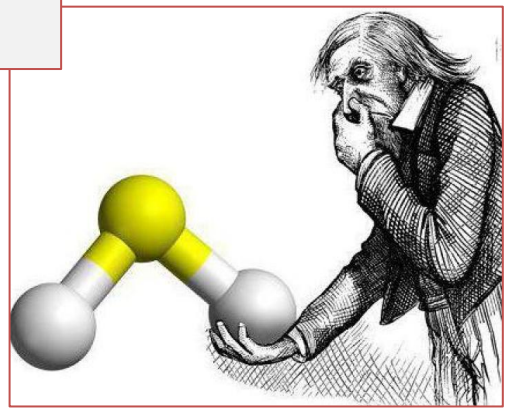
В основу любой аналитической классификации катионов положены:

- сходство или различия катионов по отношению к действию определённых **аналитических реагентов**;
- свойства продуктов аналитических химических реакций:
- растворимость в воде, кислотах, щелочах;
- способность к комплексообразованию;
- окислительно-восстановительные свойства.

Разработано несколько аналитических классификаций катионов по группам, поэтому существуют различные методы систематического анализа. Все наиболее распространённые классификации основаны на **реакциях осаждения**, причём ни одна из них не охватывает все катионы.

Сероводородная классификация

Данная классификация основывается на использовании в качестве групповых аналитических реагентов растворов HCl, H_2S, $(NH_4)_2S$ и $(NH_4)_2CO_3$



№ гр.	Катионы	Групповой реагент
1	Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}	Нет
2	Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}	$(NH_4)_2CO_3$ в аммиачном буфере
3	Fe^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}	$(NH_4)_2S$ в аммиачном буфере
4	Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, As^{3+}, As^{5+}	H_2S при pH = 0,5 (HCl)
5	Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}	HCl

Сульфидная классификация разработана наиболее подробно, но применяется всё реже из-за токсичности H_2S и длительности анализа!

Аммиачно-фосфатная классификация катионов

Основана на растворимости фосфатов в воде, NH_3, уксусной кислоте

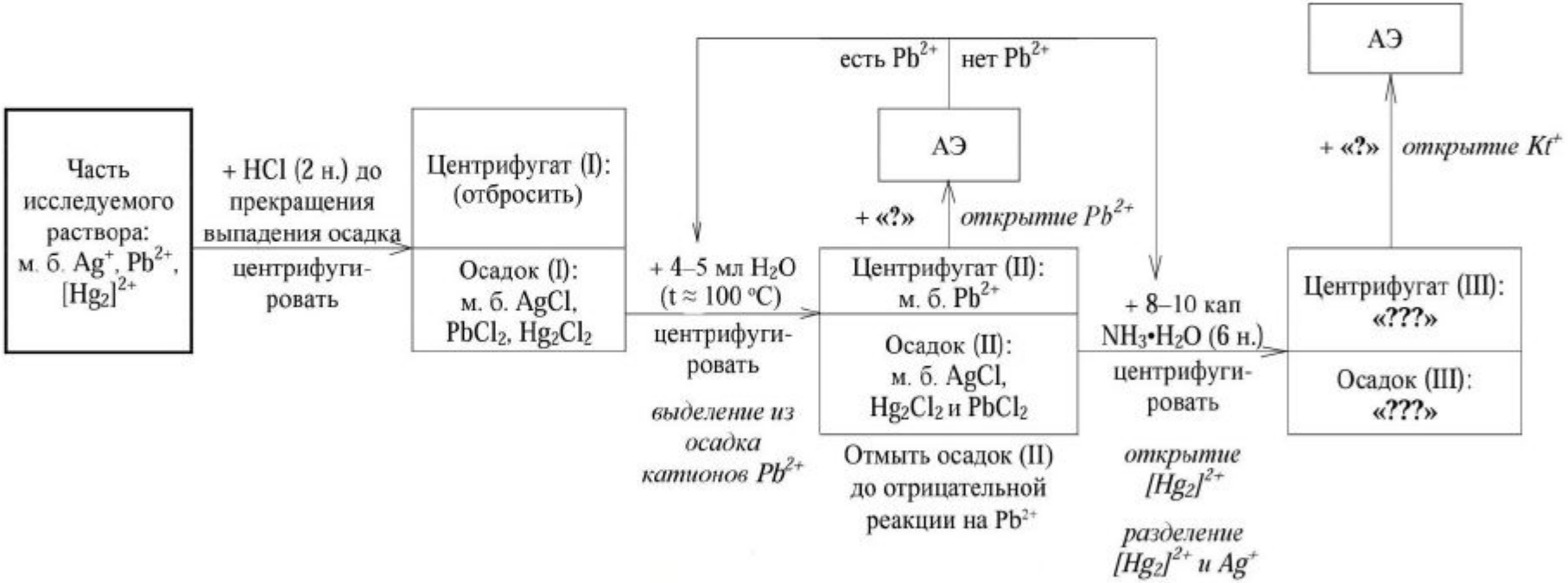
№ гр.	Катионы	Групповой реагент
1	Na^+, K^+, NH_4^+	Нет
2	Li^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, Bi^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}	$(NH_4)_2HPO_4$ в 25%-ном NH_4OH
3	Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}	$(NH_4)_2HPO_4$ или Na_2HPO_4
4	Sn^{2+}, Sn^{4+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, As^{3+}, As^{5+}	HNO_3
5	Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}	HCl

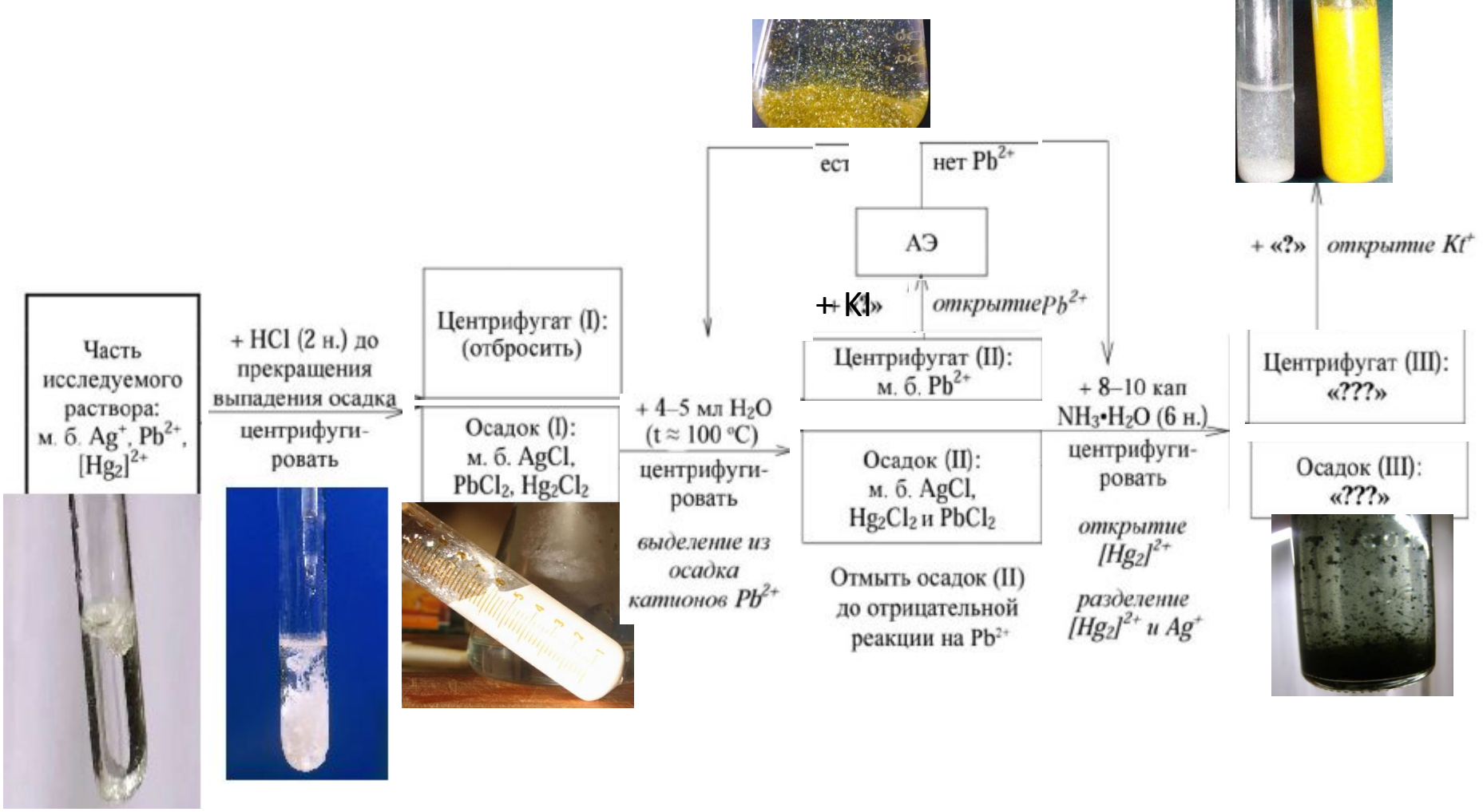
Кислотно-основная классификация

Основана на различии в свойствах их гидроксидов (основные или амфотерные, растворимые или не растворимые в NH_3) и на различной растворимости в воде их хлоридов и сульфатов (хорошо или мало растворимые)

№ гр.	Катионы	Групповой реагент
1	Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+	Нет
2	Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}	HCl
3	Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}	H_2SO_4
4	Zn^{2+}, Al^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}, As^{5+}, Cr^{3+}	NaOH в присутствии H_2O_2
5	Mg^{2+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Bi^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}	NaOH
6	Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}	25 %-ный NH_4OH

Общий вид схемы анализа смеси катионов II-й аналитической группы





$$Hg_2Cl_2 + 2\,NH_3 = NH_2HgCl + \underline{Hg}\downarrow + NH_4Cl,$$

$$AgCl + 2NH_3 \cdot H_2O = [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O,$$

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 = \underline{AgCl}\downarrow + 2NH_4NO_3$$