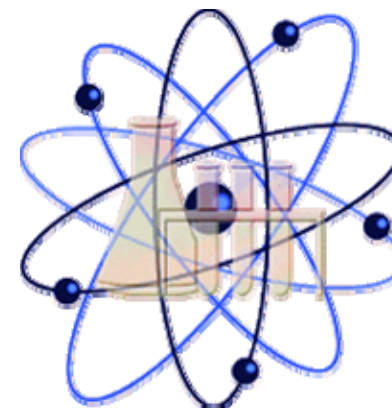


**Л. В. М а з у р**

**ПРАКТИКУМ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ**

**ЧАСТЬ 1: КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ**



**Улан – Удэ  
2008**

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
БУРЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**Л.В. Мазур**

**ПРАКТИКУМ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**  
**ЧАСТЬ 1: КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ**

Рекомендовано Учебно-методическим советом БГУ  
в качестве учебного пособия для специальности  
020201.65 - Биология

Улан-Удэ  
Издательство Бурятского госуниверситета  
2008

УДК 543(075)  
М 139

Утверждено к печати редакционно-издательским советом  
Бурятского государственного университета

*Рецензенты*

**Б.Б. Танганов**

доктор химических наук, профессор ВСГТУ

**Т.П. Анцупова**

доктор биологических наук, профессор ВСГТУ

**Мазур Л.В.**

**М 139 Практикум по аналитической химии. Качественный анализ. Часть 1:** Учебное пособие. – Улан-Удэ: Издательство Бурятского государственного университета, 2008. – 92 с.

В учебном пособии рассматриваются вопросы качественного химического анализа катионов и анионов. Приведены примеры использования хроматографических методов анализа для разделения и идентификации веществ. Пособие предназначено для студентов 2 курса Биолого-географического факультета высших учебных заведений.

© Мазур Л.В. 2008.

© Бурятский государственный университет, 2008

## I. Основы качественного анализа

**Аналитическая химия** – наука, развивающая теоретические основы анализа химического состава веществ и материалов, разрабатывающая методы идентификации и обнаружения, определения и разделения химических элементов и их соединений, а также методы установления химического строения веществ.

Аналитическая химия относится к прикладным наукам. Методы химического анализа применяются в геологии (состав минералов и горных пород), в контроле качества исходного сырья и готовой продукции, в экологическом мониторинге, в сельском хозяйстве, археологии, биологии, медицине, криминологии и т.д.

В аналитической химии различают **качественный** и **количественный анализ**. При помощи методов **качественного анализа** устанавливают, какие химические элементы или соединения входят в состав изучаемого объекта. **Количественный анализ** проводится для определения количественного состава изучаемого объекта, т.е. доли или концентрации интересующих химических элементов или соединений.

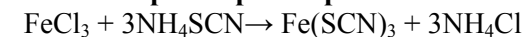
Качественный анализ, обычно, предшествует количественному анализу, в тех случаях, когда состав анализируемого вещества приблизительно известен, сразу приступают к количественным измерениям.

Качественный и количественный анализ проводят химическими, физическими и физико-химическими методами.

В данном пособии рассматривается качественный анализ неорганических веществ, являющихся электролитами. В водных растворах молекулы электролитов диссоциируют на ионы. Поэтому задачей качественного анализа является открытие ионов. Из всей совокупности встречающихся ионов выбраны наиболее важные в биологическом отношении – ионы биогенных элементов ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cl^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $CO_3^{2-}$  и другие) и ионы – токсиканты окружающей среды ( $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ).

Качественный анализ проводят с помощью аналитических реакций, сопровождающихся заметными внешними изменениями, а именно:

### 1. Изменением окраски раствора:



окраска

окраска

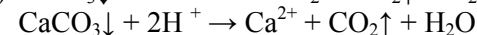
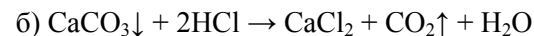
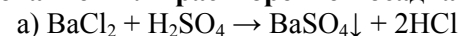
желтая

темно-красная

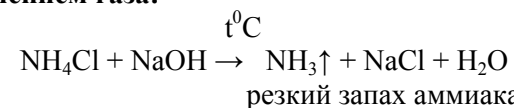


В зависимости от соотношения концентраций реагентов могут образовываться комплексы переменного состава  $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ , где  $n = 1, 2, 3, \dots, 6$ .

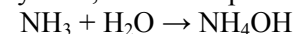
### 2. Образованием или растворением осадка:



### 3. Выделением газа:



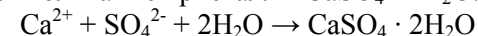
Выделение аммиака можно определить по посинению влажной лакмусовой бумаги, за счет образования гидроксида аммония:



Эта реакция является специфической на катион  $\text{NH}_4^+$ .

### 4. Образованием кристаллов характерной формы:

В разбавленных растворах ион  $\text{Ca}^{2+}$  образует с серной кислотой характерные игольчатые кристаллы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :



Вещества, вызывающие характерные реакции, называются реагентами или реактивами.

Большинство аналитических реакций выполняют «мокрым» способом - реакции проводят в растворах. В качестве растворителей используют дистиллированную воду, уксусную и минеральные кислоты, растворы аммиака и щелочей. При анализе неорганических веществ реакции в растворах протекают между ионами анализируемых веществ и реактивов, а механизм протекающих реакций выражается ионным уравнением. Такие реакции называются **характерными для данного иона**. Характерные реакции можно проводить **пробирочным** (в пробирке), **капельным** (на фарфоровой пластинке или

фильтровальной бумаге) или **микрористаллоскопическим** (форму выпавших кристаллов наблюдают с помощью микроскопа) способами.

Анализ «сухим» способом проводят без перевода исследуемого твердого вещества в раствор. Этот способ анализа играет вспомогательную роль и применяется для предварительных испытаний. Его осуществляют с помощью таких приемов, как **проба на окрашивание пламени** и получение **окрашенных перлов**.

**Проба на окрашивание пламени** основана на том, что летучие соединения некоторых элементов окрашивают бесцветное пламя в определенный цвет: натрий – в желтый, калий – фиолетовый, барий – зеленый, кальций – кирпично-красный и т. д.

Для получения **окрашенных перлов** в ушке платиновой или никромовой проволоки сплавляют исследуемое вещество с тетраборатом натрия (или фосфатом натрия) и отмечают цвет образовавшегося перла. Например, зеленый цвет придают соли хрома, синий – соли кобальта.

При анализе «сухим» способом часто применяется **метод растирания** испытуемого твердого вещества с твердым реагентом. По характерной окраске продуктов реакции судят о присутствии в пробе соответствующих элементов или ионов. Например, при растирании кристаллов сульфата кобальта (II) с тиоцианатом аммония появляется синее окрашивание вследствие образования комплексной соли  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ .

В зависимости от того, с каким количеством вещества проводят аналитические реакции, различают следующие методы качественного анализа:

**1) макрометод** – обычно для анализа берется проба от 0,1 до 1 г, которая растворяется в 30-50 мл растворителя. Реакции проводят в пробирках с 2-3 мл полученного раствора;

**2) микрометод** – масса анализируемого вещества колеблется от 0,001 до 0,01 г. Реакции проводят капельным методом или микрористаллоскопическим методом, о присутствии определяемого иона судят по форме кристаллов, которые рассматриваются в микроскоп;

**3) полумикрометод** – анализ проводят с количеством вещества от 0,01 до 0,1 г. Объем раствора пробы составляет 0,1–2 мл.

Принципиально ход анализа макро- и полумикрометодом не различается, но при выполнении анализа полумикрометодом для быстрого отделения малых количеств осадка необходимы центрифуга и посуда меньших размеров.

Применяемые в качественном анализе реакции должны быть достаточно **чувствительными**. Чувствительность аналитических реакций определяет возможность обнаружения вещества (ионов, молекул) в растворе. Она характеризуется *предельным разбавлением, предельной концентрацией, минимальным объемом предельно разбавленного раствора и открываемым минимумом (пределом обнаружения)*.

*Предельное разбавление* ( $V_{lim}$ , мл/г) – максимальный объем раствора, в котором может быть обнаружен 1 г данного вещества при помощи данной аналитической реакции.

*Предельная концентрация* ( $C_{lim}$  ( $C_{min}$ ), г/мл) – наименьшая концентрация, при которой определяемое вещество может быть обнаружено в растворе данной аналитической реакцией. Предельная концентрация является обратной величиной предельного разбавления:

$$C_{lim} = 1/V_{lim}.$$

*Минимальный объем предельно разбавленного раствора* ( $V_{min}$ , мл) – наименьший объем анализируемого раствора, необходимый для обнаружения открываемого вещества данной аналитической реакцией.

*Открываемый минимум* ( $m$ , мкг) – наименьшая масса определяемого вещества, которую при определенных условиях можно открыть действием данного реагента в минимальном объеме предельно разбавленного раствора.

Взаимосвязь между показателями чувствительности реакции выражается формулой:

$$m = C_{lim} \cdot V_{min} \cdot 1 \cdot 10^6, \\ \text{или } m = V_{min} \cdot 1 \cdot 10^6 / V_{lim}.$$

Аналитическая реакция тем чувствительнее, чем меньше ее открываемый минимум, минимальный объем предельно разбавленного раствора и чем больше предельное разбавление.

Чувствительность аналитических реакций не является постоянной величиной и во многих случаях зависит от условий их выполнения, а также свойств образовавшихся продуктов реакции:

1. Например, осадки, растворимые в кислотах, не могут выпадать из растворов в присутствии кислот, а осадки, растворимые в щелочах, не выпадают из растворов в щелочной среде. Если осадок растворим в кислотах и щелочах, его можно получить только в нейтральной среде. Таким образом, среда раствора оказывает существенное влияние на ход реакции.

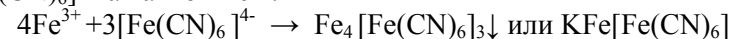
2. Другим условием протекания реакции является температура раствора. Осадки, растворимые при нагревании, могут образоваться только при комнатной температуре. Некоторые аналитические реакции протекают лишь при нагревании.

3. Очень большое значение при проведении аналитических реакций имеет концентрация реагирующих веществ.

От концентрации определяемого иона непосредственно зависит чувствительность реакции, и с возрастанием ее чувствительность реакции обычно повышается.

4. Присутствие в растворе посторонних ионов, даже если они и не взаимодействуют с прибавляемым реагентом, обычно снижает чувствительность аналитической реакции. Для устранения мешающего влияния посторонних ионов используют **маскирование**. В качестве маскирующих неорганических веществ наиболее часто применяют фториды и фосфаты щелочных металлов и аммония. Из органических соединений маскирующим действием обладают винная, лимонная, щавелевая и некоторые другие кислоты. Эти вещества образуют с мешающими ионами прочные комплексные соединения, в результате чего их мешающее действие устраняется.

Наряду с чувствительностью реакций, большое значение для анализа имеет их **специфичность**. *Специфическими называют реакции, аналитический эффект которых характерен только для одного иона в присутствии других ионов.* Примером специфической реакции является образование темно-синего осадка «берлинской лазури» при действии гексацианоферрата(II) калия  $K_4[Fe(CN)_6]$  на катион  $Fe^{3+}$ :



Специфические реакции представляют большой интерес для аналитической химии, так как они позволяют открывать нужный ион в присутствии других ионов из отдельных порций раствора в произвольной последовательности. Такой метод анализа



называется **дробным**. Однако, специфических реакций известно немного. Поэтому в качественном анализе применяют **систематический ход анализа**, при котором открытие ионов ведется в строгой последовательности, путем выделения групп катионов и анионов с помощью групповых реагентов. После чего внутри каждой группы с помощью тех или иных реакций разделяют и открывают индивидуальные катионы и анионы. Например, ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  образуют с ионами  $\text{Cl}^-$  труднорастворимые хлориды  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Эти ионы составляют группу, а  $\text{HCl}$  называют групповым реагентом.

Существует несколько разновидностей систематического хода анализа: сероводородный, кислотно-основной, аммиачно-фосфатный.

Систематический анализ используют в основном для обнаружения ионов в сложных многокомпонентных смесях. Он очень трудоемок и в настоящее время часто применяют дробно-систематический метод. При таком подходе используется минимальное число групповых реагентов, что позволяет наметить ход анализа в общих чертах, который затем осуществляется дробным методом.

### **I. 1. Аналитические классификации катионов**

Аналитическая классификация катионов связана с их разделением на аналитические группы при последовательном действии групповыми реагентами. Наиболее часто применяют сероводородную и кислотно-основную классификации катионов.

#### **Сероводородная (сульфидная) классификация катионов**

Данная аналитическая классификация катионов основана на использовании в качестве групповых реагентов растворов хлороводородной кислоты, сероводорода, сульфида аммония и карбоната аммония.

Катионы по этой классификации подразделяют на пять аналитических групп, в зависимости от растворимости их хлоридов, сульфидов и карбонатов (табл. 1).

Таблица 1. Сероводородная (сульфидная) классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент
I	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}$	Отсутствует
II	$\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$	Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в аммиачном буфере (pH $\approx 9,2$ )
III	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (pH = 7 – 9)
IV	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}$	Раствор $\text{H}_2\text{S}$ при pH = 0,5 (HCl)
V	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	Раствор HCl

**К первой аналитической группе** относят катионы щелочных металлов:  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ , а также  $\text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}$ . Общим аналитическим признаком этой группы является отсутствие группового реагента. Каждый катион открывается в растворе с использованием характерных аналитических реакций. Реакции проводят в определенной последовательности.

**Ко второй аналитической группе** относят катионы щелочно-земельных металлов:  $\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ . Групповым реагентом является водный раствор карбоната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в аммиачном буфере (pH  $\approx 9,2$ ). Групповой реагент осаждает указанные катионы из водного раствора в виде малорастворимых карбонатов:  $\text{CaCO}_3, \text{SrCO}_3, \text{BaCO}_3$ . Катионы второй группы не осаждаются из водных растворов при действии сульфида аммония или сероводорода, так как их сульфиды растворимы в воде.

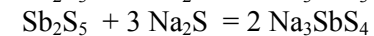
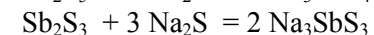
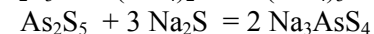
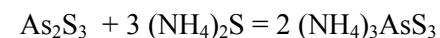
**К третьей аналитической группе** относят катионы  $\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ . Групповым реагентом является водный нейтральный или слабощелочной (pH=7–9) раствор сульфида аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Групповой реагент осаждает из водных растворов катионы алюминия и хрома в виде гидроксидов  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , а остальные катионы – в виде сульфидов  $\text{MnS}, \text{FeS}, \text{Fe}_2\text{S}_3, \text{CoS}, \text{NiS}, \text{ZnS}$ . В соответствии с этим катионы третьей аналитической группы разделяют на две подгруппы. К первой

подгруппе относят катионы  $Al^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ , ко второй подгруппе – катионы  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ . Из кислых водных растворов катионы третьей аналитической группы сероводородом не осаждаются.

**К четвертой аналитической группе** относят катионы  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Sb^{5+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ . Групповым реагентом является кислый (0,3 моль/л по HCl) водный раствор сероводорода  $H_2S$ , который осаждает из водных растворов катионы четвертой аналитической группы в виде малорастворимых в воде сульфидов. Катионы четвертой группы разделяют на две подгруппы.

К первой подгруппе относят катионы  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ . При действии группового реагента они осаждаются в виде сульфидов  $CuS$ ,  $CdS$ ,  $HgS$ ,  $Bi_2S_3$ , нерастворимых в растворах сульфида натрия или полисульфида аммония.

Ко второй подгруппе относят катионы  $As^{3+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Sb^{5+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ . При действии группового реагента они осаждаются в виде сульфидов  $As_2S_3$ ,  $As_2S_5$ ,  $Sb_2S_3$ ,  $Sb_2S_5$ ,  $SnS$ ,  $SnS_2$ , которые растворяются в водных растворах сульфида натрия (за исключением  $SnS$ ) или полисульфида аммония с образованием тиосолей:



**К пятой аналитической группе** относят катионы  $Ag^+$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ . Групповым реагентом является водный раствор хлороводородной кислоты HCl. При действии группового реагента катионы пятой группы осаждаются в виде осадков хлоридов  $AgCl$ ,  $Hg_2Cl_2$ ,  $PbCl_2$ .

### Кисотно-основная классификация катионов

Кисотно-основная классификация катионов по группам основана на использовании в качестве групповых реагентов водных растворов хлороводородной (HCl), серной ( $H_2SO_4$ ) кислот, гидроксидов натрия (NaOH) или калия (KOH) и аммиака. Эта

классификация менее совершенна, чем сероводородная, и разработана менее детально, однако при ее использовании не требуется получение и применение токсичного сероводорода. Согласно кислотно-основной классификации катионы подразделяются на шесть аналитических групп (табл. 2).

Таблица 2. Кислотно-основная классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент
I	$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$	Отсутствует
II	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$	Раствор $\text{H}_2\text{SO}_4$
III	$\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$	Раствор $\text{HCl}$
IV	$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{As}^{3+}$ , $\text{As}^{5+}$	Раствор $\text{NaOH}$ (КОН) в избытке
V	$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Sb}^{5+}$	Раствор $\text{NaOH}$ ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) в избытке
VI	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$	Раствор аммиака (25 %)

**К первой аналитической группе** относят катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Групповой реагент отсутствует. Ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  (s-элементы) имеют устойчивую и постоянную степень окисления и поэтому окислительно-восстановительные реакции для них не характерны.

$\text{NH}_4^+$  - сложный ион, свойства которого сходны со свойствами катиона  $\text{K}^+$ , очень сильные окислители могут окислить катион аммония до свободного азота.

Большинство солей и гидроксиды катионов первой группы хорошо растворимы в воде. Гидроксиды калия и натрия – сильные щелочи. Гидроксид аммония – слабое основание.

Соли катионов щелочных металлов со слабыми кислотами подвергаются гидролизу по аниону, и поэтому растворы этих солей (карбонатов, сульфидов и др.) имеют щелочную среду. Соли аммония подвергаются гидролизу по катиону, происходит образование слабого основания и подкисление раствора. В отличие

от солей калия и натрия соли аммония разлагаются при нагревании, а поэтому могут быть удалены прокаливанием. Это свойство солей аммония используется для удаления катионов  $\text{NH}_4^+$ .

Ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  бесцветны, окраска их соединений определяется только окраской аниона ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$  – желтая,  $\text{KMnO}_4$  – малиновая). Для катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  характерны реакции окрашивания пламени ( $\text{Na}^+$  - в желтый цвет,  $\text{K}^+$  - фиолетовый цвет).

**Ко второй аналитической группе** относят катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ . Они имеют устойчивую 8-электронную конфигурацию внешнего энергетического уровня. Химическая активность возрастает от кальция к барию. В этом же направлении изменяются и другие свойства, например растворимость солей, основные свойства гидроксидов.

Групповой реагент – разбавленная серная кислота. При действии группового реагента катионы второй аналитической группы осаждаются в виде малорастворимых в воде сульфатов:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ . Произведение растворимости для этих солей при комнатной температуре равны:  $K_S^0(\text{CaSO}_4)=2,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_S^0(\text{SrSO}_4)=3,2 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_S^0(\text{BaSO}_4)=1,1 \cdot 10^{-10}$ . Так как, сульфат кальция обладает повышенной растворимостью, то при действии группового реагента катионы кальция не полностью осаждаются из раствора. Чтобы не «потерять» катионы  $\text{Ca}^{2+}$  в ходе анализа, осаждение катионов второй группы проводят смесью серной кислоты с этиловым спиртом или ацетоном.

Сульфаты кальция, стронция и бария практически нерастворимы в разбавленных кислотах и щелочах.

Катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  бесцветны, не склонны к комплексообразованию и гидролизу, не обладают окислительно-восстановительными свойствами.

Для катионов II группы характерны реакции окрашивания пламени в характерный цвет: в случае  $\text{Ca}^{2+}$  - кирпично-красный,  $\text{Sr}^{2+}$  - карминово-красный,  $\text{Ba}^{2+}$  - желто-зеленый.

**К третьей аналитической группе** относят катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . Групповой реагент – 2 н. раствор  $\text{HCl}$ , который осаждает катионы III группы в виде малорастворимых в воде хлоридов  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ .

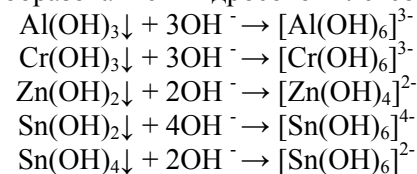
Большинство солей катионов III группы (за исключением нитратов) нерастворимы в воде.

Гидроксиды серебра и ртути неустойчивы и разлагаются с образованием соответственно бурого оксида  $\text{Ag}_2\text{O}$  и черного оксида  $\text{Hg}_2\text{O}$ . Гидроксид свинца обладает амфотерными свойствами.

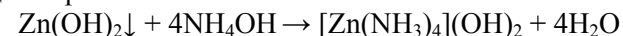
Катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  бесцветны, подвергаются гидролизу, способны к комплексообразованию и изменению степени окисления ( $\text{Hg}_2^{2+}$  до  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  до  $\text{Pb}^{4+}$ ) в окислительно-восстановительных реакциях.

**Четвертая аналитическая группа** включает катионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ .

Групповым реагентом является водный раствор гидроксида натрия  $\text{NaOH}$  или калия  $\text{KOH}$  (в избытке). При действии группового реагента катионы четвертой аналитической группы осаждаются из водного раствора в виде амфотерных гидроксидов  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , растворимых в избытке щелочи с образованием гидросокомплексов:



В присутствии пероксида водорода катионы  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Sn}^{2+}$  окисляются соответственно до  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ . Гидроксиды катионов четвертой аналитической группы не растворяются в водном растворе аммиака, за исключением гидроксида цинка, образующего при этом комплекс:



При рассмотрении катионов IV группы мышьяк (III) и мышьяк (V) считают катионами  $\text{As}^{3+}$  и  $\text{As}^{5+}$  условно, так как в водном растворе они присутствуют в виде анионов –  $\text{AsO}_3^{3-}$  и  $\text{AsO}_4^{3-}$ .

Хлориды, сульфаты, нитраты катионов IV группы хорошо растворимы в воде, подвергаются гидролизу по катиону. Сульфиды, карбонаты алюминия и хрома гидролизуются полностью и не существуют в водных растворах.

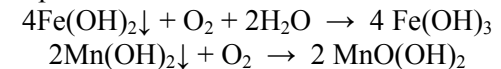
Соли катионов  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  бесцветны. Растворы солей, содержащие катион  $\text{Cr}^{3+}$ , имеют зеленую или

фиолетовую окраску, хромат-ион  $\text{CrO}_4^{2-}$  - желтую, дихромат-ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  - оранжевую.

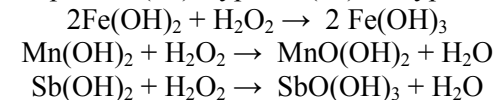
**К пятой аналитической группе** относят катионы  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ .

Групповой реагент – водный раствор  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$  в избытке. При действии группового реагента катионы пятой аналитической группы осаждаются из водных растворов в виде гидроксидов:  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{SbO}(\text{OH})_2$  и  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ . Гидроксиды катионов пятой группы не растворяются в избытке группового реагента в отличие от катионов четвертой аналитической группы.

На воздухе гидроксиды марганца (II) и железа (II) постепенно окисляются кислородом:



При действии группового реагента в присутствии пероксида водорода происходит окисление железа (II) до железа (III), марганца (II) до марганца (IV), сурьмы (III) до сурьмы (V):



Свежеосажденные гидроксиды катионов V группы растворяются в уксусной кислоте и минеральных кислотах. Гидроксиды  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  растворяются в насыщенном растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Катионы V группы участвуют в окислительно-восстановительных реакциях (за исключением  $\text{Mg}^{2+}$ ) и обладают тенденцией к комплексообразованию.

Растворы солей  $\text{Fe}^{2+}$  окрашены в бледно-зеленый цвет, разбавленные растворы бесцветны. Растворы солей  $\text{Fe}^{3+}$  имеют желтую или красно-бурую окраску. Соли  $\text{Mn}^{2+}$  имеют бледно-розовую окраску, а разбавленные растворы бесцветны, анион  $\text{MnO}_4^-$  - малиновый. Растворы солей магния и висмута бесцветны.

Растворимые соли катионов V группы, образованные сильными кислотами, в водных растворах, вследствие гидролиза, имеют кислую реакцию среды.

**К шестой аналитической группе** относят катионы d-элементов:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

Групповым реагентом является 25%-ный водный раствор аммиака. При действии группового реагента катионы шестой аналитической группы осаждаются в виде соединений различного состава:  $\text{CuOHCl}$ ,  $\text{CoOHCl}$ ,  $\text{NiOHCl}$ ,  $\text{Cd(OH)}_2$ ,  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  или  $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{NO}_3$ , которые затем растворяются в избытке водного раствора аммиака с образованием аммиакатов:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  и  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

Растворы аммиакатов довольно устойчивы, за исключением аммиаката кобальта (II) желто-бурого цвета, который постепенно окисляется кислородом воздуха в аммиакат кобальта (III) вишнево-красного цвета. В присутствии окислителей эта реакция протекает мгновенно.

При взаимодействии со щелочами катионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  образуют аморфные осадки гидроксидов, ионы  $\text{Co}^{2+}$  - растворимые основные соли, а катион  $\text{Hg}^{2+}$  - оксид  $\text{HgO}$ .

Растворы катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  имеют характерную окраску за счет образования аквакомплексов:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  - голубого цвета,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  - розового цвета,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  - зеленого цвета.

Медь, кобальт и ртуть проявляют переменную степень окисления и поэтому для их обнаружения применяют окислительно-восстановительные реакции.

## I. 2. Аналитическая классификация анионов

Анионы образуют только *p*- и реже *d*-элементы периодической системы, которые, проявляя положительную степень окисления, обладают более сильными поляризующими свойствами, чем *s*-элементы. В связи с этим большое число анионов – это комплексы соответствующих элементов с кислородом ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и другие).

Наряду с анионами кислородсодержащих кислот:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  имеют место анионы бескислородных кислот:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ .

Общепринятой классификации анионов не существует. Чаще всего принимают во внимание растворимость солей бария и серебра тех или иных анионов и их окислительно-восстановительные свойства в водных растворах. В любом случае



удается логически разделить на группы только часть известных анионов, так что всякая классификация анионов ограничена и не охватывает все анионы, представляющие аналитический интерес.

По окислительно-восстановительным свойствам анионы делят на анионы окислители, в которых элемент проявляет высшую степень окисления ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ); анионы – восстановители ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ), в них *p*-элемент проявляет низшую степень окисления и индифферентные анионы, не проявляющие в разбавленных растворах ни окислительных, ни восстановительных свойств ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ). Окислительно-восстановительные свойства некоторых анионов с промежуточной степенью окисления элемента ( $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) зависят от условий проведения реакций.

По растворимости солей бария и серебра анионы делят на три группы (табл. 3).

Таблица 3. Классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реагент
I	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ , $(\text{BO}_2)^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{AsO}_4^{3-}$ , $\text{AsO}_3^{3-}$ , $\text{F}^-$ , $\text{SiO}_3^{2-}$	Раствор $\text{BaCl}_2$ в нейтральной или слабощелочной среде
II	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{IO}_3^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{S}^{2-}$	Раствор $\text{AgNO}_3$ в азотнокислой среде
III	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ и др.	Отсутствует

**К первой группе анионов** относят анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $(\text{BO}_2)^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ . Эти анионы образуют с катионами бария  $\text{Ba}^{2+}$  малорастворимые в воде соли, которые (за исключением  $\text{BaSO}_4$ ) растворимы в разбавленных минеральных кислотах. Поэтому групповым реагентом I группы анионов является  $\text{BaCl}_2$  в нейтральном или слабощелочном (pH = 7 – 9) растворе.

Анионы первой группы с катионами серебра также образуют нерастворимые соли, причем  $\text{SO}_4^{2-}$ -ион осаждается только из

концентрированных растворов. Полученные осадки растворимы в разбавленной азотной кислоте.

Для обнаружения анионов устойчивых кислот ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) используют реакции осаждения, анионы неустойчивых в водных растворах кислот ( $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) могут быть открыты реакцией разложения. Обнаружение анионов  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , проявляющих восстановительные свойства осуществляют действием окислителей –  $\text{KMnO}_4$  или  $\text{I}_2$ .

В водных растворах анионы первой группы бесцветны.

**Вторая группа** включает анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ . Групповым реагентом является водный азотнокислый раствор нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ . При этом образуются нерастворимые в разбавленной азотной кислоте соли:  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgIO}_3$  – белые творожистые осадки,  $\text{AgBr}$  – светло-желтый осадок,  $\text{AgI}$  – желтый осадок,  $\text{AgCN}$ ,  $\text{AgSCN}$  – осадки белого цвета, а также  $\text{Ag}_2\text{S}$  – осадок черного цвета.

$\text{AgCl}$  и  $\text{AgIO}_3$  растворимы в водном растворе аммиака с образованием комплексных солей,  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgSCN}$  – только в концентрированном растворе аммиака,  $\text{AgI}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$  нерастворимы даже в концентрированном растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Все анионы второй аналитической группы в водных растворах бесцветны, их бариевые соли растворимы в воде.

**К третьей аналитической группе анионов** относят нитрат-ион  $\text{NO}_3^-$ , нитрит-ион  $\text{NO}_2^-$ , ацетат-ион  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Для этих анионов характерно отсутствие группового реагента.

Для обнаружения ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$  применяют реакции окисления-восстановления. Для иона  $\text{NO}_2^-$  характерны те же реакции, что и для  $\text{NO}_3^-$  (с дифениламинол, сульфатом железа (II) и др.). В этих реакциях анион  $\text{NO}_2^-$  проявляет свойства окислителя.

Отличить нитрит-ион от нитрат-иона можно при помощи реакций: взаимодействия с иодидом калия  $\text{KI}$ , сульфаниловой кислотой, разбавленными кислотами. Открытие аниона  $\text{NO}_3^-$  в присутствии  $\text{NO}_2^-$  проводят только после полного удаления нитрит-ионов из анализируемого раствора.

Анионы III группы в водных растворах бесцветны. Соли бария и серебра этих анионов растворимы в воде.

Анализ анионов чаще проводят дробным методом. В этом случае анионы обнаруживаются в отдельных порциях испытуемого

раствора с помощью их характерных реакций, устраняя, там, где это необходимо, влияние мешающих ионов.

Учитывая ограниченное количество часов, отведенных в учебной программе для изучения свойств катионов и анионов, в предлагаемом пособии рассматриваются лишь некоторые из них.

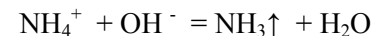
### 1. 3. Лабораторная работа 1. Изучение реакций обнаружения катионов

**Цель работы:** изучить реакции обнаружения катионов, условия их выполнения.

После проведения реакции записать в лабораторный журнал уравнение реакции, наблюдаемый аналитический эффект, а для микрокристаллоскопических реакций зарисовать форму образовавшихся кристаллов.

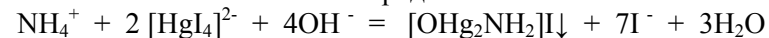
#### Катион $\text{NH}_4^+$

**1. Щелочи KOH и NaOH** разлагают соли аммония с выделением газообразного аммиака:



*Выполнение реакции:* к 3–4 каплям раствора соли аммония добавляют 2–3 капли концентрированного раствора щелочи. Пробирку слегка нагревают и к ее отверстию подносят влажную красную лакмусовую бумагу. Бумага синееет. Реакция специфична.

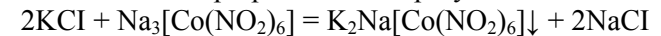
**2. Реактив Несслера** (смесь комплексной соли  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  и KOH) образует с катионом  $\text{NH}_4^+$  красно-бурый осадок, растворимый в избытке солей аммония и кислой среде:



*Выполнение реакции:* к капле разбавленного раствора соли аммония добавляют 1–2 капли реактива Несслера, при этом выпадает осадок. Проведению реакции мешают катионы тяжелых металлов, удаляемые действием избытка щелочи. Реакция очень чувствительна (0,25 мкг), поэтому ее используют для проверки следов аммония в реакционной смеси.

## Катион $K^+$

**1. Гексанитрокобальтат(III) натрия  $Na_3[Co(NO_2)_6]$**  с растворами солей калия при  $pH = 4 - 5$  образует желтый осадок:



Проведению реакции мешает ион  $NH_4^+$ , так как образует с реагентом желтый кристаллический осадок  $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$ .

*Выполнение реакции:* в три пробирки помещают по 2-3 капли раствора соли калия, прибавляют 1-2 капли свежеприготовленного раствора гексанитрокобальтата(III) натрия. Если осадок не образуется, содержимое пробирки нагревают на водяной бане. Проверяют растворимость осадка в  $HCl$ ,  $CH_3COOH$ ,  $NaOH$ .

**2. Микрорисалоскопическая реакция.** На предметное стекло помещают каплю раствора соли калия и осторожно нагревают до появления белой каемки по краю капли. С остатком смешивают каплю раствора  $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ , помещенную рядом. Под микроскопом (рис. 1) рассматривают, образовавшиеся черные или коричневые кубические кристаллы гексанитрокупрата(II) калия-свинца  $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ .

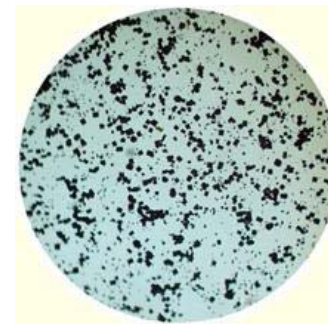


Рис.1. Кристаллы  $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$

Проведению реакции мешают ионы аммония  $NH_4^+$ .

**3. Гидротартрат натрия  $NaHC_4H_4O_6$**  (или винная кислота) с растворами солей калия образует белый кристаллический осадок гидротартрата калия  $KHC_4H_4O_6$ .

*Выполнение реакции:* к 4 каплям раствора соли калия добавляют столько же капель раствора гидротартрата натрия и для ускорения образования осадка протирают стеклянной палочкой по стенкам пробирки. Мешает ион  $\text{NH}_4^+$ , образующий аналогичный осадок. Ионы тяжелых металлов, как правило, образуют при избытке тартрат-ионов растворимые комплексные соединения.

### Катион $\text{Na}^+$

**Дигидроантимонат калия  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$**  образует с растворами солей натрия при  $\text{pH}=7$  белый кристаллический осадок дигидроантимоната натрия  $\text{NaH}_2\text{SbO}_4$ . Реакция малочувствительна.

Кислоты разлагают дигидроантимонат калия с образованием белого аморфного осадка метасурьмяной кислоты:



Антимонат натрия растворяется в растворах щелочей:



При выполнении реакции должны соблюдаться следующие условия: достаточно большая концентрация соли натрия, поэтому разбавленные растворы выпаривают; нейтральная реакция исследуемого раствора; ведение реакции при комнатной температуре, поскольку растворимость  $\text{NaH}_2\text{SbO}_4$  сильно возрастает с повышением температуры. Проведению реакции мешают ионы  $\text{Mg}^{2+}$ , образующие с реагентом белый кристаллический осадок  $\text{Mg}(\text{HSbO}_4)_2$ , и ионы  $\text{NH}_4^+$  в больших количествах вызывают выпадение белого аморфного осадка  $\text{HSbO}_3$ .

*Выполнение реакции:* к 5- 6 капель раствора соли натрия, прибавляют такой же объем реагента и для ускорения образования осадка протирают стеклянной палочкой по стенкам пробирки. Проверяют отношение осадка к действию  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$  и к повышению температуры.

### Катион $\text{Ca}^{2+}$

**1. Оксалат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$**  образует с катионом  $\text{Ca}^{2+}$  белый кристаллический осадок оксалата кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$ .

Проведению реакции мешает присутствие ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ , дающих с оксалатом аммония аналогичные осадки.

*Выполнение реакции:* к 1-2 каплям раствора соли кальция добавляют 2-3 капли раствора оксалата аммония. Образуется белый осадок. Проверяют растворимость осадка в  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

**2. Микрориссталлоскопическая реакция.** К капле соли кальция на предметном стекле прибавляют каплю 2 н. раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и выпаривают до появления каймы по краю капли. Под микроскопом наблюдают образование игольчатых кристаллов гипса (рис. 2):

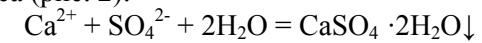
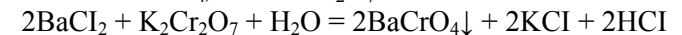


Рис. 2. Кристаллы гипса под микроскопом

### Катион $\text{Ba}^{2+}$

**Дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$**  образует с катионом  $\text{Ba}^{2+}$  желтый кристаллический осадок  $\text{BaCrO}_4$ . Это обусловлено меньшей растворимостью  $\text{BaCrO}_4$ , чем  $\text{BaCr}_2\text{O}_7$ :



Полное осаждение  $\text{Ba}^{2+}$  происходит при  $\text{pH}=5$ , поэтому в реакционную смесь прибавляют избыток ацетата натрия, создавая тем самым ацетатную буферную смесь.  $\text{BaCrO}_4$  нерастворим в уксусной кислоте, но растворим в сильных кислотах:

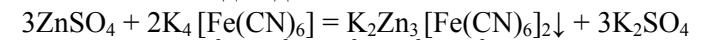


Ионы  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  с  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  осадков не образуют и не мешают обнаружению  $\text{Ba}^{2+}$ . Поэтому реакция применяется также и для отделения его от катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ .

*Выполнение реакции:* к 1-2 каплям раствора соли бария прибавляют 2-3 капли раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и 2-3 капли раствора ацетата натрия. Выпадает желтый кристаллический осадок.

### Катион $\text{Zn}^{2+}$

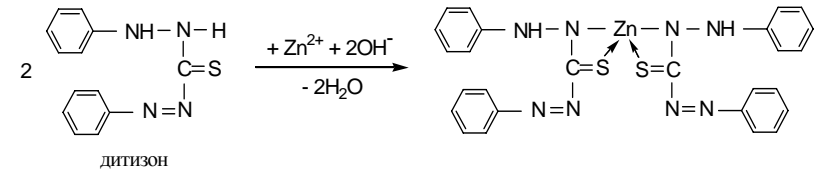
**1. Гексацианоферрат(II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$**  образует с катионом  $\text{Zn}^{2+}$  белый осадок двойной соли:



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

*Выполнение реакции:* к 2-3 каплям раствора соли цинка добавляют равный объём раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

**2. Раствор дитизона** в хлороформе или в четыреххлористом углероде образует с катионом цинка внутриклеточную соль:



Мешают ионы  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ .

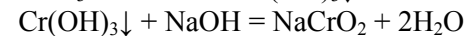
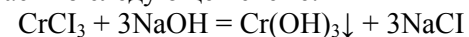
*Выполнение реакции:* к 2-3 каплям раствора соли цинка добавляют 1 мл ацетатной буферной смеси и 1-2 мл 10%-ного раствора дитизона. Раствор приобретает розовую или красную окраску. В отличие от аналогичных дитизонатов других элементов дитизонат цинка окрашивает в щелочной среде не только органический, но и водный слой.

### Катион $\text{Cr}^{3+}$

Растворы солей хрома (III) имеют фиолетовую и зеленую окраску, что зависит от наличия в этих растворах комплексных ионов различного состава:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  - фиолетовый;  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$  - светло-зеленый;  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$  - темно-зеленый.

### Реакция окисления $\text{Cr}^{3+}$ пероксидом водорода.

Окисление катионов  $\text{Cr}^{3+}$  в щелочной среде пероксидом водорода протекает по следующей схеме:

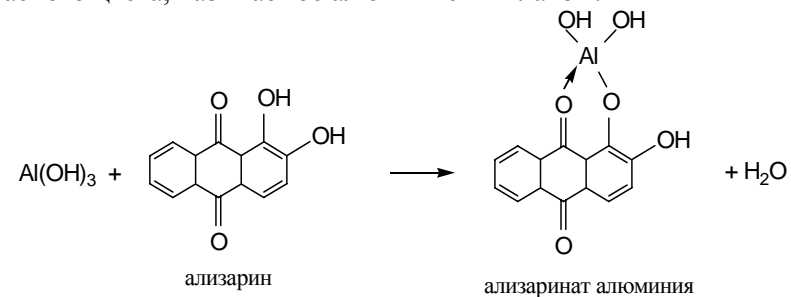


Образуется желтый раствор хромата натрия  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ .

*Выполнение реакции:* к 2-3 каплям раствора соли  $\text{Cr}(\text{III})$  добавляют 4-5 капель 2 н. раствора  $\text{NaOH}$ , 2-3 капли 3%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и нагревают до перехода окраски из зеленой в желтую. К части раствора после его охлаждения добавляют раствор  $\text{HNO}_3$  до появления оранжевой окраски. Затем приливают 6-8 капель смеси эфира с изоамиловым спиртом и 2-3 капли раствора пероксида водорода. Смесь перемешивают. Появление интенсивно-синей окраски органического слоя указывает на образование надхромовой кислоты  $\text{H}_2\text{CrO}_6$ .

### Катион $\text{Al}^{3+}$

1. Ализарин (1,2-диоксиантрахинон  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2\text{OH}$ ) образует в аммиачной среде с  $\text{Al}(\text{OH})_3$  труднорастворимое соединение ярко-красного цвета, называемое алюминиевым лаком:



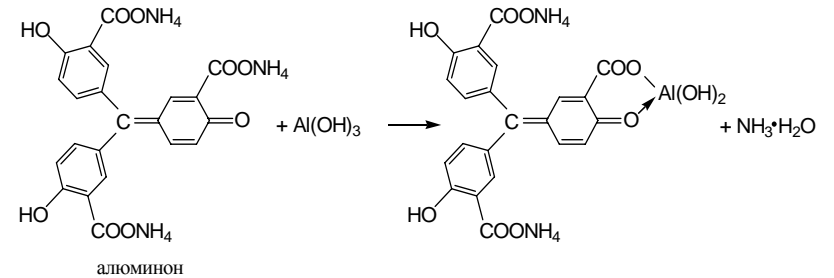
Реакцию выполняют капельным методом.

*Выполнение реакции:* каплю раствора соли алюминия на фильтровальной бумаге обрабатывают парами аммиака и добавляют 1-2 капли 0,2%-ного спиртового раствора ализарина. Полученное фиолетовое пятно обрабатывают уксусной кислотой до исчезновения фиолетовой окраски. Образуется розовое кольцо



алюминиевого лака. Проведению реакции мешают катионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ .

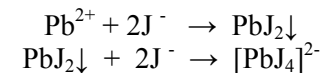
**2. Аллюминон (аммонийная соль ауринтрикарбоновой кислоты  $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{O}_9(\text{NH}_4)_3$ )** образует с катионом  $\text{Al}^{3+}$  внутрикомплексную соль красного цвета:



*Выполнение реакции:* к 2 каплям раствора соли алюминия добавляют 1-2 капли 0,01%-ного раствора аллюминона и нагревают на водяной бане. Затем добавляют раствор аммиака до запаха и 2-3 капли раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Образуются красные хлопья алюминиевого лака. Мешают катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ .

### Катион $\text{Pb}^{2+}$

**Иодид калия КJ (характерная реакция)** образует с катионами свинца желтый осадок иодида свинца (II), растворимый в избытке реактива с образованием тетраиодоплюмбат(II)-ионов  $[\text{PbJ}_4]^{2-}$ :



Осадок иодида свинца растворяется при нагревании в воде, в растворе уксусной кислоты. При охлаждении раствора из него снова выпадают красивые золотисто-желтые кристаллы иодида свинца. Эта реакция катионов  $\text{Pb}^{2+}$  позволяет открыть их в присутствии катионов всех аналитических групп.

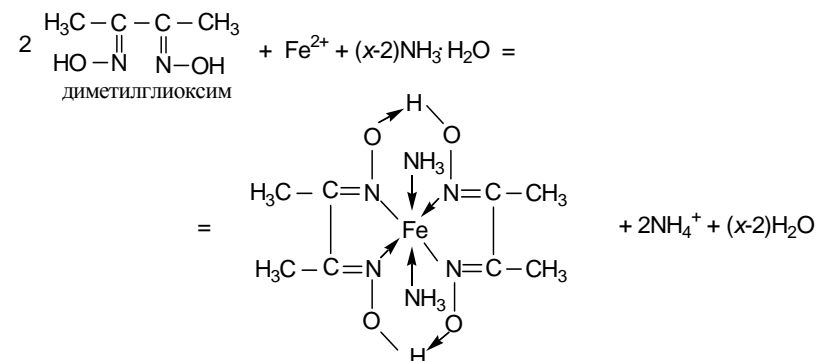
*Выполнение реакции:* к 2 каплям раствора нитрата свинца добавляют 2 капли раствора иодида калия. К образовавшемуся осадку прибавляют несколько капель воды и 2 н. раствора уксусной кислоты до  $\text{pH} = 3 - 5$ . Нагревают на водяной бане до

полного растворения осадка. При медленном охлаждении пробирки (ее погружают в холодную воду или оставляют остывать на воздухе) выпадают красивые блестящие золотисто-желтые кристаллы иодида свинца – «золотой дождь».

### Катион $\text{Fe}^{2+}$

Растворы солей железа (II) окрашены в бледно-зеленый цвет. Разбавленные растворы бесцветны.

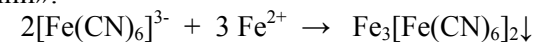
**1. Диметилглиоксим (Реактив Чугаева)** образует с катионом  $\text{Fe}^{2+}$  внутрикомплексную соль карминово-красного цвета:



Комплексное соединение Fe(II) с диметилглиоксимом хорошо растворимо в воде. Предел обнаружения железа – 8 мкг. Обнаружению катионов  $\text{Fe}^{2+}$  мешают катионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ .

*Выполнение реакции:* на предметное стекло помещают каплю анализируемого раствора, добавляют каплю реактива Чугаева и по каплям раствор гидроксида аммония до щелочной среды. В присутствии катиона  $\text{Fe}^{2+}$  раствор окрашивается в карминово-красный цвет.

**2. Гексацианоферрат(III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (красная кровяная соль)** образует с катионом железа  $\text{Fe}^{2+}$  синий осадок «турнбулевой сини»:



Осадок не растворяется в кислотах, но разлагается щелочами с выделением гидроксидов железа (II, III). Катионы  $\text{Fe}^{3+}$  и другие

катионы не мешают проведению реакции. Реакция очень чувствительна: предел обнаружения 0,05 мкг. **Реакция специфична.**

*Выполнение реакции:* к 2-3 каплям раствора сульфата железа (II) добавляют 2 капли гексацианоферрата(III) калия. Образуется синий осадок.

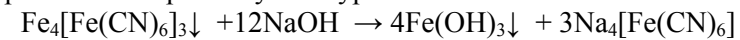
### Катион Fe<sup>3+</sup>

Растворы солей железа (III) имеют желтую или красно-бурую окраску за счет присутствия аква- и гидроксокомплексов: [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>OH]<sup>2+</sup> и др.

**1. Гексацианоферрат(II) калия K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (желтая кровяная соль)** образует с катионом железа Fe<sup>3+</sup> темно-синий осадок «берлинской лазури»:



Осадок растворяется в избытке реагента и в сильных кислотах. Щелочи разлагают берлинскую лазурь:



Избыток K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] нежелателен, так как может вызвать образование растворимой формы берлинской лазури. **Эта реакция специфична.**

*Выполнение реакции:* к 2-3 каплям раствора сульфата железа(III) добавляют 3-4 капли дистиллированной воды, 1-2 капли соляной кислоты и 2 капли гексацианоферрата (II) калия. Образуется темно-синий осадок.

**2. Тиоцианат (роданид) аммония NH<sub>4</sub>SCN (KSCN)** образует с катионом Fe<sup>3+</sup> роданид железа кроваво-красного цвета:



Для полного протекания реакции необходимо использовать концентрированные растворы NH<sub>4</sub>SCN или KSCN. Мешают фосфаты, арсенаты, оксалаты, цитраты, тартраты, фториды, образующие с Fe<sup>3+</sup> устойчивые комплексные соединения.

*Выполнение реакции:* в пробирку прикапывают 2-3 капли раствора сульфата железа (III) и прибавляют 2 капли раствора роданида калия. Появляется кроваво-красное окрашивание раствора. Добавляют несколько капель изоамилового спирта или

эфира и встряхивают. Органический слой окрашивается в красный цвет.

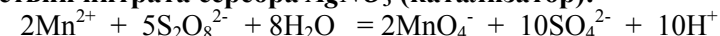
### Катион $Mn^{2+}$

Растворы солей марганца (II) окрашены в бледно-розовый цвет. Разбавленные растворы бесцветны. Большое значение для обнаружения катиона  $Mn^{2+}$  имеют реакции окисления его до марганцевой кислоты  $HMnO_4$ , имеющей характерный малиновый цвет.

#### **Окисление $Mn^{2+}$ в анион $MnO_4^-$ (реакция специфична).**

В качестве окислителей можно использовать оксид свинца (IV)  $PbO_2$ , персульфат аммония  $(NH_4)_2S_2O_8$ , висмутат натрия  $NaBiO_3$  и другие окислители с  $E^0 > E^0 MnO_4^-/Mn^{2+}$  (1,51 В).

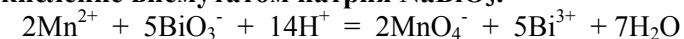
**а) Окисление персульфатом аммония  $(NH_4)_2S_2O_8$  в присутствии нитрата серебра  $AgNO_3$  (катализатор):**



Мешают восстановители, в том числе хлорид-ион и большие количества катиона  $Mn^{2+}$ .

*Выполнение реакции:* в пробирку на кончике шпателя вносят персульфат аммония, добавляют 8 капель 2н. раствора азотной кислоты, 2 капли раствора нитрата серебра и нагревают. В нагретую смесь вносят на палочке разбавленный раствор сульфата марганца (II) и перемешивают. Если окраска слабая, то можно еще добавить раствор соли  $Mn^{2+}$ . Если же наоборот, выпадет бурый осадок  $MnO(OH)_2$ , это свидетельствует о слишком большой концентрации катионов  $Mn^{2+}$ . Опыт повторяют, разбавив соль марганца (II) водой (1 капля раствора и 4 капли воды), и нагревают. Раствор окрашивается в малиновый цвет.

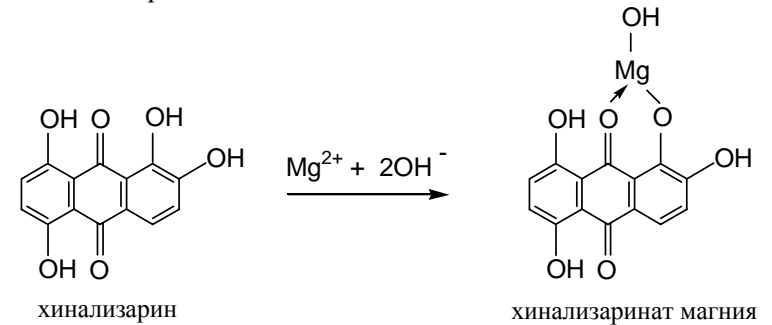
#### **б) Окисление висмутатом натрия $NaBiO_3$ :**



*Выполнение реакции:* к 1-2 каплям раствора нитрата или сульфата марганца (II) добавляют 3-4 капли раствора азотной кислоты, 6-8 капель воды и небольшое количество порошка  $NaBiO_3$ . Перемешивают и центрифугируют. Центрифугат окрашивается в малиновый цвет.

## Катион $Mg^{2+}$

**1. Хинализарин** в щелочной среде с ионами магния образует осадок хинализарината магния василькового цвета:



Образующийся в щелочной среде осадок  $Mg(OH)_2$  адсорбирует на своей поверхности органический краситель – хинализарин, причем васильковая окраска, образовавшегося соединения, отличается от красно-фиолетовой окраски красителя в щелочной среде. Реакция является избирательной, чувствительность – 0,25 мкг.

*Выполнение реакции:* реакцию выполняют в двух пробирках, одна из которых служит для сравнения цветов исходного и образующегося соединения. В каждую пробирку вносят по 10 капель 2 н. раствора KOH и 2-3 капли раствора хинализарина, растворы перемешивают. Затем к содержимому одной из пробирок добавляют 2-3 капли соли магния. После перемешивания содержимое пробирки сравнивают с цветом раствора пробирки, служащей для сравнения. Раствор в пробирке, содержащий ионы магния, должен быть с осадком, окрашенным в васильковый цвет.

**2. Гидрофосфат натрия  $Na_2HPO_4$**  образует с катионом  $Mg^{2+}$  в присутствии гидроксида аммония  $NH_4OH$  и хлорида аммония  $NH_4Cl$  белый кристаллический осадок двойной соли – фосфата магния-аммония  $MgNH_4PO_4$ :



Хлорид аммония добавляют, чтобы не выпал аморфный осадок гидроксида магния  $Mg(OH)_2$ .

*Выполнение реакции:* к 2-3 каплям раствора соли магния добавляют 1-2 капли раствора хлорида аммония и 3-5 капель гидрофосфата натрия. Перемешивают стеклянной палочкой и добавляют концентрированный раствор аммиака до pH=9. Наблюдают образование белого осадка.

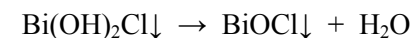
### Катион Bi<sup>3+</sup>

#### 1. Гидролиз – одна из характерных реакций на катион Bi<sup>3+</sup>.

При добавлении воды к раствору хлорида висмута BiCl<sub>3</sub> выпадает белый осадок основной соли хлорида висмута:



Образовавшаяся основная соль неустойчива, выделяет молекулу воды, образуя новую основную соль – хлористый висмутит:



Реакцию гидролиза лучше проводить с хлоридом висмута(III), так как хлористый висмутит BiOCl менее растворим, чем нитрат висмута BiONO<sub>3</sub>. Если используется нитрат висмута Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, то необходимо к раствору добавить 2-3 капли хлорида аммония NH<sub>4</sub>Cl.

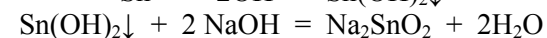
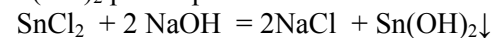
*Выполнение реакции:* к 5-6 каплям раствора хлорида висмута(III) прибавляют 20 капель дистиллированной воды. Наблюдают образование белого осадка.

Соли сурьмы мешают проведению реакции, т.к. также подвергаются гидролизу.

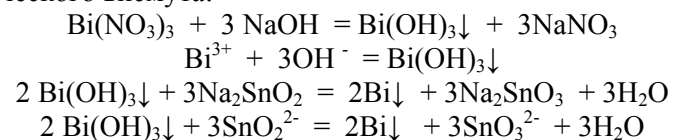
#### 2. Восстановление катионов Bi<sup>3+</sup> до металлического висмута.

Для проведения реакции берется свежеприготовленный раствор хлорида олова (II) SnCl<sub>2</sub>. Не следует брать большого избытка щелочи. Проведению реакции мешают катионы Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>.

*Выполнение реакции:* к 3 каплям раствора хлорида олова SnCl<sub>2</sub> добавляют избыток щелочи NaOH, чтобы первоначально выпавший осадок Sn(OH)<sub>2</sub> растворился:



К полученному щелочному раствору добавляют 2 капли раствора соли висмута (III). Выпадет черный осадок металлического висмута:



### Катион $\text{Co}^{2+}$

Разбавленные растворы солей кобальта розового цвета. Эта окраска принадлежит комплексным ионам  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Выпаривание растворов или действие дегидратирующих веществ, например, спирта, концентрированной хлороводородной кислоты вызывает переход розовой окраски раствора в синюю вследствие происходящей дегидратации комплексных ионов и замены молекул воды в них другими лигандами.

**Тиоцианат аммония (или калия)  $\text{NH}_4\text{SCN}$  ( $\text{KSCN}$ )** в уксуснокислом растворе при  $\text{pH} = 4-5$  с ионами  $\text{Co}^{2+}$  образует комплексную соль:



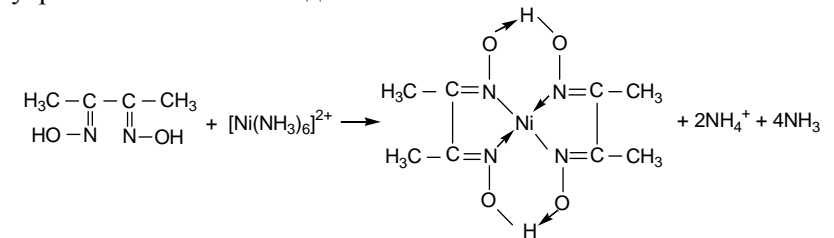
Тетратиоцианокобальтат (II) аммония  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$  имеет красивую сине-голубую окраску. Ион  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$  неустойчив и легко распадается в водных растворах. Поэтому для проведения реакции необходим либо большой избыток тиоцианат-ионов, либо присутствие органических растворителей (изоамиловый спирт, ацетон), подавляющих диссоциацию комплекса. Мешают ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , которые маскируют добавлением  $\text{NH}_4\text{F}$  (KF).

*Выполнение реакции:* к 2-3 каплям раствора соли  $\text{Co}^{2+}$  добавляют твердый тиоцианат аммония (калия), твердый фторид аммония, 5-7 капель изоамилового спирта и встряхивают. Слой изоамилового спирта окрашивается в синий цвет.

### Катион $\text{Ni}^{2+}$

Водные растворы, содержащие ионы никеля (II), окрашены в зеленый цвет вследствие образования комплексных ионов  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

**Диметилглиоксим (реактив Чугаева)** образует с ионами  $\text{Ni}^{2+}$  в аммиачной среде (pH=8-9) ярко-красный кристаллический осадок внутрикомплексной соли диметилглиоксимата никеля:



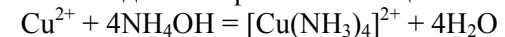
Если в растворе присутствуют ионы, которые мешают проведению реакции – ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , их связывают в нерастворимые фосфаты. Реакция очень чувствительна – 0,16 мкг.

*Выполнение реакции:* к 1-2 каплям раствора соли  $\text{Ni(II)}$  добавляют равный объем раствора диметилглиоксима и 1-2 капли 2 н. раствора  $\text{NH}_3$ . Выпадает красный осадок.

### Катион $\text{Cu}^{2+}$

Растворы солей меди (II) окрашены в голубой или зеленый цвет.

**Водный раствор аммиака** при взаимодействии с ионами меди (II) сначала осаждает основные соли переменного состава зеленого цвета, легко растворимые в избытке реагента. При этом образуется аммиачный комплекс меди сине-фиолетового цвета:

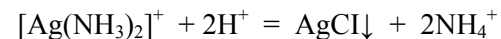


*Выполнение реакции:* в пробирку к 2-3 каплям соли меди (II) добавляют большой избыток раствора аммиака до pH>9. Появление сине-фиолетовой окраски указывает на присутствие катионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

### Катион $\text{Ag}^+$

**1. Раствор хлороводородной кислоты** осаждает катионы серебра в виде белого творожистого осадка  $\text{AgCl}$ . Осадок чернеет на свету, растворим в водном растворе аммиака вследствие образования комплексной соли хлорида диаминсеребра  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ . При действии азотной кислоты на хлорид диаминсеребра выпадает осадок  $\text{AgCl}$ :





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

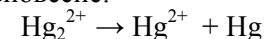
*Выполнение реакции:* к 3-4 каплям раствора  $\text{AgNO}_3$  добавляют столько же 2 М  $\text{HCl}$ . Проверяют растворимость полученного осадка  $\text{AgCl}$  в  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  и в растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$ . К образовавшемуся раствору комплексной соли хлорида диамминсеребра добавляют  $\text{HNO}_3$  до  $\text{pH} = 1-2$ . Выпадает белый осадок.

**2. Бромид и иодид калия  $\text{KBr}$  и  $\text{KI}$**  образуют с катионом  $\text{Ag}^+$  бледно-желтый осадок бромида серебра  $\text{AgBr}$  и желтый осадок иодида серебра  $\text{AgI}$ . Напишите уравнения соответствующих реакций.

### Катионы $\text{Hg}_2^{2+}$ и $\text{Hg}^{2+}$

Для ртути более устойчивым ионом является  $\text{Hg}^{2+}$ .

Ион  $\text{Hg}_2^{2+}$  можно рассматривать как комплексное соединение, в котором  $\text{Hg}^{2+}$  является комплексообразователем, а  $\text{Hg}$  – лигандом. При образовании иона  $\text{Hg}_2^{2+}$  валентные электроны  $\text{Hg}$  переходят с  $6s$ -орбитали на вакантную  $6s$ -орбиталь иона  $\text{Hg}^{2+}$ . Образуется ион  $-\text{Hg}-\text{Hg}-$ , в котором ртуть двухвалентна, но одна единица валентности затрачивается на соединение с другим атомом ртути. Ион  $\text{Hg}_2^{2+}$  легко диспропорционирует. В водных растворах солей ртути (I) существует равновесие:



Стандартный потенциал  $E^0(\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}) = -1,31\text{В}$  довольно низок, что определяет легкую окисляемость ионов  $\text{Hg}_2^{2+}$  до  $\text{Hg}^{2+}$ .

Соли ртути (I) и ртути (II) в значительной степени подвержены гидролизу.

Гидратированные ионы  $\text{Hg}_2^{2+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$  сами по себе не придают характерной окраски растворам. Тем не менее, большинство соединений ртути интенсивно окрашено.

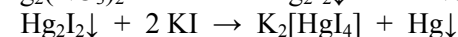
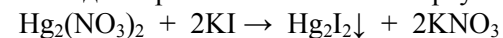
### Катион $\text{Hg}_2^{2+}$

**1. Соляная кислота и растворимые хлориды** осаждают катионы  $\text{Hg}_2^{2+}$  в виде белого аморфного осадка  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Осадок чернеет на свету вследствие разложения с выделением металлической ртути. Осадок  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  нерастворим в кислотах и

щелочах. При действии раствора аммиака образуется осадок хлорида димеркураммония  $[\text{Hg}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ . Это соединение неустойчиво и разлагается на малорастворимый меркураммоний  $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$  и металлическую ртуть, которая придает осадку черный цвет. Это позволяет отделить катион  $\text{Hg}_2^{2+}$  от катиона  $\text{Ag}^+$ .

*Выполнение реакции:* к 3-4 каплям раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  добавляют 2-3 капли 2 н.  $\text{HCl}$  до появления белого осадка каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , затем по каплям добавляют раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  до появления черного осадка. Напишите уравнения протекающих реакций.

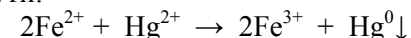
**2. Иодид калия KI** с катионами  $\text{Hg}_2^{2+}$  образует зеленый осадок иодида ртути (I), растворимый в избытке реактива с образованием бесцветного комплексного тетраиодомеркурат(II)-иона  $[\text{HgI}_4]^{2-}$  и черного осадка тонкодисперсной металлической ртути:



*Выполнение реакции:* к 3-4 каплям раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  добавляют одну каплю раствора KI. К полученному осадку  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  прибавляют избыток (5-10 капель) раствора KI. На дне пробирки под бесцветным раствором остается черный осадок металлической ртути.

### Катион $\text{Hg}^{2+}$

**1. Сульфат железа (II)  $\text{FeSO}_4$**  восстанавливает ионы  $\text{Hg}^{2+}$  до металлической ртути:



Обнаружению ртути с помощью этой реакции мешают ионы  $\text{Ag}^+$ .

*Выполнение реакции:* к 3-4 каплям раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  добавляют 2-3 кристаллика  $\text{FeSO}_4$  и нагревают пробирку на водяной бане 1-2 минуты.

**2. Металлическая медь** восстанавливает ионы  $\text{Hg}^{2+}$  до металлической ртути, образующей с медью амальгаму меди.

*Выполнение реакции:* На свежеччищенную (промытую раствором аммиака и затем дистиллированной водой или протертую наждачной бумагой) медную пластинку наносят каплю раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Через 2-3 минуты после нанесения раствора на пластинке образуется черно-серое пятно металлической ртути.

Чтобы пятно металлической ртути стало блестящим его надо потереть мягкой тканью или сухой фильтровальной бумагой.

Проведению реакции мешают ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

**3. Иодид калия KI** с катионами  $\text{Hg}^{2+}$  при pH=4-6 образует ярко-красный осадок иодида ртути (II), растворимый в избытке реактива с образованием бесцветного комплексного тетраиодомеркурат(II)-иона  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ . Обнаружению ионов ртути (II) с помощью данной реакции мешают ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ , образующие окрашенные осадки иодидов. А также ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{SbO}_3^-$ , которые реагируют с иодид-ионами с выделением свободного иода. Образовавшийся иод окрашивает раствор в желтый цвет.

*Выполнение реакции:* к 1-2 каплям раствора соли ртути (II) добавляют раствор иодида калия по каплям до образования осадка  $\text{HgI}_2$  и избыток до растворения осадка и образования  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ . К полученному раствору добавляют 1-2 капли раствора хлорида аммония и 1-2 капли 30%-ного раствора гидроксида калия. Образуется красно-бурый осадок.

#### I. 4. Лабораторная работа 2. Реакции обнаружения анионов

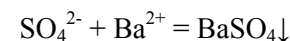
**Цель работы:** изучить реакции обнаружения анионов и условия их выполнения.

Реакции обнаружения анионов могут быть выполнены пробирочным или капельным методом.

##### Сульфат-ион

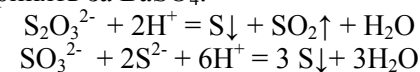
**$\text{SO}_4^{2-}$ -ион** является анионом серной кислоты.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  представляет собой сильную кислоту. Ее соли – сульфаты – хорошо растворимы в воде, кроме солей  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ .

**1. Хлорид бария** с сульфат-ионом образует белый кристаллический осадок  $\text{BaSO}_4$ , практически нерастворимый в кислотах:



Это наиболее характерная реакция для открытия сульфат-иона. Мешают обнаружению анионы  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и смесь  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ . При подкислении раствора, содержащего  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и смесь  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ ,

выделяется белый осадок серы, нерастворимый в кислотах, который можно принять за BaSO<sub>4</sub>:

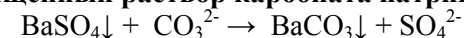


Отличить BaSO<sub>4</sub> от серы можно, используя способность сульфата бария к образованию с KMnO<sub>4</sub> смешанных кристаллов розового цвета за счет соосаждения.

*Выполнение реакции:* к 2-3 каплям раствора, содержащего сульфат-ионы, подкисленного несколькими каплями 2 М HCl, добавляют 5 капель 0,01 н. раствора KMnO<sub>4</sub> и 1-2 капли раствора BaCl<sub>2</sub>. Затем избыток KMnO<sub>4</sub> восстанавливают раствором пероксида водорода. При этом раствор обесцвечивается, а осадок окрашивается в розовый цвет, что служит доказательством образования осадка BaSO<sub>4</sub>.

## 2. Открытие сульфат-ионов в нерастворимых сульфатах.

**Реактив – насыщенный раствор карбоната натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:**



*Выполнение реакции:* нерастворимый сульфат нагревают с насыщенным раствором карбоната натрия. Для полноты протекания реакции обработку раствором карбоната натрия повторяют 2-3 раза, сливая с осадка раствор, содержащий сульфат-ион. Полученный раствор подкисляют и делают в нем испытание на присутствие сульфат-иона.

## Сульфит-ион

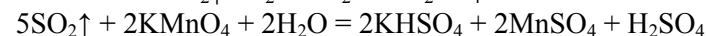
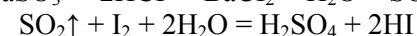
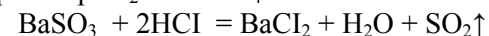
**SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-ион** является анионом сернистой кислоты H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Сернистая кислота – двухосновная кислота, образующая кислые и средние соли.

Из солей сернистой кислоты в воде растворимы лишь соли щелочных металлов и аммония. Большинство сульфитов нерастворимо в воде, но растворяются в кислотах, например, в HCl. При вытеснении из солей сернистая кислота разлагается на SO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Сернистая кислота относится к кислотам средней силы.

В большинстве реакций SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-ион является восстановителем и в водных растворах постепенно окисляется до SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

**1. Минеральные кислоты** разлагают как растворимые в воде, так и нерастворимые сульфиты с выделением SO<sub>2</sub>, который имеет

запах горячей серы, является восстановителем, поэтому обесцвечивает растворы  $I_2$  и  $KMnO_4$ :



Проведению реакции мешают  $S_2O_3^{2-}$  и  $S^{2-}$  ионы. При подкислении раствора, содержащего ион  $S_2O_3^{2-}$ , также выделяется  $SO_2$ . А при подкислении раствора, содержащего  $S^{2-}$  - ионы, образуется  $H_2S$ , который обесцвечивает растворы  $I_2$  и  $KMnO_4$ . Таким образом, в присутствии  $S_2O_3^{2-}$  и  $S^{2-}$  обнаружение  $SO_3^{2-}$  этой реакцией невозможно.

*Выполнение реакции:* к 2-3 каплям раствора, содержащего сульфит-ионы, прибавляют 2-3 капли 2 н.  $H_2SO_4$  и 1-2 капли разбавленного раствора  $KMnO_4$ . После нагревания раствор  $KMnO_4$  обесцвечивается. Вместо  $KMnO_4$  можно использовать раствор  $I_2$ , к которому добавлено несколько капель крахмала. Наблюдается исчезновение синей окраски.

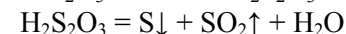
2. **Хлорид бария** с сульфит-ионом образует белый осадок  $BaSO_3$ , растворимый в кислотах.

*Выполнение реакции:* к 2-3 каплям раствора, содержащего сульфит-ионы, добавляют 2-3 капли раствора хлорида бария. Образуется белый осадок.

### Тиосульфат-ион

Тиосерная кислота  $H_2S_2O_3$  в водном растворе неустойчива и разлагается с выделением  $SO_2$  и  $S$ . Из тиосульфатов хорошо растворимы в воде соли щелочных металлов, а также соли  $Co(II)$ ,  $Sr(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Mn(II)$ ,  $Fe(II)$ . Остальные тиосульфаты малорастворимы.

1. **Кислоты** разлагают тиосульфаты с выделением тиосерной кислоты, которая распадается на  $SO_2$  и  $S$ :

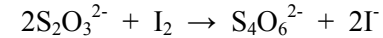


В растворе появляется белая муть серы. Этой реакцией можно обнаружить  $S_2O_3^{2-}$  в присутствии всех анионов. Не должны одновременно присутствовать  $SO_3^{2-}$  и  $S^{2-}$  ионы, так как при подкислении идет реакция:



*Выполнение реакции:* к 2-3 каплям раствора, содержащего тиосульфат-ионы, прикапывают 2-3 капли 2 н. HCl. Раствор мутнеет вследствие выделения серы.

**2. Раствор иода** в кислой, нейтральной и слабощелочной (pH<8) средах окисляет тиосульфат-ион  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  до тетраионат-иона  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ :



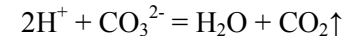
Обнаружению  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  мешают  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ .

*Выполнение реакции:* к 2-3 каплям раствора  $\text{I}_2$  прибавляют каплю раствора крахмала, 3-5 капель раствора, содержащего тиосульфат-ионы. Синий раствор обесцвечивается.

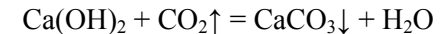
### Карбонат-ион

$\text{CO}_3^{2-}$  - ион является анионом угольной кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , которая неизвестна в свободном состоянии. При получении из солей она разлагается на  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{H}_2\text{CO}_3$  очень слабая кислота. Из средних солей растворимы в воде только соли  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Остальные катионы образуют нерастворимые в воде средние и основные карбонаты, а  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  - в виде гидроксидов.

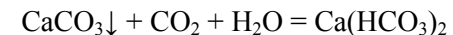
**Кислоты**, в том числе и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , разлагают карбонаты с выделением  $\text{CO}_2$ :



Углекислый газ можно обнаружить по помутнению известковой или баритовой воды, т.е. насыщенных растворов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ :



При пропускании больших количеств  $\text{CO}_2$  осадок может раствориться:



Обнаружению  $\text{CO}_3^{2-}$  мешает присутствие  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  - ионов, так как  $\text{SO}_2$ , выделяющийся при подкислении раствора, образует осадки  $\text{CaSO}_3$  и  $\text{BaSO}_3$  с известковой и баритовой водой. Мешающее действие этих ионов устраняют прибавлением окислителей  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  перед добавлением кислоты.

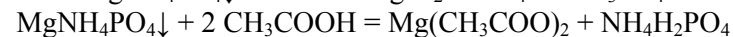
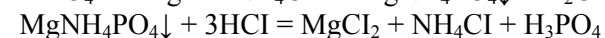
*Выполнение реакции:* в пробирку с газоотводной трубкой вносят 5-6 капель раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 5-6 капель 2 н. раствора HCl.

Опускают конец газоотводной трубки в пробирку с небольшим количеством известковой воды. Наблюдается помутнение раствора.

### Фосфат-ион

$\text{PO}_4^{3-}$  - ион является анионом ортофосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Из солей ортофосфорной кислоты в воде растворимы соли щелочных металлов и катиона аммония, а также дигидрофосфаты щелочно-земельных металлов. Остальные соли нерастворимы в воде, но растворяются в минеральных кислотах, а многие также в уксусной кислоте (нерастворимы  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{AlPO}_4$ ).

Для открытия фосфат-ионов используют **магнезиальную смесь** (смесь  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). С фосфат-ионами она образует белый кристаллический осадок  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , растворимый в  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , но нерастворимый в водном аммиаке:



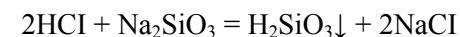
*Выполнение реакции:* к 2-3 каплям раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  добавляют 4-5 капель раствора магнезиальной смеси и перемешивают. Образуется осадок.

### Силикат-ион

Свободная кремниевая кислота почти нерастворима в воде, но очень легко образует коллоидные растворы. Основной формой существования кислоты в растворе является  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ .

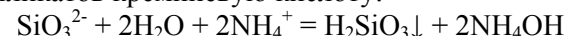
Растворимы в воде только силикаты щелочных металлов. Нерастворимые силикаты переводят в раствор обработкой кислотами или сплавлением с карбонатом натрия.

**1. Разбавленные кислоты** образуют с концентрированными растворами силикатов белый студенистый осадок кремниевой кислоты:



Если осадок на воздухе не образуется, то раствор необходимо нагреть.

**2. Соли аммония** при действии на анион  $\text{SiO}_3^{2-}$  выделяют из растворов силикатов кремниевую кислоту:

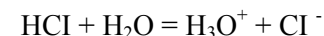


Этой реакцией можно обнаружить силикат-ион в присутствии всех анионов.

*Выполнение реакции:* к 4-5 каплям силиката натрия прикапывают 3 капли раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и нагревают на водяной бане. При этом образуется студенистый осадок кремниевой кислоты.

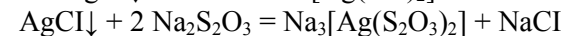
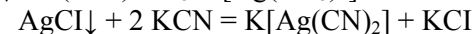
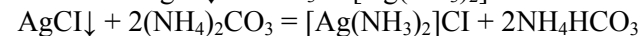
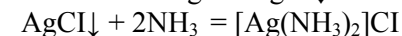
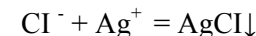
### Хлорид-ион

В водных растворах хлороводородная кислота полностью диссоциирует с образованием хлорид-иона и гидратированного протона:

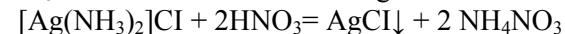


Большинство хлоридов хорошо растворимо в воде. Малорастворимы  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , основные хлориды сурьмы, висмута и олова.

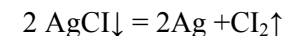
**Нитрат серебра** с хлорид-ионом образует белый творожистый осадок  $\text{AgCl}$ , нерастворимый в  $\text{HNO}_3$ , но легко растворимый в концентрированном растворе аммиака,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с образованием комплексных солей.



При подкислении раствора, содержащего  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ , раствором  $\text{HNO}_3$  снова выпадает осадок  $\text{AgCl}$ :



Осадок  $\text{AgCl}$  темнеет на свету в результате образования серебра:



Протеканию реакции мешают  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ .  $\text{AgCl}$  в отличие от  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$  и  $\text{AgSCN}$ , растворим в  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

*Выполнение реакции:* в пробирку к 2-3 каплям раствора хлорида натрия добавляют 1-2 капли раствора нитрата серебра. Выпавший осадок отделяют центрифугированием. К осадку добавляют



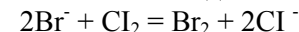
водный раствор аммиака до полного растворения. В полученном растворе открывают  $\text{Cl}^-$  - ион действием 3-5 капель 2 н. раствора  $\text{HNO}_3$ .

### Бромид-ион

Бромид-ион является анионом сильной бромоводородной кислоты  $\text{HBr}$ . Из бромидов нерастворимы в воде  $\text{AgBr}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  и  $\text{PbBr}_2$ . По своим свойствам соли бромоводородной кислоты близки к солям хлороводородной кислоты. Отличие – меньшая устойчивость к действию окислителей.

**1. Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$**  образует с анионом  $\text{Br}^-$  бледно-желтый осадок бромида серебра  $\text{AgBr}$ , нерастворимый в азотной кислоте и плохо растворимый в аммиаке.

**2. Хлорная вода** окисляет ионы  $\text{Br}^-$  до свободного брома  $\text{Br}_2$ :



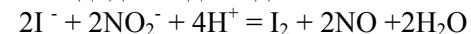
*Выполнение реакции:* к 1-2 каплям раствора  $\text{NaBr}$  добавляют 2-3 капли 2 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1-2 капли хлорной воды. Раствор буреет вследствие выделения свободного брома. Добавляют несколько капель  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  или  $\text{C}_6\text{H}_6$  и встряхивают. Слой органического растворителя окрашивается в желто-оранжевый цвет.

### Иодид-ион

Иодид-ион является анионом сильной иодистоводородной кислоты. Кислота малоустойчивая и окрашивается выделяющимся иодом в бурый цвет. Иодиды по растворимости близки к соответствующим солям бромоводородной кислоты.

**1. Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$**  образует с иодид-ионом желтый осадок иодида серебра  $\text{AgI}$ , нерастворимый в азотной кислоте и в растворе аммиака.

**2. Нитриты щелочных металлов ( $\text{KNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ )** при подкислении разбавленной серной, соляной или уксусной кислотой окисляют иодид-ион до иода:



В этих условиях  $\text{Br}^-$  не окисляется нитритами. Обнаружению иодид-иона мешают анионы  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ .

*Выполнение реакции:* к 2-3 каплям раствора  $\text{KI}$  добавляют 1-2 капли 1М  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 2-3 капли раствора  $\text{KNO}_2$  или

NaNO<sub>2</sub>, несколько капель бензола и встряхивают. Органический слой окрашивается в фиолетово-розовый цвет.

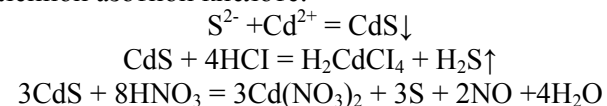
### Сульфид-ион

Сероводородная кислота – одна из самых слабых кислот. Сульфиды катионов *s*-элементов растворимы в воде, сульфиды катионов *p*- и *d*-элементов в воде нерастворимы, но растворяются в кислотах.

**1. Нитрат серебра AgNO<sub>3</sub>** образует с анионом S<sup>2-</sup> черный осадок сульфида серебра Ag<sub>2</sub>S, нерастворимый в растворе аммиака, но растворимый при нагревании в разбавленной азотной кислоте.

*Выполнение реакции:* к 1-2 каплям раствора, содержащего сульфид-ион, прикапывают 1-2 капли раствора AgNO<sub>3</sub>. Осадок растворяют в 2 М HNO<sub>3</sub>. Напишите уравнения протекающих реакций.

**2. Соли кадмия** образуют с сульфид-ионом желтый осадок сульфида кадмия CdS, растворимый в концентрированной соляной или разбавленной азотной кислоте:



Данной реакцией можно обнаружить ионы S<sup>2-</sup> в присутствии всех анионов.

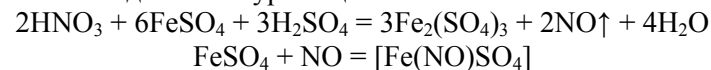
*Выполнение реакции:* к 3-4 каплям раствора сульфида прибавляют 3-4 капли раствора соли кадмия. Образующийся осадок растворяют в концентрированной соляной кислоте. Сероводород можно обнаружить по почернению бумаги, смоченной раствором ацетата свинца Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> при поднесении ее к отверстию пробирки. Напишите уравнение протекающей при этом реакции.

### Нитрат-ион

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - анион азотной кислоты HNO<sub>3</sub>, одной из самых сильных минеральных кислот.

HNO<sub>3</sub> является сильным окислителем. Все соли азотной кислоты растворимы в воде за исключением основных солей висмута, ртути и солей некоторых органических оснований. Для обнаружения нитрат-иона применяются в основном реакции его восстановления.

**1. Сульфат железа (II)** в сернокислой среде восстанавливает NO<sub>3</sub><sup>-</sup> до оксида азота (II) NO, который с избытком Fe(II) образует комплексное соединение бурого цвета:



Мешают NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, анионы-восстановители – SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> и S<sup>2-</sup>. Этой реакцией можно обнаружить NO<sub>3</sub><sup>-</sup> после осаждения анионов I и II групп и в отсутствие NO<sub>2</sub><sup>-</sup> и ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

*Выполнение реакции:* к 2-3 каплям раствора NaNO<sub>3</sub> на стеклянной пластинке вносят кристалл FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O и каплю концентрированного раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Вокруг кристалла появляется бурое пятно.

**2. Дифениламин** окисляется азотной кислотой в кислой среде, что сопровождается появлением интенсивно-синей окраски образующегося дифенилбензидина:



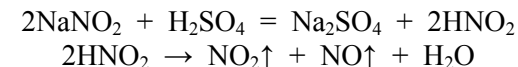
Мешают ионы NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, I<sup>-</sup> и другие.

*Выполнение реакции:* на тщательно вымытую и сухую стеклянную пластинку помещают 2-3 капли раствора дифениламина в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 1 каплю раствора нитрата калия или натрия. Появляется интенсивно-синяя окраска.

## Нитрит-ион

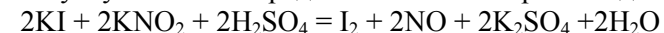
NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - анион азотистой кислоты HNO<sub>2</sub>, которая существует лишь в разбавленных водных растворах. Она легко разлагается с образованием оксида азота (III) и воды. Азотистая кислота проявляет окислительно-восстановительную двойственность свойств. Нитриты активных металлов хорошо растворимы в воде. Трудно растворим AgNO<sub>2</sub> и некоторые комплексные соединения, содержащие NO<sub>2</sub><sup>-</sup> во внутренней сфере.

**1. Сильные кислоты** разлагают все нитриты с образованием оксида азота (IV):



*Выполнение реакции:* к 1-2 каплям нитрита добавляют 1-2 капли раствора 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, выделяется бурый газ. **Внимание!!** Опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

**2. Иодид калия** в присутствии разбавленной минеральной кислоты или уксуснокислой среде окисляется нитритами до I<sub>2</sub>:



Реакции мешают анионы-окислители MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> и другие.

*Выполнение реакции:* к 1-2 каплям раствора KI добавляют столько же 2 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и KNO<sub>2</sub>. Выделившийся I<sub>2</sub> экстрагируют несколькими каплями бензола или хлороформа. Слой органического растворителя окрашивается в фиолетовый цвет.

**3. Перманганат калия** в сернокислой среде окисляет NO<sub>2</sub><sup>-</sup> до NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. При этом раствор KMnO<sub>4</sub> обесцвечивается. Напишите уравнение реакции. Мешают восстановители (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>) и большие количества Cl<sup>-</sup>.

#### Ацетат-ион

CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> - анион слабой уксусной кислоты. Соли ее хорошо растворимы в воде, кроме основных ацетатов, например Fe<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>OH и CH<sub>3</sub>COOAg.

**1. Серная кислота**, взаимодействуя с ацетатами, вытесняет из них свободную уксусную кислоту, которая, улетучиваясь при нагревании, придает раствору специфический запах уксуса.

*Выполнение реакции:* в пробирку прикапывают 4-5 капель раствора ацетата натрия, добавляют 2 капли концентрированного раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и осторожно нагревают. Ощущается запах уксусной кислоты. Напишите уравнение реакции.

**2. Хлорид железа (III)** при взаимодействии с растворами ацетатов образует ацетат железа красно-бурого цвета, который при разбавлении и нагревании легко подвергается гидролизу с образованием осадка основной соли ацетата железа (III).

*Выполнение реакции:* к 5-6 каплям испытуемого раствора добавляют столько же раствора FeCl<sub>3</sub>. Наблюдается красно-бурое окрашивание. При разбавлении раствора водой в 2-3 раза и нагревании выпадает осадок основной соли ацетата железа (III) Fe(OH)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>COO. Проведению реакции мешают анионы CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, I<sup>-</sup>,

$\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ . Их осаждают раствором хлорида бария и нитрата серебра. Реакция протекает при  $\text{pH} = 5-8$ . Напишите уравнения протекающих реакций.

### I. 5. Лабораторная работа 3. Анализ неизвестного вещества

**Цель работы:** освоить методику дробно-систематического анализа неизвестной соли. Определить какие ионы входят в состав водного раствора, выданного в качестве контрольно-аналитической задачи.

#### Выполнение работы

Ход качественного анализа водного раствора без осадка включает следующие этапы: предварительные испытания, открытие катионов, открытие анионов.

**Предварительные испытания** включают описание цвета, определение  $\text{pH}$  раствора и отношение к действию кислот и оснований. По окраске раствора можно сделать предварительное заключение о наличии или отсутствии тех или иных ионов, например:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и других.

Нейтральная реакция среды показывает, что в растворе могут быть соли сильных кислот и сильных оснований ( $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) или соли слабых кислот и слабых оснований ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ). Щелочная реакция раствора свидетельствует о присутствии солей сильных оснований и слабых кислот ( $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ). Кислая реакция среды указывает на присутствие в растворе свободных кислот, кислых солей или солей сильных кислот и слабых оснований ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и др.).

Если при добавлении раствора карбоната натрия к отдельной пробе исследуемого раствора осадок не выпадает, то в растворе присутствуют только катионы первой группы.

Если при добавлении к порции исследуемого раствора серной кислоты осадок не образуется, то в растворе отсутствуют катионы  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и, возможно,  $\text{Ca}^{2+}$ .

Если при действии соляной кислоты на исследуемый раствор осадок не образуется, то в растворе нет катионов  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  и, возможно,  $\text{Pb}^{2+}$ .

Если при добавлении гидроксида натрия и хлорида олова (II) к отдельной пробе исследуемого раствора не образуется черный осадок, значит, нет катионов  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ .

### Обнаружение катионов дробным методом

Для ряда катионов известны специфические реакции, позволяющие открывать их в присутствии всех остальных катионов. Обнаружение других катионов проводят с помощью избирательных реакций, при выполнении которых соблюдаются определенные условия, что позволяет открыть их дробным методом. Характерные реакции рекомендуется проводить «со свидетелем»: одним и тем же реактивом действовать и на анализируемый раствор, и на раствор соли, содержащей ион, наличие которого предполагается.

Для обнаружения катионов используются реакции:

$\text{NH}_4^+$  - выделение аммиака при действии щелочей при нагревании.

$\text{K}^+$  - с гексанитрокобальтатом(III) натрия и микрокристаллоскопическая реакция с  $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ . Мешающие ионы предварительно осаждают в виде карбонатов, а катион  $\text{NH}_4^+$  удаляют.

*Выполнение реакции:* к 1-2 каплям исследуемого раствора добавляют насыщенный раствор карбоната натрия до щелочной реакции (по универсальной индикаторной бумаге) и нагревают. Осадок отделяют и отбрасывают. Фильтрат подкисляют уксусной кислотой до кислой реакции и определяют катион  $\text{K}^+$ . При наличии  $\text{NH}_4^+$ , его удаляют. Для этого в фарфоровую чашку помещают центрифугат, добавляют несколько капель концентрированной азотной кислоты и выпаривают досуха (**под тягой!!**). Осадок растворяют в нескольких каплях дистиллированной воды. Проверяют наличие  $\text{NH}_4^+$  реакцией с реактивом Несслера на стеклянной пластинке. Операцию повторяют несколько раз до полного удаления катиона  $\text{NH}_4^+$ . При отсутствии катиона аммония к 2-3 каплям анализируемого раствора добавляют 2 н. раствор уксусной кислоты до  $\text{pH} = 4$  и определяют катион калия.

$\text{Na}^+$  - с дигидроантимонатом калия. Мешающие катионы отделяют в виде карбонатов (по аналогии с катионом калия).

$\text{Ca}^{2+}$  - микрокристаллоскопическая реакция образования кристаллов гипса.

$\text{Ba}^{2+}$  - с хроматом или дихроматом калия в уксуснокислой среде.

$\text{Fe}^{2+}$  - с гексацианоферратом(III) калия.

$\text{Fe}^{3+}$  - с гексацианоферратом(II) калия, образование красно-бурого осадка вместо темно-синего – признак присутствия  $\text{Cu}^{2+}$ .

$\text{Co}^{2+}$  - с роданидом аммония или калия, если присутствуют  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  - ионы, их маскируют действием  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

$\text{Mn}^{2+}$  - окисления до перманганат-иона.

$\text{Cr}^{3+}$  - окисления до надхромовых кислот.

$\text{Ni}^{2+}$  - с диметилглиоксимом.

### Обнаружение катионов систематическим ходом анализа

Систематический ход анализа катионов по кислотно-основному методу основан на различной растворимости в воде хлоридов, сульфатов и гидроксидов, амфотерных свойствах некоторых металлов и способности к образованию растворимых аммиачных комплексных соединений. Определение ведется в строгой последовательности.

К 1-2 мл анализируемого раствора в конической пробирке добавляют по 3-4 капли 6 М  $\text{HCl}$  и 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , этанола. Раствор с осадком нагревают на водяной бане при перемешивании, охлаждают и центрифугируют. Центрифугат - *раствор 1* (катионы I, IV-VI групп и  $\text{Ca}^{2+}$ ) отделяют от *осадка 1* (смесь хлоридов и сульфатов  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ). *Осадок 1* промывают 1-2 мл холодной воды подкисленной 2-3 каплями 2 М раствора соляной кислоты и анализируют.

#### Анализ осадка 1

*Обнаружение и удаление катионов  $\text{Pb}^{2+}$ .* К осадку 1 добавляют 10 капель дистиллированной воды и нагревают на водяной бане. Растворимость хлорида свинца в воде увеличивается с ростом температуры, поэтому при нагревании хлорид свинца переходит в раствор. Отделяют осадок центрифугированием. В центрифугате открывают ионы  $\text{Pb}^{2+}$  реакцией с иодидом калия. Если катион  $\text{Pb}^{2+}$  обнаружен, обрабатывают осадок горячей водой до полного

удаления  $PbCl_2$  (в промывной воде не должно образовываться желтого осадка иодида свинца).

*Обнаружение и удаление катионов  $Hg_2^{2+}$ .* К части осадка после удаления катионов свинца добавляют 1-2 капли концентрированного раствора аммиака. Почернение осадка свидетельствует о присутствии катионов  $Hg_2^{2+}$ . В этом случае ко всему осадку добавляют несколько капель 1М раствора  $HCl$  и бромной воды. При этом образуется хлорид ртути (II), растворимый в воде. Осадок отделяют центрифугированием. Центрифугат отбрасывают.

*Обнаружение и удаление катионов  $Ag^+$ .* К осадку после удаления хлоридов свинца и ртути (II) добавляют 8-10 капель концентрированного раствора аммиака и перемешивают.  $AgCl$  растворяется с образованием  $[Ag(NH_3)_2]^+$ . Осадок отделяют центрифугированием. Центрифугат разделяют на две пробирки, в одну из них приливают раствор  $KI$ , а в другую –  $HNO_3$ . При наличии катионов  $Ag^+$  в первой пробирке выпадает желтый осадок  $AgI$ , во второй – белый осадок или муть  $AgCl$ .

*Удаление  $BiOCl$ .* К осадку после удаления  $AgCl$  добавляют несколько капель 6 М  $HCl$  и нагревают при перемешивании на водяной бане. Осадок отделяют от раствора центрифугированием. Центрифугат, содержащий  $Bi^{3+}$ , присоединяют к раствору 1.

*Удаление  $PbSO_4$  и обнаружение  $Pb^{2+}$ .* Осадок после удаления хлоридов III группы обрабатывают несколькими каплями 2 М раствора  $NaOH$  при нагревании. Сульфат свинца (II) при этом растворяется с образованием  $[Pb(OH)_4]^{2-}$ . Отделяют осадок (сульфаты катионов II группы) центрифугированием. Центрифугат подкисляют уксусной кислотой до  $pH = 4-5$  (по изменению цвета индикаторной бумаги) и обнаруживают  $Pb^{2+}$  реакцией с иодидом калия. Если катион  $Pb^{2+}$  обнаружен, то  $PbSO_4$  удаляют из осадка, обрабатывая его несколько раз раствором щелочи до отрицательной реакции на свинец (II).

*Переведение сульфатов II группы в раствор.* Осадок, содержащий  $CaSO_4$  и  $BaSO_4$ , обрабатывают насыщенным раствором  $Na_2CO_3$  для переведения сульфатов в карбонаты, растворимые в кислотах. Для этого к осадку добавляют 20 капель насыщенного раствора  $Na_2CO_3$  и нагревают при перемешивании несколько минут. Осадок отделяют центрифугированием.



Центрифугат отбрасывают. Повторяют обработку 2-3 раза. К осадку добавляют 3-5 капель 2 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и нагревают. Если осадок растворяется не полностью, то его обрабатывают насыщенным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  еще раз, центрифугируют и добавляют к осадку уксусную кислоту. Оба уксуснокислых раствора объединяют.

*Обнаружение и отделение катионов  $\text{Ba}^{2+}$ .* К нескольким каплям полученного уксуснокислого раствора добавляют несколько капель раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и раствор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . В присутствии ионов бария выпадает желтый осадок, нерастворимый в уксусной кислоте.

Если  $\text{Ba}^{2+}$  обнаружен, его отделяют, добавляя ко всему раствору  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  по каплям до полного осаждения  $\text{BaCrO}_4$ . Раствор с осадком нагревают 1-2 минуты и центрифугируют. В центрифугате открывают ионы  $\text{Ca}^{2+}$ .

*Обнаружение катионов  $\text{Ca}^{2+}$ .* Для обнаружения катионов  $\text{Ca}^{2+}$  используют микрокристаллоскопическую реакцию образования гипса.

#### ***Анализ раствора 1***

К раствору 1 в конической пробирке добавляют 2 М раствор  $\text{NaOH}$  до  $\text{pH} = 10-12$  (по универсальной индикаторной бумаге) и еще 10 капель избытка. Постепенно при перемешивании добавляют 4-5 капель 3 % - ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . После прекращения бурной реакции нагревают на водяной бане несколько минут. Центрифугируют и отделяют **осадок 2** (гидроксиды, основные карбонаты катионов V, VI групп и  $\text{Ca}^{2+}$ ) от **раствора 2** (катионы IV и I групп).

#### ***Анализ раствора 2***

*Отделение гидроксида алюминия.* К раствору 2 добавляют при перемешивании твердый  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до насыщения и нагревают. Отделяют раствор от осадка центрифугированием. В осадке гидроксид алюминия, в центрифугате –  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

*Обнаружение катионов  $\text{Al}^{3+}$ .* Используют реакцию с ализарином или алюминоном, которую выполняют в пробирке или капельным методом.

*Обнаружение  $\text{CrO}_4^{2-}$ .* Если в исходном растворе присутствовал  $\text{Cr(III)}$ , то центрифугат, содержащий  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$ , будет

окрашен в желтый цвет. Присутствие  $\text{CrO}_4^{2-}$  доказывают окислением перекисью водорода в кислой среде до надхромовой кислоты.

*Обнаружение катионов  $\text{Zn}^{2+}$ .* К нескольким каплям центрифугата, содержащего  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  добавляют насыщенный раствор карбоната натрия и нагревают. Выпавший осадок  $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  отделяют центрифугированием и промывают разбавленным раствором карбоната натрия. Осадок основного карбоната цинка растворяют в 2 М растворе  $\text{HCl}$  и открывают  $\text{Zn}^{2+}$  по реакции с дитизином.

#### *Анализ осадка 2*

Осадок 2 растворяют в азотной кислоте. Получают *раствор 3*.

#### *Анализ раствора 3*

Для отделения гидроксидов катионов V группы к раствору 3 добавляют концентрированный раствор аммиака до щелочной реакции, несколько капель раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 1-2 капли 3 %-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Нагревают при перемешивании и центрифугируют. **Осадок 4** – гидроксиды катионов V группы, центрифугат – **раствор 4** – катионы VI группы и  $\text{Ca}^{2+}$ .

#### *Анализ осадка 4*

*Отделение и обнаружение катионов  $\text{Mn}^{2+}$ .* К осадку 4 добавляют 5-6 капель 2 М раствора  $\text{HNO}_3$ . Отделяют осадок  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  от раствора центрифугированием. В центрифугате, содержащем Fe(III) и Bi(III), открывают только висмут.

Осадок  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  растворяют в 2 М  $\text{HNO}_3$  и 2-3 каплях 3 %-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Удаляют избыток перекиси нагреванием на водяной бане. В полученном растворе открывают  $\text{Mn}^{2+}$  реакцией с  $\text{NaBiO}_3$ .

*Обнаружение  $\text{Bi}^3$ .* Для определения висмута используют реакцию восстановления хлоридом олова (II).

#### *Анализ раствора 4*

Аммиачные комплексные соединения меди и никеля окрашены в синий цвет, кобальта (III) – в бурый. По цвету раствора можно предположить наличие этих ионов.

*Отделение  $Cu^{2+}$  и  $Hg^{2+}$  от других катионов VI группы и  $Ca^{2+}$ .* К раствору 4 добавляют 2 М раствор  $H_2SO_4$  до кислой реакции, переносят раствор в фарфоровую чашку и упаривают досуха на песчаной бане для удаления нитрат-ионов (**под тягой!!**). К сухому остатку добавляют несколько капель воды, переносят в пробирку и вносят несколько кристаллов  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ . Нагревают на водяной бане. Отделяют **осадок 5** ( $Cu_2S$ ,  $HgS$ ) от раствора 5 ( $Ni(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ca(II)$ ,  $Mg(II)$ ).

#### ***Анализ осадка 5***

*Анализ осадка  $Cu_2S$ ,  $HgS$ .* Осадок сульфидов обрабатывают 5-6 каплями 3 М раствора азотной кислоты при нагревании. В растворе открывают  $Cu(II)$  действием водного раствора аммиака, в осадке  $Hg(II)$ .

*Обнаружение  $Hg^{2+}$ .* Часть осадка  $HgS$  растворяют в 5-6 каплях царской водки и выпаривают раствор на водяной бане для удаления  $HCl$  и  $HNO_3$ . Разбавляют несколькими каплями дистиллированной воды и открывают  $Hg(II)$  реакцией с  $KI$ .

#### ***Анализ раствора 5***

*Отделение и обнаружение  $Ca^{2+}$ .* К раствору добавляют 10 %-ный раствор аммиака до появления запаха, раствор  $NH_4Cl$  до растворения осадка и раствор  $(NH_4)_2CO_3$ . Раствор с осадком нагревают, осадок отделяют центрифугированием, растворяют в нескольких каплях 2 М раствора  $CH_3COOH$ , добавляют раствор  $(NH_4)_2C_2O_4$  и водный раствор  $NH_3$  (1:1) до  $pH = 8-9$ . Образуется белый осадок оксалата кальция.

*Отделение и обнаружение  $Mg^{2+}$ .* К центрифугату (после осаждения  $CaCO_3$ ) добавляют немного  $NH_4Cl$ ,  $Na_2HPO_4$  и водный раствор  $NH_3$ . Выпадает белый кристаллический осадок  $MgNH_4PO_4$ . Осадок отделяют от раствора центрифугированием. В растворе открывают катионы  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ .

*Обнаружение  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ .*  $Ni(II)$  открывают действием реактива Чугаева,  $Co(II)$  – роданидом аммония или калия.

По результатам предварительных испытаний, групповых и характерных реакций делают вывод относительно того, какие катионы присутствуют в анализируемом растворе.

## Обнаружение анионов

Установление присутствия тех или иных катионов в исследуемом растворе значительно облегчает обнаружение анионов. Пользуясь таблицей растворимости, можно заранее предсказать наличие в исследуемом растворе отдельных анионов. Например, если в растворе обнаружен катион  $\text{Pb}^{2+}$ , то раствор не может содержать анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Определив предварительно присутствие отдельных групп анионов, обнаруживают их соответствующими групповыми и характерными для них реакциями.

### Групповые реакции анионов

*Испытание на анионы первой группы.* К 2-3 каплям анализируемого раствора (если исходный раствор кислый, его нейтрализуют аммиаком) добавляют 2 капли раствора хлорида бария. Если осадок выпадает, то присутствуют анионы первой группы.

*Испытание на анионы второй группы.* 2 капли анализируемого раствора подкисляют 2 каплями 2 М раствора  $\text{HNO}_3$  и добавляют каплю раствора нитрата серебра. В присутствии анионов второй группы образуется осадок.

*Испытание на анионы третьей группы.* Если при испытании на анионы первой и второй групп осадки не выпали, то возможно, присутствуют анионы третьей группы.

*Испытание на анионы-восстановители.* К 2-3 каплям анализируемого раствора добавляют каплю 2 М раствора  $\text{NaOH}$  и 1-2 капли разбавленного раствора  $\text{KMnO}_4$ . Нагревают на водяной бане. В присутствии анионов-восстановителей  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{I}^-$  выпадает бурый осадок. Если анионы-восстановители обнаружены, то к другой порции анализируемого раствора добавляют 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1-2 капли раствора  $\text{I}_2$ . В присутствии  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  бурая окраска иода исчезает.

*Испытание на анионы-окислители.* К 2-3 каплям анализируемого раствора добавляют 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до кислой реакции, несколько капель бензола или хлороформа и 1-2 капли раствора  $\text{KI}$ . Смесь встряхивают. В присутствии анионов-окислителей органический слой окрашивается в розово-фиолетовый цвет.

Если в анализируемом растворе одновременно присутствуют окислители и восстановители, нельзя делать окончательные выводы об отсутствии тех или иных анионов на основании отрицательных результатов предварительных испытаний.

*Испытание на выделение газов.* К нескольким каплям анализируемого раствора добавляют 1-2 капли 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревают. В присутствии  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  выделяется газ. Отмечают цвет и запах газа:  $\text{CO}_2$  – бесцветный газ без запаха, вызывает помутнение известковой воды,  $\text{SO}_2$  – бесцветный газ с характерным запахом горящей серы, вызывающий помутнение известковой воды,  $\text{NO}_2$  – бурый газ с резким запахом,  $\text{H}_2\text{S}$  – бесцветный газ с характерным запахом, вызывает почернение бумаги, смоченной раствором  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

### **Обнаружение анионов дробным методом**

*Обнаружение  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$*  проводится при действии группового реагента  $\text{BaCl}_2$ . Проверяют растворимость осадка в  $\text{HCl}$ . Тиосульфат бария растворяется в хлороводородной кислоте, а сульфат бария не растворяется.

*Обнаружение  $\text{CO}_3^{2-}$ .* Карбонат-ион обнаруживают по помутнению известковой воды. Реакции мешают  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , также вызывающие помутнение известковой воды. Для удаления  $\text{SO}_3^{2-}$  к раствору добавляют 2-3 капли 3 %-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

*Обнаружение  $\text{SO}_3^{2-}$ .* К нескольким каплям анализируемого раствора добавляют столько же 2 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , закрывают пробирку пробкой с отводной трубкой, которую опускают сначала в пробирку с известковой водой, а затем – в пробирку с подкисленным раствором перманганата калия (слабо-розового цвета). При наличии  $\text{SO}_3^{2-}$  в первой пробирке образуется осадок, во второй – раствор обесцветится.

*Обнаружение  $\text{PO}_4^{3-}$ .* О присутствии  $\text{PO}_4^{3-}$  судят по образованию белого кристаллического осадка с магниевой смесью.

*Обнаружение  $\text{SiO}_3^{2-}$ .* Силикат-ион обнаруживают по реакции с солями аммония.

*Обнаружение галогенид-ионов.* При положительном результате групповой реакции с нитратом серебра с небольшой пробой

анализируемого раствора проводится экстракционная реакция с хлорной водой.

*Выполнение реакции:* в пробирку с шлифованной пробкой помещают 6-8 капель анализируемого раствора, добавляют 3-4 капли хлорной воды и разбавленного раствора серной кислоты. Содержимое пробирки встряхивают, после чего наблюдают изменение окраски. В пробирку добавляют 1 мл хлороформа и вновь встряхивают. Органический слой окрашивается в желто-оранжевый цвет при наличии свободного брома и в фиолетовый – иода.

Отрицательный результат в этой реакции позволяет методом исключения установить наличие  $\text{Cl}^-$  в растворе. Хлорид серебра растворяют в аммиаке. Полученный раствор делят на две пробирки, в одну приливают  $\text{KI}$ , в другую –  $\text{HNO}_3$ . По результатам эксперимента делают выводы о наличии хлорид-иона.

*Обнаружение  $\text{S}^{2-}$ .* Сульфид-ионы обнаруживают по реакции с солями кадмия. С последующим растворением  $\text{CdS}$  в соляной кислоте и обнаружению выделившегося  $\text{H}_2\text{S}$  по почернению бумаги, смоченной ацетатом свинца (II).

*Обнаружение  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .*

В пробирку помещают 5-6 капель анализируемого раствора, добавляют 2 капли концентрированной серной кислоты и осторожно нагревают. В присутствии ацетат-ионов ощущается характерный запах уксуса.

*Обнаружение  $\text{NO}_2^-$ .* На его присутствие указывают: окислительно-восстановительная двойственность (положительные результаты при действии иодида калия в кислой среде и перманганата калия в кислой среде) и выделение бурого газа при подкислении раствора.

*Обнаружение  $\text{NO}_3^-$ .* Нитрат-ион обнаруживают по появлению интенсивно-синей окраски раствора при взаимодействии с дифениламином в концентрированной серной кислоте.

### Систематический ход анализа анионов

Перед проведением систематического хода анализа смеси необходимо удалить  $\text{SiO}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ . Для этого к 1-2 мл анализируемого раствора добавляют раствор  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  до прекращения

выделения осадка. Осадок центрифугируют и отбрасывают. Центрифугат используют для проведения систематического хода анализа. Для приготовления раствора, содержащего  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , к раствору соли цинка по каплям добавляют 10 % - ный раствор  $\text{NH}_3$  до образования осадка; полученный осадок промывают водой и растворяют в нескольких каплях 10 % -ного раствора  $\text{NH}_3$ .

#### ***Осаждение анионов I группы***

К 15-20 каплям анализируемого раствора в конической пробирке, нагретого до  $60-70^\circ\text{C}$  на водяной бане (среда нейтральная или слабощелочная), добавляют насыщенный раствор  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , до прекращения выделения осадка. Оставляют стоять 25 – 30 мин. **Осадок 1** содержит  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{SrSO}_3$ ,  $\text{SrHPO}_4$ . **Раствор 1**, содержащий анионы II, III группы и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  не анализируют.

**Обнаружение  $\text{SO}_4^{2-}$ .** К части осадка 1 добавляют несколько капель раствора  $\text{BaCl}_2$  для превращения  $\text{SrSO}_4$  в  $\text{BaSO}_4$ . Добавляют 2 М раствор соляной кислоты до кислой реакции. Если осадок не растворился, то в анализируемом растворе присутствует сульфат-ион.

**Обнаружение  $\text{SO}_3^{2-}$ .** К части осадка 1 добавляют несколько капель 2 М  $\text{HCl}$  и по каплям раствор  $I_2$ . В присутствии  $\text{SO}_3^{2-}$  иод обесцвечивается. К другой части осадка добавляют 2-3 капли 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и по каплям разбавленный раствор  $\text{KMnO}_4$ . В присутствии  $\text{SO}_3^{2-}$  розовая окраска  $\text{KMnO}_4$  исчезает.

#### ***Осаждение анионов II группы***

К 1-2 мл анализируемого раствора добавляют на холоду по каплям раствор  $\text{AgNO}_3$ , подкисленный 2 М  $\text{HNO}_3$ , до прекращения выделения осадка и центрифугируют. **Осадок 2** содержит  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; **раствор 2** (анионы I и III групп) не анализируют.

Если анализируемый раствор содержал  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , осадок 2 темнеет вследствие образования  $\text{Ag}_2\text{S}$  из  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

**Обнаружение  $\text{Cl}^-$  и отделение  $\text{AgCl}$ .** К осадку добавляют 10 % -ный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и перемешивают. Отделяют осадок от раствора центрифугированием. В осадке:  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ . В растворе содержатся  $\text{Cl}^-$  и  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ . К 2-3 каплям раствора добавляют 2 М  $\text{HNO}_3$  до кислой реакции. В присутствии  $\text{Cl}^-$  появляется муть.

*Обнаружение Br<sup>-</sup> и I<sup>-</sup>.* Для обнаружения иодид-иона используют реакции с KNO<sub>3</sub> и хлорной водой. Для обнаружения бромид-иона реакцию с хлорной водой.

### ***Отделение анионов III группы***

Анионы III группы отделяют путем осаждения анионов I и II групп в виде солей серебра. К 1 мл анализируемого раствора (pH~8) добавляют по каплям насыщенный раствор Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до прекращения выделения осадка. Отделяют раствор от осадка центрифугированием. В растворе содержатся анионы III группы. Осадок отбрасывают.

*Проба на присутствие анионов-окислителей.* Для обнаружения анионов-окислителей используют реакцию с дифениламином. В фарфоровую чашку помещают 4-5 капель раствора, содержащего анионы III группы, и добавляют 2-3 капли раствора дифениламина. В присутствии анионов-окислителей появляется синее окрашивание.

*Обнаружение и удаление NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.* Для обнаружения NO<sub>2</sub><sup>-</sup> используют реакции с KMnO<sub>4</sub> и KI.

Для удаления NO<sub>2</sub><sup>-</sup> используют реакцию с NH<sub>4</sub>Cl. К 4-5 каплям раствора, содержащего NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, добавляют твердый NH<sub>4</sub>Cl до насыщения и нагревают. Проверяют полноту удаления NO<sub>2</sub><sup>-</sup> реакцией с KI.

*Обнаружение NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.* Ион NO<sub>3</sub><sup>-</sup> обнаруживают реакциями с Zn и FeSO<sub>4</sub>.

1. Реакция с Zn. К 5-6 каплям раствора после удаления NO<sub>2</sub><sup>-</sup> добавляют 5-6 капель 30 % - ного раствора NaOH, немного цинка и слегка нагревают. Над пробиркой помещают кусочек влажной лакмусовой бумаги. Если в растворе находится нитрат-ион, лакмусовая бумага синее (почему?).

2. Реакция с FeSO<sub>4</sub>. К нескольким каплям раствора добавляют твердый FeSO<sub>4</sub> до насыщения и перемешивают. По стенке пробирки приливают концентрированную серную кислоту. В присутствии NO<sub>3</sub><sup>-</sup> образуется бурое кольцо.

*Обнаружение CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>.* Для обнаружения ацетат-ионов используют реакцию вытеснения слабой уксусной кислоты сильной серной кислотой.

По результатам групповых и характерных реакций делают вывод о наличии анионов в анализированном растворе.



Результаты исследования анализируемого раствора оформляют в виде таблицы 4.

Таблица 4. Анализ смеси катионов и анионов

Исследуемый объект	Реагент	Наблюдения	Вывод	Состав фазы после разделения	
				Осадок	Раствор

При выполнении предварительных испытаний и реакций дробного обнаружения заполняют первые четыре столбца, при выполнении разделений на группы или внутри групп, заполняют все столбцы таблицы.

## II. Хроматографический анализ

Хроматографический метод анализа предложен в 1903 году русским физиологом и биохимиком Михаилом Семеновичем Цветом.

*Хроматография – это физико-химический метод разделения веществ, основанный на использовании сорбционных процессов в динамических условиях. В простейшем виде эти условия осуществляются при прохождении потока смеси газов, паров, жидкостей или растворенных веществ через колонку со слоем сорбента. Вследствие различной сорбируемости компонентов смеси происходит их разделение по длине колонки за счет многократного повторения сорбции, десорбции и других процессов.*

*В любом из вариантов хроматографии анализируемые компоненты распределяются между подвижной и неподвижной фазами. Неподвижной фазой служит твердое вещество или пленка*

жидкости, нанесенная на твердое вещество – носитель. Неподвижную фазу называют сорбентом. Подвижной фазой является жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу. Подвижная фаза в процессе хроматографирования непрерывно перемещается вдоль неподвижной фазы, так что частицы хроматографируемых веществ, переносимые вместе с подвижной фазой, могут многократно переходить из подвижной фазы в неподвижную и наоборот. Разделение веществ с помощью хроматографии основано на различном сродстве разделяемых компонентов к подвижной и неподвижной фазам. Различие в сродстве приводит к различию в скоростях движения частиц разделяемых веществ вместе с подвижной фазой и к их разделению.

Хроматография – современный и высокоэффективный метод, позволяющий быстро и надежно определять содержание отдельных компонентов в смесях, концентрировать и идентифицировать эти компоненты. Новейшими хроматографическими методами можно определять газообразные, жидкие и твердые вещества с молярной массой от единиц до  $10^6$  г/моль.

Хроматографические методы классифицируют по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз; механизму процесса разделения; по технике выполнения и по цели хроматографирования.

*По агрегатному состоянию среды* для разделения смеси различают *газовую, жидкостную и газожидкостную* хроматографию.

*Газовая хроматография* включает газожидкостную и газотвердофазную, *жидкостная* – жидкостно-жидкостную, жидкостно-твердофазную и жидкостно-гелевую. Первое слово в названии метода характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе – неподвижной.

*По механизму разделения смесей* выделяют следующие виды хроматографии:

*адсорбционная* хроматография основана на различии в адсорбируемости веществ твердым сорбентом;

*распределительная* хроматография – на различии в растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе

(газожидкостная хроматография) или на различии в растворимости веществ в подвижной и неподвижной жидких фазах;

*ионообменная* хроматография – на разной способности веществ к ионному обмену;

*эксклюзионная* хроматография – на различии в размерах и формах молекул разделяемых веществ;

*аффинная* хроматография - на специфических взаимодействиях, характерных для некоторых биологических и биохимических процессов;

*осадочная* хроматография – на образовании отличающихся по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом;

*адсорбционно-комплексобразовательная* на образовании координационных соединений разной устойчивости в фазе или на поверхности сорбента.

*По технике выполнения различают:*

*колоночную* хроматографию – разделение проводится в специальных колонках;

*плоскостную* хроматографию – разделение проводится на специальной бумаге (*бумажная* хроматография) или в тонком слое сорбента (*тонкослойная* хроматография).

*По цели* хроматографирования выделяют:

*аналитическую* хроматографию - качественный и количественный анализ;

*препаративную* хроматографию - для получения веществ в чистом виде, для концентрирования и выделения микропримесей;

*промышленную* (производственную) хроматографию - для автоматического управления процессом (при этом целевой продукт из колонки поступает в датчик).

В качественном анализе для разделения и обнаружения катионов и анионов часто используют плоскостную хроматографию (бумажную и тонкослойную) и ионный обмен в колонках. Бумажная и тонкослойная хроматографии отличаются простотой, экспрессностью, наглядностью разделения, простотой обнаружения хроматографических зон, возможностью анализировать малые количества веществ.

Ионный обмен в колонках используют для отделения катионов от анионов в смесях сложного состава. Эта операция облегчает обнаружение как катионов, так и анионов, делает его более

надежным, поскольку позволяет обнаруживать анионы в отсутствие тяжелых металлов, а катионы – в отсутствие таких анионов как силикат, борат, фосфат и других.

## **II. 1. Бумажная хроматография как метод разделения и идентификации ионов**

*Бумажная хроматография* – это вид метода распределительной хроматографии, в котором носителем неподвижного растворителя служит очищенная от примесей фильтровальная бумага.

Этот метод приобрел большое значение в исследовании белков, углеводов, жиров, антибиотиков, гормонов, каротиноидов, алкалоидов и многих других природных соединений.

Неподвижной фазой обычно является вода. Подвижной фазой служит органический растворитель или смесь органических жидкостей и воды в разных соотношениях. Подвижная и неподвижная фазы не должны смешиваться.

Для водорастворимых веществ в качестве подвижной фазы применяются органические растворители, насыщенные водой, которая служит неподвижной фазой. Нерастворимые в воде вещества должны хроматографироваться водными растворами органических веществ, а неподвижной фазой являются неполярные органические растворители.

Подвижная фаза продвигается вдоль листа бумаги, главным образом за счет капиллярных сил.

Для количественной оценки подвижности вещества в хроматографической системе используют коэффициент подвижности  $R_f$ , равный отношению расстояния  $l$ , пройденного веществом, к расстоянию, пройденному растворителем  $L$ :

$$R_f = \frac{l}{L}$$

$R_f$  можно определить экспериментально: на хроматограмме измеряют расстояние  $l$  от линии старта вещества до центра пятна (рис.3) и расстояние от линии старта до линии финиша растворителя –  $L$ .

Величина  $R_f$  характеризует положение зоны вещества на хроматограмме. Обычно коэффициент подвижности лежит в пределах  $R_f = 0-1$ . Оптимальное значение составляет  $0,3 - 0,7$ . Условия хроматографирования подбираются так, чтобы величина  $R_f$  отличалась от нуля и единицы. Для воспроизводимости и строго постоянных условий хроматографирования  $R_f = \text{const}$ . Разделение веществ практически возможно, если  $R_{f(I)} - R_{f(II)} \geq 0,1$

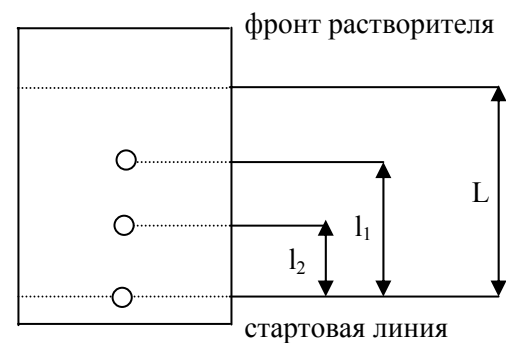


Рис. 3. Определение  $R_f$

На подвижность вещества в условиях хроматографии на бумаге влияет не только коэффициент распределения ( $D = C_s/C_m$ , где  $C_m$  и  $C_s$  – концентрации вещества в подвижной и неподвижной фазах соответственно), но и взаимодействие их с волокнами бумаги, характеристика бумаги и условие проведения эксперимента.

Для получения хроматограммы лист бумаги после нанесения пробы помещают в хроматографическую камеру с подвижной фазой. Растворитель под действием капиллярных сил продвигается по бумаге, разделяя пробу на отдельные компоненты.

В зависимости от направления движения растворителя различают:

*нисходящую* бумажную хроматографию (поток движется сверху вниз)

*восходящую* бумажную хроматографию (поток движется снизу вверх);

*радиальную* бумажную хроматографию (движение начинается из пятна – места нанесения капли).

В первых двух случаях компоненты смеси после хроматографирования располагаются в виде отдельных пятен; в последнем случае – в виде концентрических колец.

Метод бумажной хроматографии характеризуется высокой чувствительностью (можно определить 10–20 мкг вещества с точностью 5–7 %).

Недостатками метода является:

возможность работать только с малыми количествами вещества, так как при больших его количествах пятна на хроматограмме получаются расплывчатыми и с растянутыми «хвостами»;

по сравнению с тонкослойной хроматографией: разделение происходит медленнее, слой сорбента неустойчив к агрессивным реактивам.

### **II. 1. 1. Лабораторная работа 1. Разделение и обнаружение катионов III аналитической группы способом осадочной хроматографии**

**Цель работы:** познакомиться с разделением и идентификацией катионов методом бумажной хроматографии.

#### **Сущность работы**

Разделение смеси катионов III аналитической группы ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) и их идентификация проводится на фильтровальной бумаге, пропитанной раствором иодида калия, при взаимодействии с которым они образуют окрашенные осадки (осадочная хроматография).

Бумага готовится непосредственно перед выполнением анализа.

#### **Реактивы и оборудование:**

Нитрат серебра,  $\text{C}(\text{AgNO}_3) = 0,25 \text{ моль/л}$

Нитрат ртути (I),  $\text{C}(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = 0,25 \text{ моль/л}$

Нитрат свинца(II),  $\text{C}(1/2 \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,25 \text{ моль/л}$

Иодид калия, 5 % -ный водный раствор

Гидроксид натрия,  $C(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ моль/л}$   
Фильтровальная бумага (синяя лента)  
Разделительная камера или цилиндр с притертой пробкой

### Выполнение работы

#### 1. Подготовка к хроматографированию бумаги.

Фильтровальную бумагу (синяя лента) пропитывают 5% - ным раствором иодида калия, погружая ее на 3-5 мин. в данный раствор. Высушивают бумагу на воздухе. Сухую бумагу разрезают на квадраты размером  $4 \times 4 \text{ см}$ .

#### 2. Получение осадочной хроматограммы.

В центр бумажного квадрата наносят капилляром исследуемый раствор. После впитывания первой капли наносят вторую и дают ей впитаться. Полученную хроматограмму промывают 2-3 каплями дистиллированной воды, внося каждую последующую каплю после впитывания предыдущей. Промывание повторяют до тех пор, пока размер зоны не увеличится в два-три раза. При промывании хроматограммы чередование зон не нарушается, увеличивается лишь ширина каждой зоны и границы их становятся более отчетливыми. Хроматограмму подсушивают и проявляют, проводя кисточкой, смоченной 0,05 н. раствором NaOH от центра к периферии.

Первичная хроматограмма катионов III аналитической группы имеет вид: в центре – темно-зеленое пятно – зона  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ , окруженное оранжевым цветом при наличии  $\text{HgJ}_2$ , за ней следует светло-желтая зона –  $\text{AgJ}$  и затем ярко-желтая зона –  $\text{PbJ}_2$ , что соответствует растворимости указанных соединений. Анализируя первичную хроматограмму, можно только определить присутствие катионов  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , так как светло-желтая зона  $\text{AgJ}$  маскируется ярко-желтой –  $\text{PbJ}_2$ . Для обнаружения  $\text{Ag}^+$  первичную хроматограмму проявляют 0,05н. раствором NaOH. При этом иодид свинца  $\text{PbJ}_2$  растворяется в NaOH с образованием бесцветного плюмбита натрия  $\text{Na}_2\text{PbO}_2$ , на хроматограмме остается светло-желтое кольцо  $\text{AgJ}$ . При избытке щелочи оно постепенно чернеет, так как образуется оксид серебра –  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Все эти операции занимают 10-15 мин. Поэтому получение осадочной хроматограммы на бумаге можно использовать в

качестве проверки правильности результатов качественного анализа катионов III аналитической группы.

Приводят рисунки хроматограмм.

### **II. 1. 2. Лабораторная работа 2. Разделение и обнаружение катионов VI аналитической группы ( $Ni^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Cd^{2+}$ ) методом распределительной хроматографии**

**Цель работы:** познакомиться с разделением катионов методом бумажной хроматографии с последующей идентификацией их с помощью проявителя.

#### **Сущность работы**

Распределительная хроматография на бумаге основана на различном распределении хроматографируемых веществ между двумя несмешивающимися жидкостями, одна из которых подвижная (как правило, смесь органических растворителей), а другая неподвижная и представляет собой воду, находящуюся в волокнах хроматографической бумаги. При обработке бумаги растворителем, ионы с растворителем образуют подвижную фазу и перемещаются с различной скоростью по капиллярам бумаги. Поэтому компоненты смеси (ионы) разделяются, концентрируясь на различных участках хроматограммы.

Основной характеристикой разделения веществ, показывающей положение зоны вещества на бумаге, является фактор  $R_f$ . Чем больше  $R_f$ , тем лучше проходит процесс разделения.

Идентификацию катионов проводят, используя проявители – вещества, реагирующие с данными катионами с образованием окрашенных соединений.

#### **Реактивы и оборудование:**

Анализируемая смесь катионов:  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$

Подвижная фаза (элюент): система растворителей (HCl – H<sub>2</sub>O – ацетон в соотношении 8% : 5% : 87% соответственно)

Реагенты проявители: 25%-ный раствор аммиака, 10%-ный раствор гексацианоферрата(II) калия, спиртовой раствор



диметилглиоксима, 10%-ный раствор роданида аммония, 10%-  
ный раствор сульфида натрия  
Разделительная камера  
Хроматографическая бумага  
Песчаная баня

### Выполнение работы

#### 1. Нанесение образца на полоску хроматографической бумаги.

На полоске хроматографической бумаги шириной 2 см и длиной 20 см на расстоянии 1,5-2 см от края проводят карандашом линию старта, в центре которой наносят каплю пробы анализируемого раствора. Диаметр нанесенного пятна не должен превышать 2-3 мм, чем пятно меньше, тем лучше разделение. Пятно обводят карандашом и подсушивают.

#### 2. Получение хроматограммы.

Полоску хроматографической бумаги, с нанесенной каплей исследуемого раствора, опускают в хроматографическую камеру (цилиндр, эксикатор или просто в пробирку) так, чтобы ее конец был погружен в растворитель не более чем на 0,5 см. **Пятно не должно касаться растворителя.** Бумажная полоска не должна касаться стенок цилиндра. Цилиндр закрывают притертой крышкой.

Время хроматографирования составляет 1,5-2 ч. Процесс прекращают после того, как растворитель пройдет от линии старта не менее 10 см. После этого бумажную полоску вынимают, отмечают положение фронта растворителя и тщательно высушивают полоску над горячей песчаной баней. Измеряют расстояние между стартовой линией и фронтом растворителя  $L$ . Затем по табличным  $R_f$  и экспериментально найденной величине  $L$  вычисляют  $l$  – высоту подъема зоны каждого катиона из данной смеси (табл. 5).

Таблица 5. Величина  $R_f$  некоторых катионов

катион	$R_f$
Ni(II)	0,13
Co(II)	0,54

Cu(II)	0,70
Cd(II)	1,0

Можно проводить обратный расчет (решать обратную задачу: расчет  $R_f$  по  $l$  и  $L$ ).

При определении смеси катионов VI группы первичная хроматограмма представляется в следующем порядке от линии старта движения растворителя (рис. 4а): бесцветная зона – Ni<sup>2+</sup>, голубая – Co<sup>2+</sup>, желтая – Cu<sup>2+</sup> и ближе к финишу бесцветная зона – Cd<sup>2+</sup>.

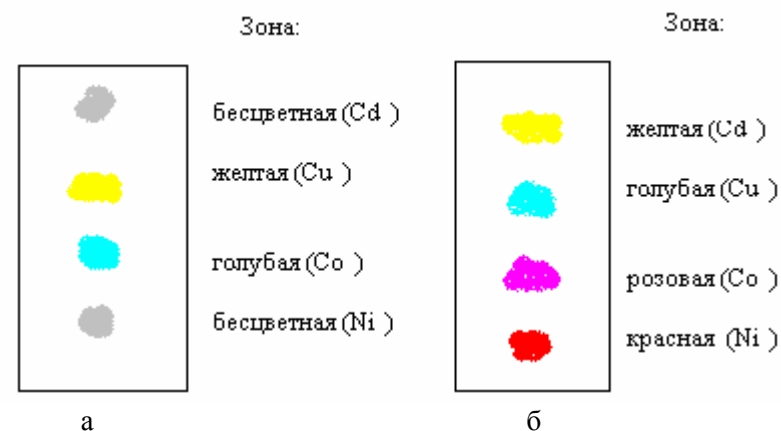


Рис. 4. Хроматограмма смеси катионов VI группы

### 3. Обнаружение катионов.

Большинство катионов образуют невидимые зоны, поэтому для их обнаружения хроматограмму обрабатывают растворами органических и неорганических реагентов – проявителей. При обработке хроматограммы специфическими реагентами происходит проявление первичной и образование вторичной хроматограммы (рис. 4б). Для этого капилляром с реагентом для обнаружения катиона прикасаются только к участку хроматограммы на высоте размещения зоны данного компонента. Появление характерной окраски подтверждает присутствие катиона в исследуемом растворе.

При обработке зоны никеля (II) концентрированным раствором аммиака и насыщенным спиртовым раствором диметилглиоксима появляется красное окрашивание.

Голубая зона кобальта (II) при действии концентрированного раствора аммиака переходит в розовую, постепенно бурющую. А при добавлении раствора тиоцианата аммония образуется голубое окрашивание.

Если желтую зону меди (II) обработать концентрированным раствором аммиака, то появляется голубая окраска, а при добавлении раствора гексацианоферрат(II) калия – красно-бурая.

Для обнаружения ионов кадмия бесцветную зону обрабатывают раствором сульфида аммония, образование желтой окраски – признак присутствия  $Cd^{2+}$ .

Результаты определения оформляют в виде таблицы 6.

Таблица 6. **Разделение и определение катионов VI группы**

Вид хроматографии (по технике выполнения и доминирующему механизму)	Объект исследования	Химическая природа подвижной фазы	Химическая природа неподвижной фазы	Описание хроматограммы (число зон, их окраска и соответствие ионам)
---	---------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	---

Приводят рисунок хроматограмм.

## II. 2. Тонкослойная хроматография

Впервые этот метод применили русские ученые Н.А. Измайлов и М.С. Шрайбер в 1938 году для разделения алкалоидов. Позднее было показано, что метод применим и для разделения

неорганических ионов. Большой вклад в разработку метода внес немецкий ученый Э. Шталь.

В методе тонкослойной хроматографии (ТСХ) твердая фаза (силикагель, оксид алюминия, целлюлоза, кизельгур, гипс) наносится на подложку – пластинку из алюминиевой фольги, стекла, полиэфирной пленки. Анализируемая жидкая проба наносится на линию старта (2-3 см от края пластинки). Пластинку погружают в подвижную фазу – растворитель. Растворитель под действием капиллярных сил движется вдоль слоя сорбента и с разной скоростью переносит компоненты смеси, разделяя их. Разделяемые компоненты на пластинке образуют отдельные зоны (пятна), положение которых на хроматограмме характеризуется величиной  $R_f$ .

Выбор растворителя определяется свойствами анализируемых веществ и природой сорбента. Чаще всего применяют следующие растворители: петролейный эфир, бензол, ацетон, этиловый спирт и другие спирты, диэтиловый эфир, этилацетат, вода. Используются также смеси из нескольких растворителей. Например, при хроматографировании аминокислот используют смесь *n*-бутанола с уксусной кислотой и водой. При анализе неорганических ионов в качестве растворителей используют буферные растворы, создающие постоянное значение *pH*.

В ТСХ используют восходящий, нисходящий и горизонтальный способ получения хроматограмм.

По окончании хроматографирования бесцветные зоны на хроматограмме проявляют химическим или физическим способом.

При химическом способе пластинку опрыскивают раствором реактива, который с компонентом смеси образует окрашенное соединение. Физический способ проявления основан на способности некоторых веществ флуоресцировать под действием ультрафиолетового излучения.

Для качественной идентификации веществ наиболее надежным способом является *метод свидетелей*, когда на стартовую линию рядом с пробой наносят индивидуальные вещества, соответствующие предполагаемым компонентам смеси. Совпадение  $R_f$  компонента пробы и свидетеля является основанием для отождествления веществ.

Количественное определение содержания компонентов в пробе осуществляют двумя способами:

непосредственно на хроматограмме;  
после удаления вещества с пластинки.

Наиболее точным является метод, когда определяемое вещество после разделения удаляется с пластинки (обычно механическим путем), а затем его определяют методом количественного анализа.

Для определения количества вещества непосредственно на пластинке используют фотометрический метод количественного детектирования с помощью спектроденситометра. Спектроденситометр определяет содержание вещества в пятне путем измерения интенсивности отраженного света: белый слой сорбента отражает практически весь свет, а пятно поглощает часть светового потока.

Более простым методом определения количества вещества в пятне является измерение его площади (с помощью миллиметровой кальки). По заранее построенному градуировочному графику зависимости площади пятна от массы вещества находят количество адсорбированного в пятне анализируемого вещества. При содержании вещества в пределах от 1 до 80 мкг зависимость площади пятна от массы вещества носит линейный характер.

### **II. 2. 1. Лабораторная работа 1. Разделение аминокислот методом тонкослойной хроматографии**

**Цель работы:** осуществить разделение смеси аминокислот методом тонкослойной хроматографии с последующей идентификацией их с помощью проявителя.

#### **Сущность работы**

Смесь аминокислот можно разделить, используя силикагель и смесь н-бутилового и н-пропилового спиртов с водой. В качестве камеры, в которой проводят разделение, применяют стеклянный кристаллизатор с притертой крышкой (рис. 5).

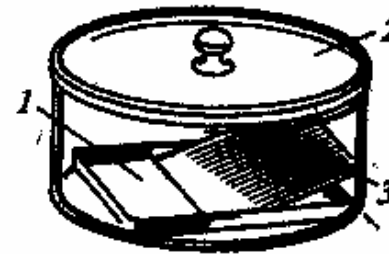


Рис. 5. Размещение хроматографической пластинки в камере  
 1 – кювета; 2 – камера; 3 – пластинка с нанесенным сорбентом.  
 Растворитель наливают в кювету или непосредственно в камеру. После окончания процесса хроматографирования проявляют хроматограмму, опрыскивая раствором нингидрина. Нингидрин взаимодействует с  $\alpha$ -аминокислотами с образованием соединения сине-фиолетового цвета.

#### Реактивы и оборудование:

Анализируемая смесь аминокислот:

1. лизин – глицин – пролин
2. валин – лейцин – глицин
3. лизин – пролин – валин
4. глицин – пролин – лейцин
5. пролин – валин – лейцин

Растворитель: бутанол-1 – уксусная кислота – вода (4:1:5)

Проявитель: 0,2% -ный раствор нингидрина в ацетоне

Пластинки с тонким слоем (силуфол)

Разделительная камера

#### Выполнение работы

1. *Нанесение образца на пластинку.*

На хроматографической пластинке аккуратно (чтобы не повредить слой сорбента) на расстоянии 1,5 – 2 см от нижнего края простым карандашом проводят стартовую линию. На стартовую линию наносят тонким капилляром анализируемую пробу. Диаметр пятна не должен превышать 5-6 мм. На расстоянии 1,5 – 2 см от анализируемой пробы наносят пробы индивидуальных

аминокислот (свидетелей). Расстояние между ними должно быть не менее 1 см. После нанесения каждой пробы пластинку подсушивают.

*2. Получение хроматограмм.*

Пластинку с нанесенными на нее пробой и свидетелями помещают в камеру для хроматографирования. Нижний край ее погружают в растворитель не более чем на 5 мм. Для насыщения камеры парами растворителя на задней стенке камеры прикрепляют смоченный растворителем лист фильтровальной бумаги, достигающий до дна кюветы. Хроматографирование продолжают 3 часа. Затем пластинку высушивают и отмечают линию фронта.

*4. Обнаружение аминокислот.*

Для обнаружения аминокислот хроматограмму опрыскивают из пульверизатора раствором нингидрина в ацетоне. Аминокислоты обнаруживаются в виде синих пятен. Для идентификации аминокислот измеряют расстояние от линии старта до центра пятна и вычисляют  $R_f$ . Совпадение  $R_f$  компонента пробы и свидетеля является основанием для отождествления веществ (табл.6).

Таблица 6. Величины  $R_f$  аминокислот

<b>Аминокислота</b>	<b><math>R_f</math></b>
<b>Лизин</b>	<b>0,1</b>
<b>Глицин</b>	<b>0,35</b>
<b>Пролин</b>	<b>0,53</b>
<b>Валин</b>	<b>0,66</b>
<b>Лейцин</b>	<b>0,81</b>

Результаты исследования анализируемой смеси аминокислот оформляют в виде таблицы 7.

Таблица 7. Разделение и определение смеси аминокислот

Вид хроматографии (по технике выполнения и доминирующему механизму)	Объект исследования	Химическая природа подвижной фазы	Химическая природа неподвижной фазы	Описание хроматограммы (число зон, их окраска, $R_f$ аминокислот)
---	---------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	---

Приводят рисунок хроматограммы.

### II. 3. Ионообменная хроматография

Ионообменная хроматография основана на обратимом стехиометрическом обмене ионов, находящихся в исследуемом растворе, на подвижные ионы, входящие в состав ионообменника или ионита.

*Иониты или ионообменники* – это твердые нерастворимые вещества, способные обменивать свои ионы на ионы внешней среды.

По химическому составу иониты подразделяются на ионообменники минерального и органического происхождения.

Из минеральных ионитов наиболее часто используют силикагель, пермутит; из органических – целлюлозу, сульфуголь

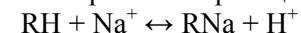


и синтетические высокомолекулярные вещества – ионообменные смолы.

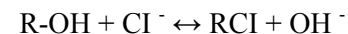
В зависимости от знака заряда обменивающихся ионов ионообменные смолы делятся на катиониты и аниониты. Существуют также амфотерные иониты – амфолиты, способные одновременно обменивать как катионы, так и анионы.

К катионитам относятся вещества, обладающие свойствами кислот. Они представляют собой продукты полимеризации стирола или конденсации фенола и его производных с формальдегидом. В результате специальной обработки в их состав вводятся активные кислотные группы:  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  и другие. Активные группы прочно связаны с органическим скелетом, они не могут переходить в раствор. Подвижными являются только ионы водорода или заменяющие их катионы. Примером катионитов являются отечественные смолы КУ-2, СДВ -3, иностранные дауэкс-50, амберлит IR-120 и др.

Химические формулы катионитов можно изобразить следующим образом: R-H (катионит находится в H-форме), R-Na (катионит – в Na-форме). Катионообменные реакции записывают как обычные химические гетерогенные реакции:



Аниониты – вещества, обладающие свойствами оснований, способные к обмену анионов. Анионообменные смолы также получают реакцией полимеризации или поликонденсации различных аминосоединений, формальдегида и др. Основные свойства анионитов определяются наличием аминных и иминных групп ( $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$ ,  $\equiv\text{N}$ , четвертичные аммониевые и пиридиниевые группировки). Широкое применение получили аниониты АН-1, АН-2Ф, амберлит. Их химические формулы могут быть изображены как R-OH (анионит находится в OH-форме), R-Cl (анионит – в Cl-форме). Анионообменную реакцию можно записать так:



Ионообменные смолы, применяемые в химическом анализе, должны обладать следующими свойствами:

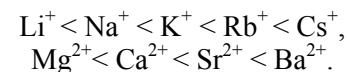
- быть химически устойчивыми в различных средах;
- механически прочными в сухом и набухшем состоянии;
- обладать большой поглотительной способностью;

обладать полной обратимостью процессов обмена.

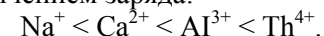
Ионообменная способность зависит от pH среды, концентрации хроматографируемого раствора, свойств поглощаемых ионов и других факторов.

Ионообменники, содержащие сильноокислотные или сильноосновные группы, вступают в реакции обмена с любыми одноименно заряженными ионами раствора. Такие ионообменники называются универсальными.

При низких концентрациях раствора на сильноокислотных катионитах ионы с одинаковым зарядом сорбируются в следующей последовательности:



Для ионов с разными по величине зарядами сорбируемость увеличивается с увеличением заряда:



Пользуясь этими рядами, можно предвидеть, какие катионы и в какой последовательности будут элюировать. Чем дальше будут находиться друг от друга ионы в ряду селективности, тем легче и полнее они будут разделяться.

Ряды сродства (селективности) установлены и для анионитов, например для сильноосного анионообменника сорбируемость анионов увеличивается в ряду:



Ионообменный хроматографический анализ не требует сложной аппаратуры и позволяет разделять и анализировать смеси с близкими свойствами.

### **II. 3. 1. Лабораторная работа 1. Отделение фосфат-ионов от катионов с помощью катионообменника**

**Цель работы:** осуществить разделение ионов методом ионообменной хроматографии.

#### **Сущность работы**

Сущность метода состоит в пропускании исследуемого раствора через колонку с катионитом в H-форме. При этом катионы обмениваются на ионы H<sup>+</sup> катионита и удерживаются им,

а фосфат-ионы остаются в растворе. Для вытеснения раствора, содержащего  $\text{PO}_4^{3-}$  - ионы из пор сорбента, последний промывают водой. Затем колонку обрабатывают 4 М раствором  $\text{HCl}$  для элюирования катионов.

Собранные фильтраты (элюат) анализируют на присутствие катионов и фосфат-иона (см. работу «Анализ неизвестного вещества»).

При проведении работы необходимо соблюдать следующие указания:

1. Процесс обмена обратим:

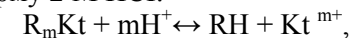


поэтому решающее значение имеет значение рН исходного раствора. Исследуемый раствор должен иметь максимальное значение рН, но не содержать осадка. Если испытуемый раствор содержит осадок, его растворяют в минимальном количестве 2 М соляной кислоты, избыток которой удаляют несколькими каплями разбавленного раствора  $\text{NH}_3$ . Если исследуемый раствор достаточно кислый, к нему добавляют по каплям раствор  $\text{NH}_3$  до появления слабой мути, которую растворяют в 1-2 каплях 2 М  $\text{HCl}$ .

2. Для полного контакта катионообменника с раствором нужно, чтобы уровень жидкости в колонке был на 1-2 см выше уровня катионита.

3. Исследуемый раствор и элюент, а также воду добавляют в колонку небольшими порциями, спуская каждый раз уровень жидкости до уровня катионита.

4. После каждого процесса разделения катионит регенирируют – переводят в Н – форму 2 М  $\text{HCl}$ :



А затем водой до отрицательной реакции на хлорид-ион.

#### **Реактивы и оборудование:**

Исследуемый раствор

Соляная кислота,  $\text{C}(\text{HCl}) = 4 \text{ моль/л}$

Соляная кислота,  $\text{C}(\text{HCl}) = 2 \text{ моль/л}$

Насыщенный раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Ионообменная колонка (бюретка для титрования)

Воронка

Стеклянная вата

Химический стакан (100-150 мл)  
Конические колбы  
Катионит КУ-2  
Индикатор метиловый оранжевый

### Выполнение работы

#### 1. Подготовка хроматографической колонки к работе.

На дно ионообменной колонки (рис.6) помещают кусочек стеклянной ваты и через воронку вносят катионит КУ-2 вместе с водой так, чтобы частицы катионита плотно прилегали друг к другу. Контакт катионита с воздухом недопустим. Колонку заполняют катионитом на 2/3 объема и промывают 200 мл 2 М раствором HCl. Скорость пропускания кислоты через колонку 1-2 капли в секунду. Затем катионит отмывают от кислоты дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод по метиловому оранжевому.



Рис.6. Хроматографическая колонка с катионитом КУ-2:

1- проба (элюент); 2 – катионит КУ-2; 3 – стеклянная вата; 4 - элюат

2. *Проведение ионного обмена.* В исследуемом растворе создают необходимую кислотность (см. указание 1), разбавляют анализируемый раствор водой до 30 мл и пропускают через катионообменник со скоростью 1 капля в секунду. В вытекающем из колонки растворе проверяют полноту сорбции катионов. Для

этого к 1-2 мл элюата добавляют насыщенный раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Если катионы сорбировались не полностью (в растворе появляется муть), то снова в растворе создают нужную кислотность и пропускают его еще раз через колонку. Затем катионит промывают дистиллированной водой до полного удаления  $\text{PO}_4^{3-}$  (отрицательная реакция с магниальной смесью).

Элюирование катионов проводят 5 – 10 мл 4 М  $\text{HCl}$ , пропуская ее со скоростью 1 -2 капли в секунду. Элюат упаривают до 3 – 5 мл и открывают катионы. Если катионы в полученном растворе обнаруживаются нечетко, то кислоту вновь пропускают через катионит.

### *3. Обнаружение катионов.*

Обнаружение катионов проводят дробно-систематическим методом.

*Примечание.* Катионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  открывают предварительно перед удалением  $\text{PO}_4^{3-}$ .

## **ПРОГРАММА КОЛЛОКВИУМОВ**

### **Закон действия масс и гомогенные системы**

1. Что такое идеальная система? Назовите основные причины отклонения реальной системы от идеальной.
2. Что такое активность? Как связаны активность иона и его равновесная концентрация? Что такое ионная сила раствора, коэффициент активности?
3. Что такое мольная доля?
4. Как формулируется закон действия масс? Что такое термодинамическая константа равновесия? Какие факторы влияют на ее величину?
5. Что такое реальная константа равновесия? Как связаны термодинамическая и реальная константы равновесия?
6. Что такое условная константа равновесия? Какие факторы влияют на ее величину?
7. Как связаны термодинамическая и условная константы равновесия?
8. В чем суть условия материального баланса? Сформулируйте принцип решения уравнения материального баланса.
9. Что такое константа диссоциации и степень диссоциации?

10. Как зависит степень диссоциации слабого электролита от константы диссоциации и концентрации его в водном растворе?
11. Как влияет введение одно- и разноименных ионов на степень диссоциации слабого электролита?
12. Что представляет ионное произведение воды, водородный и гидроксидный показатели?
13. Что такое кислота и основание по протолитической теории Бренстеда и Лоури?
14. Какие свойства растворителей влияют на проявление кислотных и основных свойств веществ?
15. Что такое сопряженная кислотно-основная пара? Приведите примеры.
16. Что такое константа кислотности и основности?
17. Что такое нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителей?
18. Что такое реакция и константа автопротолиза?
19. Что такое гидролиз? Константа гидролиза? От чего она зависит?
20. Как протекает гидролиз солей? Какие факторы влияют на степень гидролиза? Как можно усилить или подавить гидролиз?
21. Что такое буферные растворы, буферная емкость?
22. Чем объясняется свойство, буферных растворов поддерживать определенное значение pH?

#### **Равновесия комплексообразования и их роль в аналитической химии**

1. Что такое комплексное соединение?
2. Какие факторы влияют на устойчивость комплексных соединений?
3. Какие принципы могут быть положены в основу классификации комплексных соединений?
4. Назовите основные типы комплексных соединений. Приведите примеры.
5. Дайте определение следующим понятиям: комплексообразователь, лиганды, координационное число, дентатность лиганда, заряд комплексного иона.

6. Что называется внутриккомплексным соединением? Приведите примеры.
7. Какие равновесия имеют место в растворах комплексных соединений? Как можно охарактеризовать эти равновесия?
8. Что такое ступенчатые и общие константы устойчивости комплексных соединений?
9. Дайте теоретическое обоснование возможности использования комплексных соединений для избирательного растворения и осаждения малорастворимых соединений.
10. Какие свойства комплексных соединений имеют наиболее важное значение для обнаружения и разделения ионов?
11. Приведите примеры использования реакций комплексообразования для растворения:
  - а) сульфатов бария и свинца;
  - б) хлоридов серебра и ртути (I).
12. Приведите примеры использования реакций комплексообразования для разделения ионов:
  - а) никеля и кобальта;
  - б) алюминия и железа;
  - г) меди и кадмия;
  - д) серебра и ртути.
13. Приведите примеры использования реакций комплексообразования для маскирования мешающих ионов.
14. Приведите примеры использования реакций комплексообразования для идентификации ионов.

#### **Окислительно-восстановительные равновесия**

1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными?
2. Что такое окислитель, восстановитель, окисление и восстановление?
3. Что называется электродным потенциалом?
4. Как влияет ионная сила на величину электродного потенциала?

5. Как влияет рН среды на величину потенциала? Выведите формулу зависимости потенциала от рН для полуреакции, протекающей с участием ионов водорода или гидроксида.
6. Как определить направление реакции окисления-восстановления и полноту ее протекания?
7. Как можно изменить направление реакции окисления-восстановления?
8. Приведите примеры использования окислительно-восстановительных реакций для растворения малорастворимых соединений.
9. Назовите основные окислители и восстановители, используемые для разделения и обнаружения ионов. Напишите соответствующие полуреакции.
10. Как изменяются окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода в зависимости от рН? Напишите соответствующие полуреакции.
11. В каких условиях проводят окисление с помощью персульфата аммония? Напишите реакции, объясняющие роль катализатора, и объясните необходимость проведения реакции в кислой среде.
12. Почему избыток хлорид-ионов мешает обнаружению ионов марганца по реакции образования перманганата?
13. Почему не удастся обнаружить ион марганца (II) действием окислителя на концентрированные растворы солей марганца (II) ?
14. Напишите реакции взаимодействия бромид- и иодид-ионов с хлорной водой и объясните, в какой последовательности они протекают.
15. В каких условиях нитрат-ион можно восстановить до: а) аммиака; б) нитрит-иона?

#### **Химическое равновесие в гетерогенных системах**

1. Какие системы называются гетерогенными? Приведите примеры.
2. Выведите формулу константы растворимости.
3. Как выражают константу растворимости для идеальных и реальных систем? От чего зависит величина константы растворимости для этих систем?



4. Как связаны термодинамическая, реальная и условная константы растворимости?
5. Как влияет одноименный ион на растворимость осадка?
6. Почему при выделении осадка следует избегать большого избытка осадителя?
7. Как влияют электролиты на растворимость осадка?
8. Что называется растворимостью и молярной растворимостью?
9. Выведите формулу для расчета растворимости соединения  $A_mB_n$ .
10. В каких случаях по величинам констант растворимости можно сравнивать растворимость малорастворимых соединений?
11. Сформулируйте условия образования и растворения осадка.
12. Как влияет температура на растворимость осадка?
13. Каковы причины растворимости малорастворимых соединений: а) в кислотах; б) в щелочах?
14. Сформулируйте условия превращения менее малорастворимого соединения в более растворимое.
15. Что такое фракционное осаждение? Приведите примеры.
16. Как перевести сульфаты катионов II группы в карбонаты?

#### **Методы разделения и концентрирования**

1. Дайте определение следующим понятиям: разделение, концентрирование, абсолютное и относительное концентрирование, коэффициент концентрирования.
2. Приведите примеры классификаций методов разделения и концентрирования. На чем они основаны?
3. Осаждение и соосаждение как методы разделения и концентрирования.
4. Перечислите факторы, от которых зависит коэффициент распределения.
5. Какие из перечисленных параметров (концентрация, рН раствора, маскирующие вещества, температура) влияют на значение коэффициента распределения?
6. При каких значениях коэффициента разделения и коэффициента распределения достигается количественное разделение веществ?

7. Какие преимущества имеют органические коллекторы при сосаждении микрокомпонентов?
8. В чём сущность методов экстракции? Какие задачи решаются с помощью этих методов?
9. Укажите различия между константой и коэффициентом распределения. Для какого типа частиц константа и коэффициент распределения обычно равны?
10. Какие процессы определяют скорость экстракции?
11. Классификация экстракционных систем.
12. Назвать органические растворители, наиболее часто используемые в методах экстракции.
13. Назвать основные типы соединений, в виде которых экстрагируются ионы металлов. Привести примеры.
14. Каковы достоинства и недостатки методов экстракции?
15. В чём сущность методов хроматографии?
16. Как классифицируются методы хроматографии по агрегатному состоянию фаз; механизму процесса разделения; технике выполнения и по цели проведения?
17. Назвать сорбенты и растворители, наиболее часто применяемые в хроматографии.
18. Каковы области применения, достоинства и недостатки методов адсорбционной хроматографии?
19. В чём сущность метода ионообменной хроматографии?
20. Назвать основные типы ионитов. Что называется обменной ёмкостью ионита?
21. Каковы области применения, достоинства и недостатки метода ионообменной хроматографии?
22. Пояснить сущность метода осадочной хроматографии. Назвать варианты этого метода анализа.
23. На чём основан качественный анализ методами осадочной и распределительной хроматографии на бумаге?
24. Как количественно оценивают способность различных веществ к разделению на бумаге?
25. Какое свойство разделяемых веществ характеризуется показателем  $R_f$ ? В чём его физический смысл? Какие факторы влияют на величину  $R_f$ ?
26. Привести примеры аналитических определений методами осадочной и распределительной хроматографии на бумаге,

- указать основные способы измерений при количественных определениях.
27. Охарактеризовать методы проявительной, фронтальной и вытеснительной хроматографии.
  28. В чем сущность тонкослойной хроматографии?
  29. Каковы преимущества тонкослойной хроматографии перед другими хроматографическими методами?
  30. Что представляет собой неподвижная твердая фаза в ТСХ? Какие требования предъявляются к ней?
  31. Какие растворители используются в ТСХ? Как осуществляется выбор растворителей?
  32. Как характеризуются сорбционные свойства системы в ТСХ? Назовите известные виды ТСХ.
  33. С какой целью используются в ТСХ метчики (свидетели)? Как осуществляется процесс тонкослойной хроматографии? Как проявляется хроматограмма?

### **Темы контрольных работ**

#### **Гомогенное равновесие**

##### **Вариант 1**

1. Написать уравнения реакций диссоциации сернистой кислоты и составить выражения для констант равновесия этих реакций. В какую сторону смещается равновесие при добавлении к раствору сернистой кислоты раствора: а) хлороводородной кислоты, б) гидроксида натрия?
2. Вычислить ионную силу раствора, коэффициенты активности и активность ионов  $Zn^{2+}$  и  $NO_3^-$  в 0,005 М растворе нитрата цинка.
3. Вычислить рН, рОН, концентрацию ионов водорода, гидроксид – ионов в 0,2 М растворе азотной кислоты.
4. Вычислить рН, рОН 0,017 М раствора муравьиной кислоты.

5. Чему равен pH смеси, если к 2 л воды прибавлено 17 г муравьиной кислоты и 1,7 г формиата калия?  
 $K_d(\text{НСООН}) = 1,78 \cdot 10^{-4}$ ?

### Вариант 2

1. Написать уравнения реакций диссоциации ортофосфорной кислоты и составить выражения для констант равновесия этих реакций. В какую сторону смещается равновесие при добавлении к раствору ортофосфорной кислоты раствора: а) хлороводородной кислоты, б) гидроксида аммония?
2. Вычислить ионную силу раствора, в котором содержатся NaCl и CaCl<sub>2</sub> с концентрацией 0,01 моль/л и 0,02 моль/л соответственно.
3. Рассчитайте концентрацию ионов водорода и pH раствора, содержащего 3 г/л борной кислоты. Константа диссоциации борной кислоты по первой ступени составляет  $5,75 \cdot 10^{-10}$ .
4. Вычислить концентрацию ионов водорода и pH раствора, если в 1 л воды содержится 3,65 г хлороводорода.
5. Вычислить pH буферного раствора, содержащего 0,1 М аммиака и 0,2 М хлорида аммония.

### Гетерогенное равновесие

#### Вариант 1

1. Вычислить растворимость сульфида свинца в молях на литр и в граммах на литр по его константе растворимости ( $K_S = 1,59 \cdot 10^{-8}$ ).
2. Вычислить  $K_S(\text{MgCO}_3)$ , если в 1 л насыщенного раствора его содержится 0,27 г соли.
3. Выпадет ли осадок хлорида свинца при смешивании равных объемов растворов нитрата свинца и хлорида натрия, для которых  $C(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,1$  моль/л и  $C(\text{NaCl}) = 0,1$  моль/л.
4. Сравните растворимость хромата серебра в растворе нитрата серебра ( $C(\text{AgNO}_3) = 0,1$  моль/л) с растворимостью его в воде.
5. Какой из катионов будет осаждаться первым, если на раствор, содержащий 1 моль/л ионов бария и 0,01 моль/л

ионов кальция, подействовать раствором оксалата аммония?  $K_S(\text{BaC}_2\text{O}_4)=1,1 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_S(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$ .

### Вариант 2

1. Вычислить растворимость гидроксида цинка в граммах на литр и молях на литр по его константе растворимости ( $K_S = 7,1 \cdot 10^{-18}$ ).
2. Вычислить  $K_S(\text{PbCl}_2)$ , если в 500 мл насыщенного раствора его содержится 0,445 г соли.
3. Для открытия ионов свинца к испытуемому раствору приливают равный объем раствора иодида калия, для которого  $C(\text{KI}) = 0,5$  моль/л. При какой минимальной концентрации (моль/л) ионов свинца можно рассчитывать на появление осадка иодида свинца ( $K_S(\text{PbI}_2) = 1,1 \cdot 10^{-9}$ )?
4. Во сколько раз меньше растворимость хлорида серебра ( $K_S(\text{AgCl}) = 0,78 \cdot 10^{-10}$ ) в 0,1 М NaCl, по сравнению с растворимостью в чистой воде?
5. При каком соотношении ионов стронция и бария в растворе их сульфаты будут осаждаться одновременно?

### Закон действия масс в применении к процессам гидролиза

#### Вариант 1

1. Какие из перечисленных солей подвергаются гидролизу: хлорид магния, хлорид кальция, хлорид калия, сульфид натрия, сульфат алюминия? Составить молекулярные и ионные уравнения реакции гидролиза солей. Указать характер среды растворов гидролизующихся солей.
2. Вычислить константу и степень гидролиза 0,02 н. раствора нитрата натрия.
3. Вычислить pH 0,1 М раствора ацетата натрия.
4. При смешивании растворов хлорида хрома и сульфида аммония в осадок выпадает гидроксид хрома (III). Объяснить причину образования осадка и привести соответствующие уравнения реакций.

#### Вариант 2

1. Какие из перечисленных ниже солей в водном растворе подвергаются гидролизу: карбонат аммония, хлорид сурьмы (III), сульфат калия, хлорид хрома, хлорид натрия? Составить молекулярные и ионные уравнения реакции гидролиза солей и указать характер среды растворов гидролизующихся солей.
2. Вычислить константу и степень гидролиза 0,5 М раствора сульфида натрия.
3. Вычислить рН 0,1 н. раствора хлорида аммония.
4. При смешивании растворов хлорида железа (III) и ацетата натрия образуется гидроксоацетат железа (III). Составить молекулярное и ионное уравнение реакций.

#### **Закон действия масс и комплексообразование**

##### **Вариант 1**

1. Определить заряды комплексных ионов, координационные числа и заряды комплексообразователей в соединениях:  $K_2[PtCl_6]$ ,  $K_2[HgI_4]$ ,  $Na_4[Ni(CN)_6]$ ,  $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ .
2. В каком из растворов комплексных солей:  $K_4[Fe(CN)_6]$  или  $K_3[Fe(CN)_6]$  – при одинаковой молярной концентрации их растворов содержится больше ионов железа? Соответственно  $lg \beta_6$  равны 24 и 31.
3. Выпадет ли в осадок  $AgBrO_3$ , если на 0,1 М раствор комплексной соли  $K[AgS_2O_3]$  подействовать равным объемом 0,1 М раствора бромида калия.

##### **Вариант 2**

1. Определить заряды комплексных ионов, координационные числа и заряды комплексообразователей в соединениях:  $K_3[PtCl_5]$ ,  $K_2[Hg(CNS)_4]$ ,  $Ca_2[Fe(CN)_6]$ ,  $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ .
2. Выпадет ли осадок иодида серебра при действии на 0,2 М раствор соли  $Na[AgS_2O_3]$  равным объемом 0,2 М раствора иодида калия?
3. В каком из растворов одинаковой молярной концентрации комплексных солей:  $K_2[Cd(CN)_4]$  или  $K_2[Ni(CN)_4]$  – концентрация лигандов выше? Вывод подтвердить расчетами.

## Творческие задания

1. Составить схему хода анализа и написать уравнения реакций открытия катионов:

- |   |   |
|---|---|
| а) $\text{Na}^+$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ ;      | д) $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ ; |
| б) $\text{K}^+$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$ ;          | е) $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{K}^+$ , $\text{Hg}^{2+}$ ;     |
| в) $\text{NH}_4^+$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ ;    | ж) $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ ; |
| г) $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ ; | з) $\text{NH}_4^+$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ .  |

2. Составить схему хода анализа и написать уравнения реакций открытия анионов:

- |   |   |
|---|---|
| а) $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ ;      | д) $\text{Cl}^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{NO}_2^-$ ;                         |
| б) $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ ;        | е) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ; |
| в) $\text{Br}^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ ; | ж) $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{NO}_2^-$ ;                       |
| г) $\text{SiO}_3^{2-}$ , $\text{I}^-$ , $\text{S}^{2-}$ ;           | з) $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Br}^-$ .                            |

3. Составить схему хода анализа смеси сухих солей:

- сульфата алюминия и карбоната натрия;
- карбоната натрия и хлорида кальция;
- фосфата натрия и хлорида калия;
- ацетата свинца и хлорида аммония;
- сульфата хрома и хлорида железа (III);
- ацетата серебра и хлорида аммония;
- нитрата никеля и сульфата натрия;
- сульфата меди (II) и бромида калия.

Написать уравнения реакций открытия ионов.

## Контрольно–тестовые задания

### Часть I

#### Задания с выбором ответа

1. Задачей качественного анализа является:

- определение катионов, входящих в состав исследуемого соединения;
- определение анионов, входящих в состав исследуемого соединения;

в) обнаружение отдельных элементов или ионов, входящих в состав исследуемого соединения;  
г) разработка методов определения элементного состава вещества.

2. Реакции и реagenты, дающие возможность открыть данный ион в присутствии других ионов называются:

- а) избирательными;                                  в) характерными;  
б) групповыми;    г) специфическими.

3. Отношение активности иона к общей аналитической концентрации называется:

- а) активностью;    в) ионная сила раствора;  
б) коэффициент активности;                      г) константа диссоциации.

4. Из приведённых ниже формул выберите ту, которая выражает ионное произведение воды:

а)  $K_w = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$                                   в)  $K_w = -lg [H^+]$

б)  $K_w = [H^+][OH^-]$     г)  $K_w = -lg K_{ион}$

5. Основным условием выпадения осадка является:

- а) ионное произведение равно константе растворимости;  
б) ионное произведение больше константы растворимости;  
в) ионное произведение меньше константы растворимости;  
г) присутствие постороннего электролита.

6. Гидролизу по аниону подвергаются соли образованные:

- а) катионами слабых оснований и анионами сильных кислот;  
б) катионами слабых оснований и анионами слабых кислот;  
в) катионами сильных оснований и анионами слабых кислот;  
г) катионами сильных оснований и анионами сильных кислот.

7. Групповым реагентом на катионы  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg_2^{2+}$  является раствор:

- а) NaOH;    в) HCl;  
б)  $H_2SO_4$ ;    г)  $NH_4OH$ .



8. Координационное число комплексообразователя в гексанитрокобальтате (III) натрия  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  равно:

- а) 1;                                в) 6;  
б) 3;                                г) 0.

9. Действием горячей воды можно отделить:

- а) хлорид серебра от хлоридов ртути (I) и свинца (II);  
б) хлорид свинца от хлоридов серебра и ртути (I);  
в) хлорид ртути (I) от хлоридов серебра и свинца (II);  
г) хлориды свинца (II) и серебра от хлорида ртути (I).

10. Если на раствор, содержащий смесь катионов  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  подействовать серной кислотой, то осаждение будет происходить в следующей последовательности:

- а)  $\text{SrSO}_4$ — $\text{BaSO}_4$ — $\text{CaSO}_4$ ,       $K_s (\text{SrSO}_4) = 2 \cdot 10^{-7}$   
б)  $\text{BaSO}_4$ — $\text{CaSO}_4$ — $\text{SrSO}_4$ ,       $K_s (\text{BaSO}_4) = 1 \cdot 10^{-10}$   
в)  $\text{BaSO}_4$ — $\text{SrSO}_4$ — $\text{CaSO}_4$ ,       $K_s (\text{CaSO}_4) = 6 \cdot 10^{-5}$   
г)  $\text{CaSO}_4$ — $\text{BaSO}_4$ — $\text{SrSO}_4$ .

11. Буферным действием не обладает смесь:

- а)  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{HNO}_2$ ;                        в)  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{HNO}_3$ ;  
б)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$ ;                        г)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

12. Окислительная способность перманганата калия сильнее выражена:

- а) в нейтральной среде;                        в) в кислой;  
б) в слабокислой;                                г) в щелочной.

## Часть II

### Задания с кратким ответом

13. Установите соответствие между катионом и реагентом, с помощью которого его можно открыть:

- |                     |   |
|---------------------|---|
| 1) $\text{Fe}^{2+}$ | А) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ |
| 2) $\text{Mn}^{2+}$ | Б) $\text{NaBiO}_3$                                 |
| 3) $\text{Mg}^{2+}$ | В) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$             |

14. Приведите в соответствие формулы веществ и их названия:

- |  |                            |
|--|----------------------------|
| 1) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ | А) берлинская лазурь       |
| 2) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ | Б) турнбулевая синь        |
| 3) $[\text{Hg}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$     | В) хлорид димеркураммония. |

15. Приведите в соответствие количественные характеристики чувствительности с их обозначением:

- |                            |              |
|----------------------------|--------------|
| 1) предельное разбавление  | А) $m$       |
| 2) открываемый минимум     | Б) $V_{min}$ |
| 3) предельная концентрация | В) $V_{lim}$ |
| 4) минимальный объем       | Г) $C_{lim}$ |

Инструкция: в задании № 16 – 19 закончите выражения.

Ответ запишите заглавными буквами.

16. Иониты - это твердые нерастворимые вещества, способные обменивать свои ..... на ионы внешней среды.

17. Мерой электростатического взаимодействия всех ионов в растворе является ..... сила раствора.

18. Число координационных связей, образуемых лигандом с атомом металла – комплексообразователя называется, .....

19. Введение посторонних электролитов обычно повышает растворимость осадка, так как уменьшаются ..... активности ионов.

### Часть III

#### Задания с развернутым ответом

20. Напишите ионное уравнение реакции обнаружения катиона марганца (II) ионами персульфата и подсчитайте сумму коэффициентов.

21. К 2 мл 0,4 М раствора уксусной кислоты прибавлено 3 мл 0,2 М раствора гидроксида натрия. Вычислите концентрацию ионов  $\text{H}^+$  и pH полученной смеси.

22. Составьте схему анализа и напишите уравнения открытия катионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .

23. Смешали одинаковые объемы растворов хлорида свинца и гипсовой воды. Подтвердите расчетом, будет ли выпадать осадок. Запишите уравнение реакции в ионной форме ( $K_s \text{PbSO}_4 = 1,8 \cdot 10^{-8}$ ).

### Список рекомендуемой литературы

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. В двух частях. – М.: Дрофа, 2004.
2. Васильев В.П. Теоретические основы физико-химические методы анализа. – М.: Дрофа, 2004.
3. Васильев В.П., Морозов Р.П., Кочергина Л.А. Практикум по аналитической химии. – М.: Химия, 2000.
4. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1991.
5. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Т. 1,2.- М.: Высшая школа, 2004.
6. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2004.
7. Основы аналитической химии. Практическое руководство/ Фадеев В.И., Шеховцова Т.Н., Иванов В.М.; под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2003.
8. Практикум по аналитической химии/Под ред. Пономарева В.Д., Ивановой Л.И. - М.: Высшая школа, 1983.
9. Практикум по физико-химическим методам анализа/ Под ред. Петрухина О.М. – М.: Путь Альянс, 2006.

10. Тикунова И.В., Шаповалов Н.А., Артеменко А.И. Практикум по аналитической химии и физико-химическим методам анализа. – М.: Высшая школа, 2006.

11. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. Т. 1,2. – М.: Высшая школа, 2001.

Оглавление	
I. Основы качественного анализа	3
I.1. Аналитические классификации катионов	8
I.2. Аналитическая классификация анионов	15
I.3. Лабораторная работа 1. Изучение реакций обнаружения катионов	18
I.4. Лабораторная работа 2. Реакции обнаружения анионов	34
I.5. Лабораторная работа 3. Анализ неизвестного вещества	44
II. Хроматографический анализ	57
II.1. Бумажная хроматография как метод разделения и идентификации ионов	59
II.1.1. Лабораторная работа 1. Разделение и обнаружение катионов III аналитической группы способом осадочной хроматографии	61
II.1.2. Лабораторная работа 2. Разделение и обнаружение катионов VI аналитической группы ( $Ni^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Cd^{2+}$ ) методом распределительной хроматографии	63
II.2. Тонкослойная хроматография	66
II.2.1. Лабораторная работа 1. Разделение аминокислот методом тонкослойной хроматографии	68
II.3. Ионообменная хроматография	71
II.3.1. Лабораторная работа 1. Отделение фосфат-ионов от катионов с помощью катионообменника	73
Программа коллоквиумов	76
Темы контрольных работ	82
Творческие задания	85
Контрольно-тестовые задания	86
Список рекомендуемой литературы	90