

- 5.15. Что является характерным качественным признаком катионов третьей аналитической группы?
- 5.16. Какие характерные качественные реакции на катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} вы знаете?
- 5.17. На чем основано деление анионов на аналитические группы?
- 5.18. Чем отличается анализ анионов от анализа катионов?
- 5.19. Как открывают ионы SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- ?
- 5.20. Что делать, если полученные результаты противоречат друг другу?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Борисова Е.А. Основы химического анализа в экологии / Е.А. Борисова. – Севастополь: Изд-во Сев ГТУ, 2001. – 140 с.
2. Білявський Г.О. Основи екології: теорія та практикум/ Г.О. Білявський, Л.І.Бутченко.-К.:Лібра,2004.-368с.
3. Бокрис О.М. Химия окружающей среды / О.М. Бокрис. – М.:Химия,1982. – 670 с.
4. Блинов Л.Н. Химико-экологический словарь – справочник / Л.Н. Блинов. - СПб.: Лань,2002. – 272 с.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия/В.П. Васильев: В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: Учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. – М.:Дрофа, 2003. - 384 с.: ил. – С. 191-194.
6. Гольдфельд М. Химия и общество /М. Гольфельд. – М.: Мир,1995. – 559с.
7. Горбунов А.И. Теоретические основы общей химии. Учебник для студентов вузов / А.И. Горбунов. – М.: Изд – во МГТУ им. Батмана,2001. – 719 с.
8. Лозановская И.Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении: Учеб. пособие для хим., хим.-технол. и биол. спец. вузов/ И.Н. Лозановская, Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова.-М.: Высшая школа, 1998. - 287 с.

Министерство образования и науки Украины
Севастопольский национальный технический университет



МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторной работе
«Качественный анализ катионов и анионов»
по дисциплине **«Основы химического анализа в экологии»**
для студентов специальности 7.070801
«Экология и охрана окружающей среды»
очной и заочной форм обучения

Заказ № _____ от _____ 2006. Тираж _____ экз. Изд-во СевНТУ.

Севастополь
2006



УДК 504.06(075.8)

Качественный анализ катионов и анионов: Методические указания к лабораторной работе по дисциплине «Основы химического анализа в экологии»/ Сост. Е.А. Борисова. – Севастополь: Изд-во Сев НТУ, 2006. – 28с.

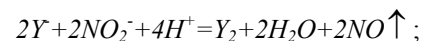
Целью методических указаний является оказание помощи студентам в освоении дисциплины «Основы химического анализа в экологии». Приведены основные теоретические сведения о применении качественного анализа в экологических исследованиях, даны задания, указан порядок выполнения лабораторной работы, требования к отчету и контрольные вопросы.

Методические указания предназначены для студентов дневной и заочной форм обучения, обучающихся по специальности 7.070801 «Экология и охрана окружающей среды».

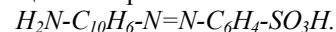
Методические указания рассмотрены и утверждены на заседании кафедры «Прикладная экология и охрана труда» СевНТУ (протокол №5 от 28 декабря 2006 г)

Допущено учебно-методическим центром СевНТУ в качестве методических указаний.

Рецензент: Г.А. Сигора, канд. биол. наук, доцент кафедры ПЭОТ.



- сульфаниловая кислота $H_2N - C_6H_4 - SO_3H$ и 2-нафтиламин $C_{10}H_7 - NH_2$ при взаимодействии с нитрит-ионом образует окрашенный в красный цвет азокраситель состава:



4. СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЁТА О ВЫПОЛНЕНИИ РАБОТЫ.

Каждый студент должен предоставить преподавателю оформленный отчет о лабораторной работе. Форма его может быть произвольной, но все записи должны быть четкими и аккуратными.

В отчете записывают название и цель работы, краткие теоретические сведения, схему (методику) проведения анализа, результаты работы и уравнения химических реакций проделанных опытов. Делаются выводы.

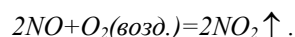
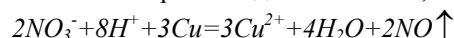
5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.

- 5.1. Что такое качественный анализ?
- 5.2. Какие методы анализа называются химическими, физическими и физико-химическими?
- 5.3. В чем разница между макро- микро- полумикроанализом?
- 5.4. Какие реакции называются аналитическими и каким требованиям они должны удовлетворять?
- 5.5. Каковы условия выполнения химических реакций?
- 5.6. Что подразумевается под специфичностью и чувствительностью реакций?
- 5.7. Как вычисляется предельная концентрация и предельное разбавление?
- 5.8. Какие соотношения существуют между показателями чувствительности реакций?
- 5.9. Какие приборы и реактивы используются при проведении анализа?
- 5.10. На чем основано деление катионов на аналитические группы?
- 5.11. Что такое дробный анализ и в чем суть систематического кода анализа?
- 5.12. Какие катионы относятся к I-ой аналитической группе и чем она отличается от других групп?
- 5.13. Почему экологически важной задачей является определение катиона NH_4^+ и как его открыть?
- 5.14. Что такое тяжелые металлы и в какие аналитические группы катионов они входят?



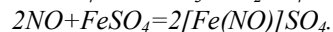
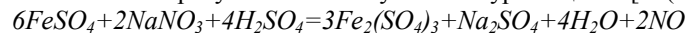
каплю исследуемого раствора и перемешайте. В присутствии аниона NO_3^- появляется интенсивно синяя окраска вследствие окисления дифениламина.

2. Металлическая медь в концентрированной серной кислоте восстанавливает нитрат-ион до окиси азота, окисляющейся на воздухе:



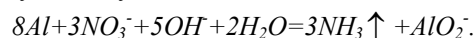
К 2-3 каплям раствора нитрата калия прилейте несколько капель концентрированной серной кислоты, бросьте кусочек металлической меди и нагрейте выделяющийся газ.

3. Сульфат железа с анионом NO_3^- в концентрированном растворе серной кислоты образует комплексную соль бурого цвета $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$:



На часовое стекло поместите каплю раствора нитрата и туда же внесите маленький кристаллик сульфата железа FeSO_4 и прибавьте каплю концентрированной серной кислоты. Вокруг кристалла образуется бурое пятно.

4. Металлический алюминий в сильно щелочной среде восстанавливает нитраты до аммиака, определяемого по посинению влажной красной лакмусовой бумажки:

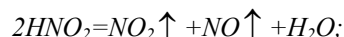
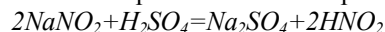


В пробирку поместите 4-5 капель раствора нитрата калия и добавьте 6 капель 6-ти нормального раствора гидроксида натрия. Внесите в раствор кусочек алюминия. отверстие пробирки закройте влажной красной лакмусовой бумажкой. Наблюдайте ее посинение. Дайте объяснение.

Определение нитрит-аниона NO_2^- .

Анион NO_2^- можно отличить от NO_3^- следующими реакциями:

- кислоты разлагают все нитриты с выделением окислов азота:



- иодид калия К в присутствии разбавленной серной кислоты окисляется нитритами до свободного иода, который узнается по посинению крахмала:

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Цель работы.....	4
1. Теоретический раздел.....	4
1.1. Предмет и задачи качественного анализа.....	4
1.2. Методы качественного анализа.....	5
1.3. Чувствительность аналитических реакций.....	7
1.4. Условия проведения качественных аналитических реакций.....	11
2. Приборы и реактивы.....	12
3. Порядок выполнения экспериментальных исследований.....	13
3.1. Анализ катионов.....	12
3.1.1. Первая аналитическая группа.....	16
3.1.2. Вторая аналитическая группа.....	17
3.1.3. Третья аналитическая группа.....	19
3.1.4. Четвёртая аналитическая группа.....	20
3.1.5. Пятая аналитическая группа.....	21
3.1.6. Шестая аналитическая группа.....	22
3.2. Анализ анионов.....	24
3.2.1. Первая аналитическая группа анионов.....	24
3.2.2. Вторая аналитическая группа анионов.....	25
3.2.3. Третья аналитическая группа анионов.....	25
4. Содержание отчёта о выполнении работы.....	27
5. Контрольные вопросы.....	27
Библиографический список	28



ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия – наука о методах определения химического состава веществ и/или их смесей.

Цель качественного анализа – обнаружение, или открытие элементов, или ионов, из которых состоит данное вещество.

Аналитическая химия тесно связано с экологией, с химико-аналитическим контролем загрязняющих веществ (ЗВ) биосферы. Методы аналитической химии широко применяются в санитарно-гигиенических и экологических лабораториях для анализа состава воздуха, в производственных помещениях и в прилегающих к производственным объектам территориях, питьевых и сточных вод, продуктов питания и т.д.

В конце прошлого и в начале нынешнего столетия экологические проблемы, связанные с химическим загрязнением биосферы, резко обострились. В связи с этим интенсификация исследований, поиск эффективных мер охраны биосферы минимизация или полное устранение токсического действия ЗВ техногенного происхождения на компоненты экосистемы стали главными и неотъемлемыми задачами экологии.

Цель работы: Освоить Колориметрические методы анализа катионов и анионов химических загрязняющих веществ, относящихся к различным аналитическим группам.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

1.1. Предмет и задачи качественного анализа

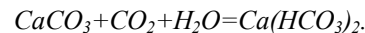
Анализ вещества может проводиться с целью установления качественного или количественного его состава. В соответствии с этим различают качественный и количественный анализ.

Качественный анализ позволяет установить, из каких химических элементов состоит анализируемое вещество и какие ионы, группы атомов или молекул входят в его состав.

При исследовании состава неизвестного вещества качественный анализ всегда предшествует количественному, так как выбор метода количественного определения составных частей анализируемого вещества зависит от данных полученных при его качественном анализе.

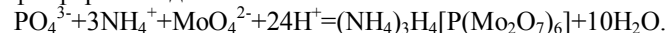
Предмет качественного анализа – развитие теоретических основ, усовершенствование существующих и разработка новых, более совершенных методов определения элементного состава веществ.

Избыток CO_2 приводит к образованию кислой соли и помутнение исчезает:



Определение фосфат-аниона PO_4^{3-} .

Молибденовая жидкость (раствор молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в азотной кислоте) образует с анионами PO_4^{3-} желтый кристаллический осадок фосформолибдата аммония:



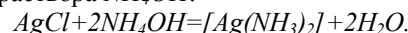
3.2.2. Вторая аналитическая группа анионов (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}).

Групповым реагентом на анионы II группы является азотнокислое серебро в присутствии разбавленной азотной кислоты.

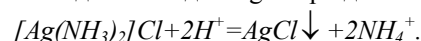
Определение аниона Cl^-

Нитрат серебра AgNO_3 образует с Cl^- белый творожистый осадок хлорида серебра AgCl , нерастворимый в воде и кислотах. Осадок растворяется в гидроксиде аммония NH_4OH , при этом образуется комплексная соль серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. При действии азотной кислоты комплексный ион разрушается и хлорид серебра снова выпадает в осадок. Эти свойства солей серебра используют для открытия аниона Cl^- . Реакцию проводят в такой последовательности:

Выпадение осадка: $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgCl} \downarrow$ растворение AgCl в избытке раствора NH_4OH :



Выпадение осадка AgCl при действии раствором азотной кислоты:



3.2.3. Третья аналитическая группа анионов (NO_3^- , NO_2^- , CH_3^- , COO^-).

Характерной особенностью этой группы является растворимость солей бария и серебра. Поэтому хлорид бария и нитрат серебра не осаждают анионов третьей группы. следовательно, группового реагента нет.

Определение нитрат-аниона NO_3^- .

1. Дифениламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ с анионом NO_3^- образует интенсивно синее окрашивание.

На часовое стекло поместите 4-5 капель раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте. Внесите туда стеклянной палочкой



3.2 Анализ анионов.

В основу классификации анионов положено различие в растворимости соли бария и серебра.

В большинстве случаев анионы открываются дробным методом. Групповые реактивы используются не для отделения группы, а для обнаружения присутствия анионов группы.

По наиболее распространенной квалификации все анионы делятся на три аналитические группы.

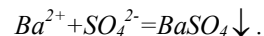
Таблица 4- Классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реактив	Характеристика группы
I	$SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SiO_3^{2-}$	$BaCl_2$ в нейтральном или слабощелочном растворе	Соли бария нерастворимы в воде
II	Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}	$AgNO_3$ в присутствии HNO_3	Соли серебра нерастворимы в воде и в разбавленной азотной кислоте
III	$NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^-$	Группового реагента нет	Соли бария и серебра растворимы в воде

3.2.1. Первая аналитическая группа анионов (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-})

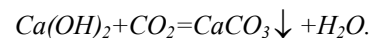
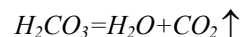
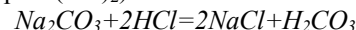
Определение сульфат-аниона SO_4^{2-} .

Хлорид бария $BaCl_2$ образует с анионом SO_4^{2-} белый осадок $BaSO_4$, нерастворимый в кислотах:



Определение карбонат-аниона CO_3^{2-} .

Кислоты разлагают соли угольной кислоты с выделением углекислого газа, который можно обнаружить известковой водой (насыщенный раствор $Ca(OH)_2$):



Задача качественного анализа – определение «качества» веществ или обнаружение отдельных элементов или ионов, входящих в состав исследуемого вещества. Качественный анализ имеет большое методологическое значение в профессиональной подготовке эколога. Лабораторные задания по аналитической химии способствуют развитию научного подхода к изучению экологии и охраны биосферы при химическом загрязнении, помогают вырабатывать умение рассматривать химические явления в их взаимосвязи и взаимодействии, правильно устанавливать в них причины и следствия и делать логические выводы.

1.2. Методы качественного анализа

Методы качественного анализа делятся на физические, физико-химические и химические.

Физические и физико-химические методы анализа основаны на измерении какого-либо параметра системы, который является функцией состава. В физико-химических методах анализа об элементарном свойстве веществ судят по тем или иным характерным свойствам атомов или ионов, определяемых данным методом. Между физическими и физико-химическими методами не всегда можно установить строгую границу. Поэтому их часто объединяют под общим названием «инструментальные методы».

Химические методы основаны на превращении анализируемого вещества в новые соединения, обладающие определёнными свойствами. По образованию характерных соединений элементов и устанавливают элементарный состав веществ [5].

Например, ионы меди Cu^{2+} , а медь относится к тяжёлым металлам, загрязняющим биосферу, можно обнаружить по образованию комплексного иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ лазурно-синего цвета. Химическое превращение, происходящее при этом, называют качественной аналитической реакцией, а вещества, вызывающие это превращение, называют реактивами или реагентами.

Например, для открытия в растворе Fe^{3+} ионов, анализируемый раствор сначала подкисляют хлористоводородной кислотой, а затем прибавляют раствор гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$. В при



сутствии ионов железа Fe^{3+} выпадает синий осадок гексацианоферрата (II) железа $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (берлинская лазурь).

Раствор гексацианоферрата (II) калия является реактивом на ионы железа Fe^{3+} [7].

При анализе смеси нескольких веществ, близких по химическим свойствам их предварительно разделяют и только затем проводят характерные реакции на отдельные вещества (или ионы), поэтому качественный анализ охватывает не только отдельные реакции обнаружения ионов, но и методы их разделения.

Качественные аналитические реакции по способу их выполнения делятся на реакции «мокрым» и «сухим» путём. Первые имеют наибольшее значение. Для проведения их исследуемое вещество должно находиться в растворе. В качественном анализе находят применение только те реакции, которые сопровождается какими-либо хорошо заметными для наблюдателя внешними эффектами изменением окраски раствора, выпадением или растворением осадка, выделением газов обладающих характерным запахом или цветом и так далее.

Особенно часто применяют реакции, сопровождающиеся образованием осадков и изменением окраски раствора, широко используются также реакции идентификации, с помощью которых проверяется правильность «открытия» того или иного иона.

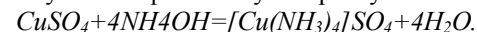
В зависимости от количества анализируемого вещества, объёма раствора и техники выполнения отдельных операций химические методы качественного анализа делятся на макро-, микро-, полу-микро- и ультра-микроанализ.

Таблица 1 – Классификация методов качественного анализа

Наименование	Количество исследуемого вещества, г	Количество исследуемого вещества, мг
Макроанализ (грамм-метод)	1 - 10	10 - 100
Полумикроанализ (сантиграмм-метод)	0.05 – 0.5	1 - 10
Микроанализ (миллиграмм-метод)	$0.001 - 10^{-6}$	$0.1 - 10^{-4}$
Ультрамикроанализ (микрограмм-метод)	$10^{-6} - 10^{-9}$	$10^{-4} - 10^{-6}$

Определение катиона Cu^{2+} .

Гидроксид аммония NH_4OH (избыток) дает аммиакат меди, имеющий красивую сине-фиолетовую окраску:



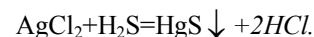
Эту реакцию удобно использовать для открытия катиона Cu^{2+} в присутствии катионов всех групп. Исследуемый раствор (4-5 капель) осторожно выпаривают досуха, охлаждают и на периферическую часть пятна наносят 1 каплю концентрированного раствора аммиака.

Появление интенсивной сине-фиолетовой окраски говорит о присутствии катиона меди.

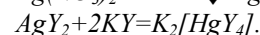
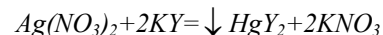
Определение катиона Hg^{2+} .

Соли ртути ЯДОВИТЫ!

Сероводород и тиосульфат натрия в кислой среде с солями двухвалентной ртути при нагревании дают черный осадок сульфида ртути HgS , нерастворимый в разбавленной азотной кислоте:

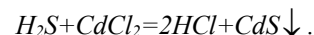


Иодид калия образует с катионами Hg^{2+} красный осадок иодида ртути AgY_2 , растворимый в избытке иодида калия:



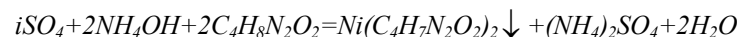
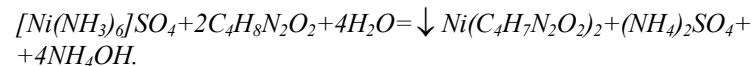
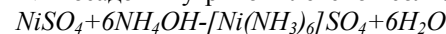
Определение катиона Cd^{2+} .

Сероводород в уксуснокислой среде с катионом Cd^{2+} дает желтый осадок сульфида кадмия CdS :

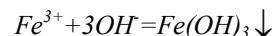


Определение катиона Ni^{2+} .

Диметилглиоксим (реактив Чугаева) в аммиачной среде дает с катионом Ni^{2+} осадок внутрикмоплексной соли:



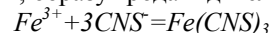
1 Едкие щелочи КОН и NaOH, как и NH₄OH образуют с Fe³⁺ красно-бурый осадок Fe(OH)₃ :



Осадок не растворяется в избытке щелочи в отличие от гидроокиси хрома и аллюминия.

2. Ферроцианид калия K₄[Fe(CN)₆] образуют с Fe³⁺ темно-синий осадок берлинской лазури. Реакцию лучше вести в слабокислых растворах, добавляя к 2-3 каплям раствора сульфата железа (III) 3-4 капли дистиллированной воды, 1-2 капли соляной кислоты и 2 капли раствора реактива.

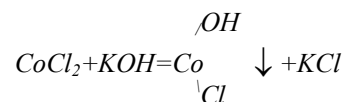
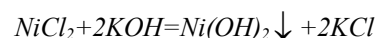
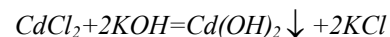
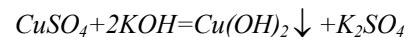
3. Реданид аммония NH₄CNS является качественной реакцией на Fe³⁺, образуя роданид железа кроваво-красного цвета:



3.1.6. Шестая аналитическая группа (Cu²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Ni²⁺).

Все катионы шестой аналитической группы относятся к тяжелым металлам и их соединения опасны для окружающей среды.

Щелочи КОН и NaOH с растворами, содержащими катионы Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ дают аморфные осадки гидроокисей; с катионами Hg²⁺ - окиси; с катионами Co²⁺ - основные соли:



Все эти осадки растворимы в кислотах (HCl; HNO₃; H₂SO₄) и в избытке аммиака, кроме соединений Hg²⁺, которые растворяются в 25% растворе аммиака лишь при добавлении солей аммония.

В пробирку с соответствующими растворами солей добавьте по 3 капли раствора щелочи, перемешайте стеклянной палочкой. Обратите внимание на характер и цвет осадка, затем в каждую пробирку добавьте по 8 капель HCl, перемешайте и обратите внимание на цвет и растворимость осадков.

1.3. Чувствительность аналитических реакций

Знание чувствительности аналитических реакций и умение рассчитать её, позволяет сознательно выбирать необходимые реактивы и брать определённые объёмы реагирующих растворов.

Под чувствительностью реакций понимают то наименьшее количество вещества (иона), которое можно открыть с помощью данного реагента.

Количественно чувствительность реакции характеризуется тремя взаимосвязанными показателями: открываемым минимумом (*m*), предельной концентрацией (*C_{пред}*) или же предельным разбавлением (*V_{пред}*) и минимальным объёмом предельно разбавленного раствора (*V_{мин}*). Открываемым минимумом называется наименьшее количество вещества (иона), которое при определенных условиях можно открыть действием данного реагента. Его величину выражают в микрограммах (мкг)[5].

Например, открываемый минимум микрокристаллоскопической реакции на ион Ca²⁺, обуславливающего жесткость воды, действием серной кислоты равен 0.04 мкг ионов Ca²⁺ в капле раствора. Это значит, что действием серной кислоты можно открыть в исследуемом растворе 0.04 мкг ионов Ca²⁺, а при меньшем содержании кальция реакция не удастся.

Чем меньше открываемый минимум, тем чувствительнее реакция, тем полнее и быстрее она протекает.

Предельной концентрацией называется отношение единицы массы определяемого иона к массе наибольшего количества растворителя, выраженной в тех же единицах.

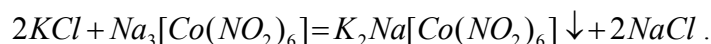
Растворителем чаще служит вода, поэтому ее массу в граммах можно заменить числом миллилитров, то есть объемом. В этом случае предельная концентрация показывает отношение 1г определяемого иона к максимальному объему воды в миллилитрах (г/мл). Обозначается она (*C_{пред}*).

Величина, обратная предельной концентрации, называется предельным разбавлением. Предельное разбавление показывает, в каком количестве водного раствора (в мл) содержится 1г определяемого иона (*V_{пред}*).



Определение предельной концентрации и предельного разбавления довольно сложно. В общем же виде эти определения можно представить так. Пусть, например, для определения предельной концентрации ионов K^+ , был приготовлен раствор KCl , содержащий 1г – ион K^+ в 1 л или 1,9069 г KCl в 1л.

Опытным путем было найдено, что при разбавлении этого раствора в 50 раз реакция на ион KCl гексанитритом (III) кобальта натрия удастся на 50%



То есть из 100 определений в 50 случаях получается положительный результат реакции, сопровождающийся выделением желтого кристаллического осадка $K_2Na[Co(NO_2)_6]$, а в остальных случаях результат оказывается отрицательным.

Исследуемый раствор, с которым реакция открытия удастся на 50% называется предельно разбавленным, а концентрация его – предельной или минимальной. При дальнейшем разбавлении такого раствора число отрицательных результатов становится все больше и больше и, наконец, реакция совсем не удастся.

Пример 1.

Вычислить предельную концентрацию и предельное разбавление раствора хлорида калия.

$$C_{пред} = \frac{m(K^+)(г)}{m(H_2O)(г)} = \frac{1}{1000 \cdot 50} = \frac{1}{50000} (г).$$

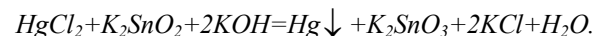
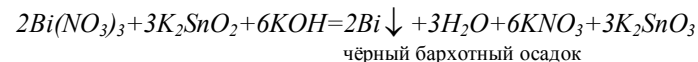
$$\text{Так как } 1г H_2O \text{ занимает объем } 1 \text{ мл, то } C_{пред} = \frac{1}{50000} (г / мл).$$

Предельное разбавление – величина, обратная предельной концентрации.

$$V_{пред} = \frac{1}{C_{пред}} (мл / г).$$

Налейте в пробирку 3-4 капли раствора хлорида Zn , добавьте 2-3 капли ацетата натрия CH_3COONa и 5-7-капель сероводородной воды. Наблюдайте за образованием осадка и растворением его с изменением pH определяемой индикаторной бумажкой.

Анализ смеси катионов IV группы проводят дробным методом, начиная с определения Sn^{2+} путем восстановления солей висмута и ртути щелочным раствором, содержащим катион Sn^{2+} :



3.1.5. Пятая аналитическая группа (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+})

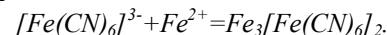
Катионы этой группы со щелочами образуют гидроокиси, нерастворимые в воде и в щелочах, но под действием минеральных кислот (HNO_3 , HCl , H_2SO_4) они легко переходят в раствор.

Наиболее практическое значение для экологических исследований имеет определение катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Определение катионов Fe^{2+} .

Растворы солей закиси железа окрашены в бледно-зеленый цвет, разбавленные растворы бесцветны.

1. Ферроцианид калия $K_3[Fe(CN)_6]$ является реагентом на катион Fe^{2+} и дает с ним синий осадок (турнбулева синь) нерастворимый в кислотах



В пробирку налейте 2-3 капли раствора сульфа железа, добавляют 4-5 капель дистиллированной воды и 2 капли реактива. Обратите внимание на цвет осадка и растворимость его в кислотах и щелочах.

2. Даметилглиоксим (реактив Чугаева) образует с катионом Fe^{2+} внутрикампеексную соль карминово-красного цвета.

Определение катионов Fe^{3+} .

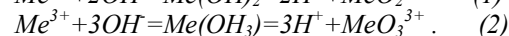
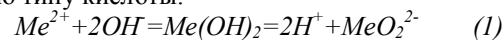
Растворы солей трехвалентного железа имеют желтую или красную окраску.



3.1.4. Четвертая аналитическая группа

(Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+})

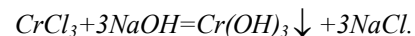
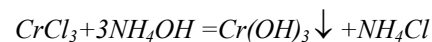
Групповым реагентом являются избыток щелочи с образованием амфотерных гидроокисей, диссимилирующих в растворе и по типу основания и по типу кислоты:



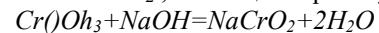
Хром, цинк и др. катионы этой группы так же относятся к тяжелым металлам, поступающим в биосферу разнообразными путями в следствии техногенного рассеяния.

Определение катиона Cr^{3+} .

Едкие щелочи и гидроокись аммония образуют с катионом Cr^{3+} осадок гидроокиси хрома $Cr(OH)_3$ серо-зеленого или серо-фиолетового цвета:

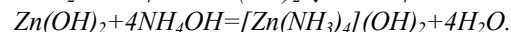
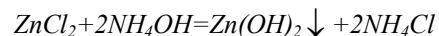


При избытке щелочи гидроокись хрома растворяется с образованием хромита $NaCrO_2$, имеющего красивую ярко-зеленую окраску:

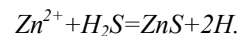
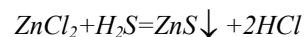


Определение катиона Zn^{2+} .

1. Гидрооксид аммония дает катионам Zn^{2+} белый осадок гидроксида цинка растворимый в избытке реагента с образованием комплексного соединения – аммиаката цинка $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$:



2. Сероводород H_2S образует с катионом Zn^{2+} белый осадок сульфида цинка ZnS :



Следовательно, для рассмотренного примера

$$V_{пред} = \frac{1}{1/50000} = 50000 \text{ (мл / г)}.$$

Реакция будет тем чувствительнее, чем меньше предельная концентрация или чем больше предельное разбавление исследуемого раствора.

Минимальным объемом ($V_{мин}$) предельно разбавленного раствора называется объем раствора, содержащий открываемый минимум определяемого иона. Между этими тремя показателями существует определенное соотношение

$$m = C_{пред} \cdot V_{мин} \cdot 1 \cdot 10^6 \quad (1)$$

откуда

$$C_{пред} = \frac{m}{V_{мин} \cdot 1 \cdot 10^6} \quad (2)$$

Но так как $C_{пред}$ - это дробь, в которой числитель равен единице, то формула (2) принимает вид:

$$C_{пред} = \frac{V_{мин} \cdot 1 \cdot 10^6}{m} \quad (3)$$

Если вместо $C_{пред}$ дано $V_{пред}$ между которыми существует соотношение:

$$C_{пред} = \frac{1}{V_{пред}}, \quad (4)$$

то формула (1) приобретает вид:



$$m = \frac{1 \cdot V_{\text{мин}} \cdot 1 \cdot 10^6}{V_{\text{пред}}} \quad (5)$$

Минимальный объём предельно разбавленного раствора можно вычислить из формулы (5):

$$V_{\text{мин}} = \frac{m \cdot V_{\text{пред}}}{1 \cdot 10^6} \quad (6)$$

Рассмотрим эту важную практическую задачу качественного анализа на примерах.

Пример 2.

Вычислить открываемый минимум реакций открытия катионов меди, если предельная концентрация ионов меди в растворе равна 1:250000 г/мл, а минимальный объём исследуемого раствора, необходимый для открытия иона Cu^{2+} действием гидроксида аммония равен 0,05 мл.

Решение

$$m = C_{\text{пред}} \cdot V_{\text{мин}} \cdot 1 \cdot 10^6 = \frac{1 \cdot 0,05 \cdot 10^6}{250000} = \frac{1 \cdot 5 \cdot 10^{-2} \cdot 10^6}{2,5 \cdot 10^5} = 2 \cdot 10^4 \cdot 10^{-5} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ мкг},$$

т.к. множитель $1 \cdot 10^6$ переводит г в мкг, т.к. величину открываемого минимума выражают в микрограммах.

Пример 3.

Вычислить открываемый минимум ионов Ni^{2+} , если предельное разбавление ионов Ni^{2+} в растворе равно 400000 мл/г, минимальный объём раствора, необходимый для открытия никеля с диметилглиоксимом, равен 0,02 мл.

Решение

$$m = \frac{V_{\text{мин}} \cdot 1 \cdot 10^6}{V_{\text{пред}}} = \frac{0,02 \cdot 10^6}{400000} = \frac{2 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 10^6}{4 \cdot 1 \cdot 10^5} = 0,5 \cdot 10^{-1} \text{ (мкг)}$$

или 0,05 мкг.

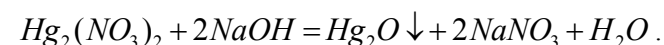
Эта реакция позволяет открыть его в присутствии катионов всех аналитической групп.

Для выполнения эксперимента возьмите три пробирки с 3-5 каплями раствора нитрата свинца и прилейте в каждую из них соответствующие реагенты. Обратите внимание на цвет, характер и растворимость осадков.

Растворы этих солей содержат катионы Hg_2^{2+} , в которых ртуть электрохимически одновалентна, так как два положительных заряда приходятся в этом ионе на два атома ртути.

На предметное стекло поместите каплю исследуемого раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и добавьте туда каплю 2% азотной кислоты и каплю дифенилкарбазона (дитизон). Капля окрашивается в синий или фиолетовый цвет; такую же окраску дают катионы двухвалентной ртути.

Щелочи образуют с Hg_2^{2+} черный осадок закиси ртути

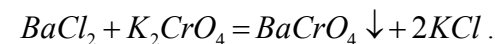


Для анализа катионов II группы необходимо применять систематический ход анализа, то есть последовательно выделять каждый катион из этой смеси и затем открывать их.

3.1.3. Третья аналитическая группа (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+})

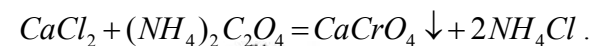
Ион SO_4^{2-} с этими катионами образует осадки, с катионами других аналитических групп осадка нет.

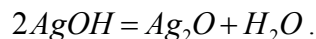
Этот катион открывают в присутствии Sr^{2+} и Ca^{2+} прибавляя к раствору хлорида бария каплю раствора хромата калия. Образующийся желтый осадок хромата бария не растворим в уксусной кислоте (хроматы стронция и кальция растворимы).



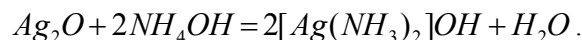
Определение катиона Ca^{2+}

Растворимые соли щавелевой кислоты (например, оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) образуют с Ca^{2+} белый кристаллический осадок

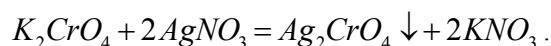




Оксид серебра растворяется в гидроокиси аммония.



2. Хромат калия K_2CrO_4 дает с Ag^+ осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 кирпично-красного цвета, растворимый в HNO_3 и в растворе NH_4OH .

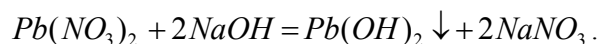


Реакцию проводят при pH от 6,5 до 7,5, так как в сильноокислой среде осадок не образуется.

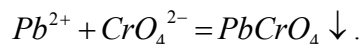
В пробирку берут 2-3 капли раствора нитрата серебра и прибавляют 3-4 капли дистиллированной воды, а затем 1-2 капли хромата калия. Наблюдают цвет осадка и его растворимость.

Определение катиона Pb^{2+}

1. Щелочи KOH и $NaOH$ образуют с Pb^{2+} белый осадок $Pb(OH)_2$ растворимый в кислотах и щелочах.

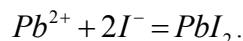


2. Хромат калия K_2CrO_4 образует малорастворимый хромат свинца желтого цвета



Осадок растворим в едких щелочах, но не растворим в уксусной кислоте.

3. Ион I^- образует с Pb^{2+} желтый осадок PbI_2 .



1.4. Условия проведения качественных аналитических реакций

К ним относятся: концентрация реагирующих веществ, реакция среды, температура.

Для использования той или иной аналитической реакции необходимо, чтобы она была достаточно специфична и чувствительна. Реакция тем специфичнее, чем меньшее число ионов будет ее давать.

Например: реакция на ион NH_4^+ действием щелочи при нагревании сопровождается выделением аммиака. Из числа известных неорганических соединений в данных условиях аммиак может образовываться только из солей аммония, а следовательно, эта реакция является специфической для открытия катиона NH_4^+ .

Однако строго специфических реакций и реагентов, реагирующих только с одним ионом, очень мало.

В большинстве случаев другие ионы, присутствующие в растворе, мешают реакции открытия, так как сами вступают в реакцию со взятым реагентом или связывают открываемый ион в комплексные соединения.

Аналитические реагенты, взаимодействующие с ограниченным числом ионов, называются избирательными или селективными. Чем меньше число ионов, вступающих в реакцию с данным реагентом, тем более избирательным является этот реагент.

Влияние посторонних ионов на характерную реакцию данного иона с соответствующим реагентом зависит от их концентрации и от условий проведения реакции.

Влияние концентрации постороннего иона на данную реакцию характеризуется предельным отношением, показывающим отношение концентрации определяемого иона к концентрации постороннего иона

$$\text{предельное отношение} = \frac{C_{\text{определяемого иона}}}{C_{\text{постороннего иона}}}.$$

Предельное отношение является мерой специфичности реакции. Если в присутствии посторонних ионов реакция не удается и концентрация посторонних ионов выше предельного отношения, то последние маскируются путем связывания их в прочные комплексные соединения.

Например, ионы Ni^{2+} открываются при помощи диметилглиоксима в аммиачной среде. Этой реакции мешают ионы Fe^{3+} , так как они с гидроксидом аммония образуют коричневатобурый осадок гидроксида



железа $Fe(OH)_3$. Поэтому ионы Fe^{3+} надо предварительно удалить, осадив их в виде $Fe(OH)_3$ и отфильтровав осадок. Можно связать ионы

Fe^{3+} в комплексные ионы $[FeF_6]^{3-}$ путём прибавления фторида натрия NaF . Также поступают и при прибавлении ионов Co^{2+} . Роданид аммония образует с ионами Co^{2+} комплексное соединение тетрародано-(II) кобальтат аммония $(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$ интенсивно-синего цвета, а с ионами Fe^{3+} - роданид железа $Fe(SCN)_3$, окрашенный в кроваво-красный цвет. Ионы железа мешают открытию Co^{2+} , поэтому добавлением к исследуемому раствору фторида натрия связывают ионы железа в прочный комплекс $Na_3[FeF_6]$, не реагирующий с роданидом аммония.

Связывание мешающих ионов в комплексы является примером аналитической маскировки, которая широко применяется в дробном методе анализа. Этот приём ускоряет и упрощает процесс анализа и позволяет открывать ионы в присутствии посторонних ионов. В том случае, когда к определению каждого данного иона приступают только после того, как все другие элементы, мешающие его открытию, будут предварительно удалены из раствора, имеет место систематическое открытие элементов или систематический ход анализа.

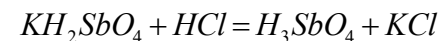
2. ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ

Для проведения качественного анализа наиболее распространенным полумикрометодом обычно применяют стеклянную и фарфоровую посуду, пробирки различного объёма, капельные или капиллярные пипетки для взятия проб, стаканы ёмкостью 10-15 мл, предварительно промытые хромовой смесью (раствор дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ в серной кислоте H_2SO_4 $\rho=1,84$) или тёплым щёлочным раствором перманганата калия $KMnO_4$ и тщательно сполоснутые дистиллированной водой.

Для анализа ионов применяют только химические реактивы марки х. ч. (химически чистые) или ч.д.а. (чистые для анализа).

В качестве растворителя обычно применяется дистиллированная вода. Растворы реагентов должны быть свежеприготовленными.

Кислоты разлагают дигидроантимонат калия с образованием белого аморфного осадка метасурьмяной кислоты $HSbO_3$



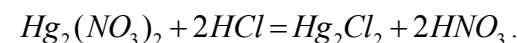
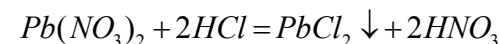
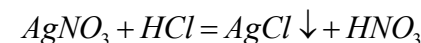
Таким образом катионы NH_4^+ и Na^+ можно открыть в отдельных пробирках анализируемой пробы в присутствии катиона K^+ .

Мешающим ионом является NH_4^+ , поэтому его удаляют из раствора, выпариванием досуха и прокаливанием до полного прекращения выделения белого «дыма». Остаток растворяют в дистиллированной воде, проверяют отрицательную реакцию на реактив Несслера и приступают к открытию катиона K^+ , обрабатывая исследуемый раствор 3-4 мя каплями кобальтинитрита натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Желтый осадок кобальтинитрита натрия-калия $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ укажет на присутствие катиона калия K^+ .

3.1.2. Вторая аналитическая группа (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+})

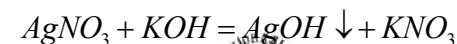
Катионы свинца и ртути представляют особую опасность для биосферы, входя в группу поллютантов, получивших общее название «тяжелые металлы» (ТМ).

Катионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} при взаимодействии с солями образуют осадки, что дает возможность выделять их из смеси катионов всех аналитических групп.



Определение анионов Ag^+

1. Едкие щелочи образуют с катионом Ag^+ бурый осадок окиси серебра Ag_2O .



3.1.1. Первая аналитическая группа (K^+ , Na^+ , NH_4^+)

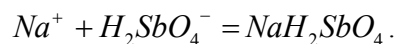
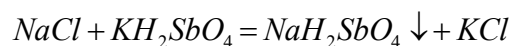
Соли хорошо растворимы в воде. Группового реактива нет. Систематический ход анализа. Смеси катионов 1 группы.

Катион NH_4^+ можно открыть в присутствии K^+ и Na^+ реактивом Несслера (смесь комплексной соли $K_2[HgI_4]$ и KOH) образующего с катионом NH_4^+ красно-бурый осадок:



К капле разбавленного раствора соли аммония добавляют 1-2 капли реактива Несслера, при этом выпадает осадок. Реакция очень чувствительная.

Катион Na^+ дигидроантимонатом калия (KH_2SbO_4), образующим с катионом Na^+ белый кристаллический осадок дигидроантимоната натрия NaH_2SbO_4



К 5-6 каплям раствора соли натрия прибавляют такой же объем реактива. Стенки пробирки натирают стеклянной палочкой до выпадения осадка. Среда раствора должна быть нейтральной или слабощелочной. Реакцию следует вести на холоде.

3. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1. Анализ катионов

Группа катионов, которая с каким-либо одним реактивом (при определённых условиях) может давать осадные аналитические реакции, называется – аналитической группой.

Деление катионов на аналитические группы основано на их отношении к различным анионам.

Общепринятыми являются две классификации: сульфидная и кислотнo-щелочная.

В основу сульфидной классификации положено отношение катионов к сульфид- и карбонат- анионам. В таблице 2 представлена сульфидная классификация. Выделяют 5 аналитических групп.

Таблица 2 – Разделение катионов на группы по сульфидной классификации

Группа	Катионы	Групповой реактив	Получаемые соединения	Групповая характеристика
I	K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}	Нет		Сульфиды и карбонаты растворимы в воде. $MgCO_3$ растворяется только в присутствии солей аммония
II	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	Карбонат аммония $(NH_4)_2CO_3$	Осадок $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$	Сульфиды растворимы в воде, карбонаты нерастворимы в воде



III	$Al^{3+}, Cr^{3+},$ $Fe^{2+}, Fe^{3+},$ $Ni^{2+}, Co^{2+},$ Mn^{2+}, Zn^{2+} и другие	Сульфид аммония $(NH_4)_2S$	Осадок $Al(OH)_3,$ $Cr(OH)_3,$ $FeS, Fe_2S_3,$ $NiS, CoS,$ MnS, ZnS	Сульфиды нерастворимы в воде, растворимы в разбавленных кислотах (или разлагаются водой с образованием гидроокисей, растворимых в кислотах)
IV	$Pb^{2+}, Bi^{3+},$ $Cu^{2+}, Cd^{2+},$ $Hg^{2+}, As^{3+},$ $Sb^{3+}, Sb^{2+},$ Sn^{4+}	Сероводород H_2S в присутствии соляной кислоты HCl	Осадок $PbS, Bi_2S_3,$ $CuS, CdS,$ $HgS,$ $As_2S_3, Sb_2S_3,$ SnS, Sn_2S_3	Сульфиды нерастворимы в разбавленных кислотах
V	$Ag^+, Hg_2^{2+},$ Pb^{2+}	Соляная кислота HCl	Осадок $AgCl, Hg_2Cl_2,$ $PbCl_2$	Хлориды нерастворимы в воде

По кислотно-щелочной классификации катионы делятся на группы по их отношению к серной и соляной кислотам, к едким щелочам и гидроокиси аммония. В таблице 3 представлена кислотно-щелочная классификация.

Таблица 3 – Разделение катионов на группы по кислотно-щелочной классификации

Группа	Катионы	Групповой реактив	Получаемые соединения	Групповая характеристика
I	$K^+, Na^+,$ NH_4^+	Нет		Хлориды, сульфаты и гидроокиси растворимы в воде

II	$Ag^+, Pb^{2+},$ Hg_2^{2+}	2 Н раствор HCl	Осадок $AgCl, PbCl_2,$ Hg_2Cl_2	Хлориды нерастворимы в воде
III	$Ba^{2+}, Sr^{2+},$ Ca^{2+}	2 Н раствор H_2SO_4	Осадок $BaSO_4, SrSO_4,$ $CaSO_4$	Сульфаты нерастворимы (или плохо растворимы) в воде и кислотах
IV	$Zn^{2+}, Al^{3+},$ $Cr^{3+}, Sn^{2+},$ $Sn^{4+}, As^{3+},$ As^{5+}	Избыток 4Н раствора $NaOH$ или KOH	Раствор $ZnO_2^{2-}, AlO_2^-,$ $CrO_2^-, SnO_2^{2-},$ $SnO_3^{2-}, AsO_3^{3-},$ AsO_4^{3-}	Гидроокиси растворимы в избытке едкой щелочи
V	$Mg^{2+}, Mn^{2+},$ $Bi^{3+}, Fe^{2+},$ $Fe^{3+}, Sb^{3+},$ Sb^{5+}	Избыток 25-процентного раствора NH_4OH	$Mg(OH)_2,$ $Mn(OH)_2,$ Осадок $Bi(OH)_3,$ $Fe(OH)_2,$ $Fe(OH)_3,$ $Sb(OH)_3,$ H_3SbO_4	Гидроокиси нерастворимы в избытке едкой щелочи
VI	$Cu^{2+}, Hg^{2+},$ $Cd^{2+}, Co^{2+},$ Ni^{2+}	Избыток 25-процентного раствора NH_4OH	$[Cu(NH_3)_4]^{2+},$ $[Hg(NH_3)_4]^{2+},$ $[Cd(NH_3)_4]^{2+},$ $[Co(NH_3)_4]^{2+},$ $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	Аммиакаты (гидроокиси) растворимы в избытке раствора аммиака

