***Тема: Качественный химический анализ катионов и анионов***

***План лекции:***

1. Введение. Основные понятия
2. Схемы деления катионов на группы
3. Кислотно-основная схема разделения катионов
   1. Первая аналитическая группа (ионы Li+, Na+, K+, NH4+)
   2. Вторая аналитическая группа (ионы Ca2+, Sr2+, Ba2+)
   3. Третья аналитическая группа (ионы Ca2+, Sr2+, Ba2+)
   4. Четвертая аналитическая группа (ионы Zn2+, Al3+, Cr3+, Cr (VI), Sn2+, Sn (IV))
   5. Пятая аналитическая группа (ионы Mg2+, Mn2+, BiO+, Fe2+, Fe3+, Sb (III), Sb (V))
   6. Шестая аналитическая группа (ионы Co2+, Ni2+, Cu2+, Cd2+, Hg2+)
4. Качественный анализ анионов. Аналитическая классификация анионов по группам

# Введение. Основные понятия

Качественный анализ – раздел аналитической химии, посвященный установлению каче- ственного состава веществ, то есть обнаружению элементов и образуемых ими ионов, входя- щих в состав и простых, и сложных веществ. Делают это с помощью химических реакций, ха- рактерных для данного катиона или аниона, позволяющих обнаружить их как в индивидуаль- ных веществах, так и в смесях.

Исторически классический качественный анализ развивался как анализ неорганических катионов и анионов (и лишь самых простейших органических анионов, таких, например, как ацетат-ион и оксалат-ион). Качественный анализ органических соединений, основанный пре- имущественно на открытии этих веществ по реакциям на функциональные группы, развивался параллельно со становлением органической химии и нашел особенно широкое применение в фармацевтическом анализе, поскольку очень многие лекарственные препараты включают орга- нические вещества.

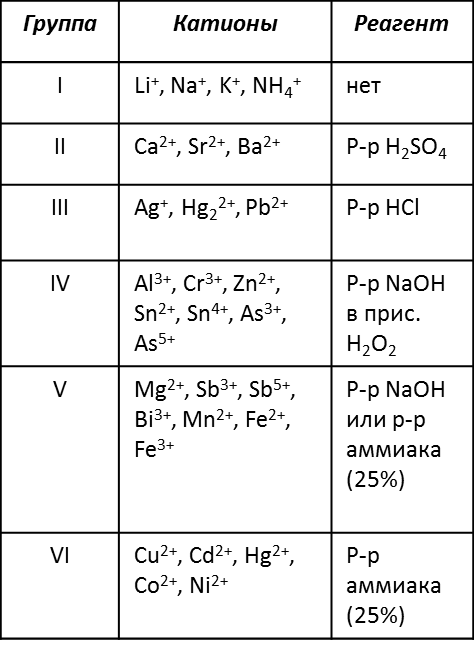
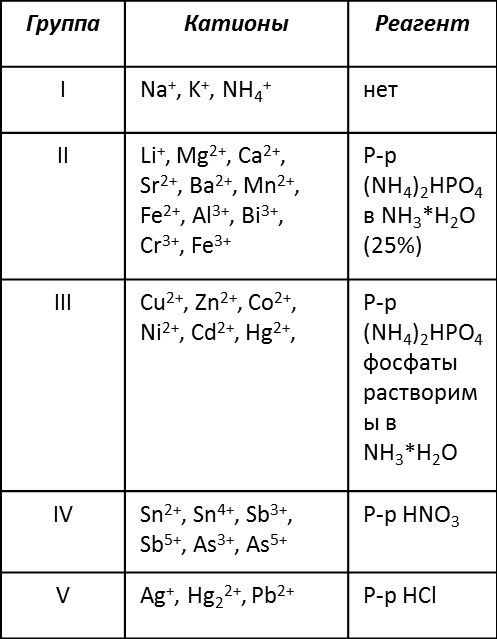
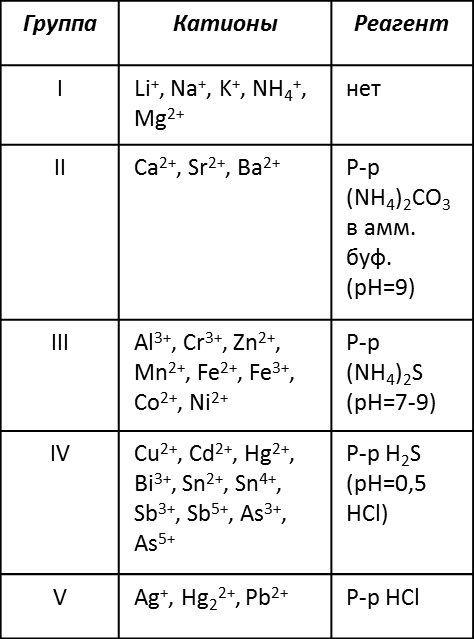
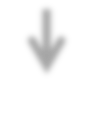
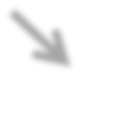
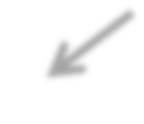
После исследований самого крупного аналитика XVIII в. Т.Бергмана, разработавшего методы качественного и количественного анализа, французский химик Л.Ж.Тенар применил систематический качественный анализ некоторых катионов, основанный на свойствах сульфи- дов металлов.

Успешная попытка систематизировать многочисленные аналитические реакции с уча- стием соединений металлов по определенной логической схеме была осуществлена немецким химиком Генрихом Розе и описана в 1829 г. в его книге «Руководство по аналитической хи- мии». Но его схема была далека от идеала, поэтому в 1841 г. знаменитый немецкий химик К.Р. Фрезениус в книге «Руководство по качественному анализу» предложил более совершенную схему систематического качественного химического анализа многих элементов. Для построе- ния своей схемы он выбрал систему, содержавшую наиболее важные, по его мнению, металлы и их соединения, которые он разбил на шесть групп.

После открытия Д.И Менделеевым в 1869 г. периодического закона оказалось возмож- ным дать более глубокое научное обоснование принадлежности металлов к той или иной ана- литической группе.

Химические реакции, пригодные для качественного анализа, должны сопровождаться заметным внешним эффектом. Это может быть:

* выделение газа
* изменение окраски раствора



2

**-**

**-**

* выпадение осадка
* растворение осадка
* образование кристаллов характерной формы.

В первых четырех случаях за протеканием реакции наблюдают визуально, кристаллы рассматривают под микроскопом.

Для качественного анализа используют не только химические, но и физические и физи- ко-химические методы, например, люминесценцию (многие вещества светятся при УФ- облучении) или фотометрию пламени (летучие соединения ионов щелочных и щелочно- земельных металлов придают пламени горелки характерную окраску).

Для получения правильных результатов необходимы реакции, выполнению которых не мешают другие присутствующие ионы. Для этого нужны **специфические (**взаимодействующие только с определяемым ионом) или хотя бы **селективные (избирательные)** реагенты.

К сожалению, селективных, тем более специфических реагентов очень мало, поэтому при анализе сложной смеси приходится прибегать к *маскированию* мешающих ионов, переводя их в реакционно инертную форму, или, чаще, к *разделению* смеси катионов или анионов на со- ставные части, называемые **аналитическими группами.** Делают это с помощью специальных **(групповых)** реагентов, которые с рядом ионов, реагируя в одних и тех же условиях, образуют соединения с близкими свойствами – малорастворимые осадки или устойчивые растворимые комплексы. Это и позволяет разделить сложную смесь на более простые составные части.

Количественная характеристика методик качественного анализа - предел обнаружения, то есть минимальное количество искомого компонента (*в мкг или нг*), которое может быть надежно идентифицировано: для растворов используется величина предельной концентра- ции Сx, min или обратная ей величина предельного разбавления *Dх* (*предельный объем раствора, который приходится на 1 мкг определяемого компонента*). Предел обнаружения и Сх, min связаны друг с другом выражением:

http://www.chemport.ru/data/chemipedia/imgs/1-53.jpg

Иногда пользуются величиной *pDx=-lgDx*; для большинства микрохимических реакций каче- ственного анализа ***pD*x = 4-6**.

# Схемы деления катионов на группы

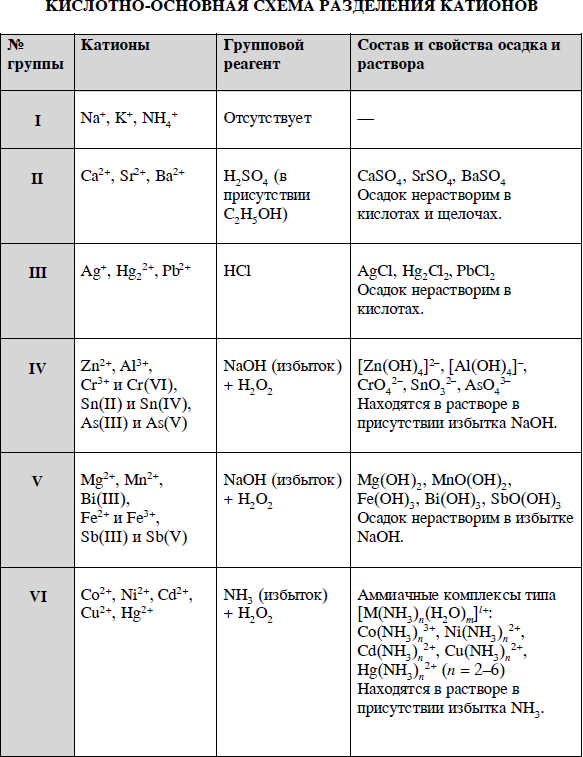
*Катионы с зарядом 5+ и выше не существуют из-за неблагоприятного соотношения заряд/радиус, поэтому As и Sb в степени окисления +5 образуют кислородсодержащие ионы ASO 3-. Другой пример – Mn в степени окисления +7 существует в виде иона*

*4*

*MnO4*−*.*

Изучать будем реакции обнаружения только **выделенных** катионов по кислотно- основной схеме, поскольку данная классификация катионов основана на использовании в каче- стве групповых реагентов водных растворов кислот и оснований, что наиболее применимо для наших условий.

# Кислотно-основная схема разделения катионов



* 1. **Первая аналитическая группа (ионы Li+, Na+, K+, NH4+)**

Групповой реагент на катионы Nа+, K+ и NH4+ отсутствует.

* + - Большинство солей, в которых анион имеет радиус сопоставимый по размеру с радиу- сом катионов, хорошо растворимы в воде. В ряде случаев малорастворимые соединения обра- зуются с крупными и/или гидрофобными анионами. Например, ион калия образует малораство- римое в воде соединение K[B(C6H5)4] при взаимодействии с крупным и гидрофобным анионом тетрафенилбората.
    - В водных растворах катионы I группы бесцветны и окраска их солей или комплексов обусловлена окраской аниона. Например, фиолетово-малиновая окраска перманганата калия определяется анионом MnO4-. Соответственно, хроматы желтого, а дихроматы оранжевого цве- та.
    - Гидроксиды K+ и Nа+ являются сильными основаниями, а раствор аммиака проявляет слабоосновные свойства (р*К*а аммиака в воде = 9,26).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ***Определяемый катион*** | ***Эмиссия ато- мов в пламени*** | ***Характерные аналитические реакции*** |
| **Li+** | Пламя окраши- вается в карми- ново-красный  цвет | Ионы лития образуют малорастворимые белые осадки карбонатов и фосфатов. Помимо этого с кобальтинитритом и цинкуранилацетатом  - ионы лития дают желтый осадок, поэтому они будут мешать от-  крытию ионов натрия и калия. |
| **Na+** | Пламя окраши- вается солями натрия в жел- тый цвет и устойчивая окраска не ис- чезает в тече- ние нескольких секунд. Вывод о присутствии солей натрия нужно делать с большой осто- рожностью и только при  очень яркой окраске пламе- ни. | 1. Реакция с цинкуранилацетатом. Образуется малорастворимое со- единение, которое выделяется из раствора в виде характерных тет- раэдрических или октаэдрических кристаллов, которые открывают микрокристаллоскопическим методом.    20-кратные количества ионов аммония и магния не мешают прове- дению реакции, но при более высоких концентрациях эти ионы оса- ждаются цинкуранилацетатом.  Предел обнаружения – около 0,8 мкг. Высокочувствительна.  *Микрокристаллоскопия — метод качественного микрохимиче- ского обнаружения неорганических и органических веществ по образованию характерных кристаллических осадков при дей- ствии небольших количеств реактивов на каплю (около 10–3 мл) анализируемого раствора на предметном стекле. Осадок иссле- дуют под микроскопом (увеличение в 60–250 раз). Аналитиче- ским сигналом является внешний вид осадка — форма, окраска, размер, взаимное расположение кристаллов. В более сложных случаях определяют некоторые кристаллографические и кри- сталлооптические константы (углы между гранями кристаллов, угол погасания, палеохроизм и др.), используя поляризационный микроскоп. Иногда для наблюдения и исследования кристаллов применяют ультрафиолетовую и электронную микроскопию.*  *Микрокристаллоскопические реакции в большинстве случаев от- личаются низкими пределами обнаружения, который для орга- нических и неорганических соединений достигает 10–8–10–9 г в*  *капле раствора.* |
| **K+** | Пламя газовой горелки окра- шивается соля- ми калия в фи- олетовый цвет. | 1. Реакция с Na3[Co(NO2)6]. Реакцию проводят при рН=4-5 (напри- мер в водном растворе уксусной кислоты), при этом образуется жел- тый осадок малорастворимой соли:    Обнаружению ионов калия мешают ионы аммония, которые в тех же условиях образуют желтый осадок соли аммония. Проведению реакции также мешают иодид-ионы, которые окисляются нитрит- ионами в слабокислой среде до свободного иода, который маскирует окраску осадка.  Реакция высокочувствительна и фармакопейная: предел обнаруже- ния 4 мкг, мешают ионы лития и аммония. |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | 1. Реакция с Na2Pb[Cu(NO2)6]. Реакцию проводят в нейтральной сре- де, при этом образуются характерные черные и/или коричневые ку- бические кристаллы (рассматривают под микроскопом).     Реакция высокочувствительна: открываемый минимум 0,15 мкг, предельное разбавление 6\*103 мл/г.   1. Реакция с винной кислотой и гидротартратом натрия – образова- ние бесцветного кристаллического осадка: |
| **NH +**  **4** | - | 1. Разложение солей аммония в щелочных растворах. При действии щелочей на водные растворы солей аммония и нагревании выделя- ется газообразный аммиак. Последний обнаруживают в парах сле- дующими способами:   * по изменению цвета фильтровальной бумаги, обработанной солями ртути. При контакте с парами аммиака бумага окрашивается в чер- ный цвет в результате выделения металлической ртути; * по изменению цвета индикаторной бумаги.   Реакция специфична и высокочувствительна: предел обнаружения равен 0,01 мкг, предельная концентрация 2\*10-7 г/мл, предельное разбавление 5\*106 мл/г.   1. Разложение солей аммония. Большинство солей аммония разлага- ется при нагревании или возгоняется:      1. Реакция с реактивом Несслера (фармакопейная). Катионы аммо- ния образуют с реактивом Несслера красно-бурый осадок:   NH + + 2[HgI ]- + 2OH- = [(IHg) NH ]I + 5I- + 2H O  4 4 2 2 2  Реакция высокочувствительна: предел обнаружения 0,05-0,25 мкг,  0,05 мл. |

# Вторая аналитическая группа (ионы Ca2+, Sr2+, Ba2+)

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ СВОЙСТВА КАТИОНОВ II ГРУППЫ

* + - Хлориды, бромиды, иодиды, гидрокарбонаты, нитраты, сульфиды катионов II группы хорошо растворимы, тогда как сульфаты, фосфаты, карбонаты, оксалаты, хроматы мало раство- римы в воде.
    - В водных растворах катионы II группы бесцветны и окраска их солей или комплексов обусловлена окраской аниона. Например, желтая окраска хроматов катионов II группы опреде- ляется анионом СrO42–.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| ***Реагенты*** | ***Продукты аналитических реакций катионов*** | | |
| ***Ca2+*** | ***Sr2+*** | ***Ba2+*** |
| *Эмиссия атомов в*  *пламени* | кирпично-красный | Карминово-красный | Желто-зеленый |
| *H2SO4* | Белый осадок CaSO4, нераство- рим в разбавленных кислотах. Растворяется в растворе (NH4)2SO4  Более полно осаждается при до- бавлении этанола за счет пони-  жения энергии сольватации | Белый осадок SrSO4, не- растворим в кислотах. Рас- творяется в конц. H2SO4 | Белый осадок BaSO4, нерастворим в кислотах. |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | ионов. |  |  |
| *(NH4)2SO4*  *насыщ. р-р* | Бесцветный раствор [Ca(SO4)2]2- | Белый осадок SrSO4 | Белый осадок BaSO4 |
| *NaOH, KOH* | Белый осадок Ca(OH)2 |  |  |
| *Na2CO3* | Белые осадки карбонатов, которые растворяются в минеральных кислотах и уксусной  кислоте | | |
| *K2CrO4* | - | Желтый осадок SrCrO4 (из конц. р-ров). Растворяется в минеральных кислотах и в уксусной кислоте | Желтый осадок BaCrO4. Растворяется в мине- ральных кислотах. Не растворяется в уксусной  кислоте |
| *(NH4)2C2O4* | Белый кристаллический осадок CaC2O4. Нерастворим в уксусной кислоте.  Открываемый минимум – 1000 мкг | Белый осадок SrC2O4. Ча- стично растворим в уксус- ной кислоте | Белый осадок BaC2O4. Растворим в уксусной кислоте при нагревании.  Бихромат бария более растворим, чем хромат. |
| Осадки растворяются в минеральных кислотах! | | |
| *Na2C6O6*  *родизонат натрия* | Фиолетовый осадок из щелочных растворов. Растворим в соляной кислоте. Чувствительная реак- ция, предел обнаружения 1 мкг | Красно-бурый осадок, рас- творим в соляной кислоте. Предельное обнаружение – 7 мкг | Красно-бурый осадок. Предел обнаружения – 0,25 мкг. Мешают ионы свинца. |
| *K4[Fe(CN)6]* | Белый осадок, растворим в мине- ральных кислотах  Открываемый минимум равен 25  мкг. |  | Белый осадок (из конц. р-ров), растворим в ми- неральных кислотах |

# Третья аналитическая группа (ионы Ca2+, Sr2+, Ba2+)

* + - Растворы катионов этой группы бесцветны.
    - Нитраты и нитриты катионов III группы хорошо растворимы в воде.
    - Хлориды, бромиды, иодиды, сульфиды, сульфаты, арсениты, арсенаты, хроматы, фос- фаты, карбонаты катионов III группы малорастворимы в воде и некоторые из них интенсивно окрашены.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| ***Реагенты*** | ***Продукты аналитических реакций катионов*** | | |
| ***Ag+*** | ***Hg 2+***  ***2*** | ***Pb2+*** |
| *HCl, хлориды* | Белый осадок AgCl, растворяется в растворах NH3, Na2S2O3, KCN | Белый осадок Hg2Cl2 | Белый осадок PbCl2. Растворяется в горя-  чей воде |
| *H2SO4, сульфаты* | Белый осадок Ag2SO4 (из конц. р-ров) | Белый осадок Hg2SO4 ( из конц. р-ров) | Белый осадок PbSO4. Растворим в раство- рах щелочей, ацетата аммония, конц. HCl и H2SO4 |
| *Na2S, Na2S2O3* | Черный осадок Ag2S. Растворя-  ется в HNO3 | Черный осадок Hg2S.  Разлагается на HgS+Hg | Черный осадок PbS.  Растворяется в HNO3 |
| *NaOH, KOH* | Бурый осадок Ag2O. Растворим в растворе аммиака | Черный осадок Hg2O | Белый осадок  Pb(OH)2. Растворим в щелочах |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *Водный раствор аммиака* | Бурый осадок Ag2O, с последу- ющим растворением | Черный осадок Hg+HgNH2Cl | Белый осадок  Pb(OH)2. Растворим в щелочах |
| *Na2CO3, K2CO3* | Желтый осадок, растворим в рас- творе аммиака | Желтый осадок, разла- гается на HgO+Hg+CO2 | Белый осадок Pb2(OH)2CO3. Раство-  рим в щелочах |
| *KI* | Желтый осадок AgI. | Желто-зеленый осадок Hg2I2, разлагается на Hg+HgI2 | Золотисто-желтый осадок PbI2. Раство- рим в горячей воде, в избытке раствора KI,  в уксусной кислоте. |
| *K2Cr2O7+ CH3COOH* | Кирпично-красный осадок хро- мата или бихромата. Растворим в растворе аммиака | Красный осадок хрома- та, растворим в азотной кислоте | Желтый осадок хро- мата, растворим в щелочах |
| *Сильные восста-*  *новители* | Черные осадки металлов | | |

# Четвертая аналитическая группа (ионы Zn2+, Al3+, Cr3+, Cr (VI), Sn2+, Sn (IV))

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КАТИОНОВ IV ГРУППЫ

* + - Для катионов IV группы, за исключением Zn2+ и Al3+, характерна переменная степень окисления Cr3+ и Cr(VI), Sn(II) и Sn(IV).
    - *Групповым реагентом на IV группу катионов является раствор гидроксида*

*натрия в присутствии пероксида водорода*. В этом случае все ионы переменной степени окис- ления находятся в высшей степени окисления.

* + - Малорастворимые гидроксиды катионов IV группы растворимы в избытке сильных ос- нований.
    - Растворы солей цинка и алюминия бесцветны и имеют в результате гидролиза кислую реакцию среды. К малорастворимым соединениям относятся гидроксиды, фосфаты, сульфиды и др.
    - Растворы солей хрома окрашены: растворимые соли хрома(III) имеют окраску от зеле- ной до фиолетовой, ионы хрома(VI) образуют в щелочной среде анионы CrO4 2– желтого цвета и в кислой среде анионы Cr2O7 2– оранжевого цвета. Из соединений хрома(III) малорастворимы гидроксиды, фосфаты, из соединений хрома(VI) малорастворимы хроматы бария, свинца, серебра, висмута, ртути и т.д.
    - Гидроксипроизводные иона Sn(II) обладают преимущественно основными свойствами. Тем не менее, они заметно гидролизуются в водных растворах и могут образовывать станниты (например, Na2[Sn(OH)4]). Гидроксипроизводные иона Sn(IV) амфотерны, при действии из- бытка щелочи образуются станнаты (например, Na2[Sn(OH)6]). Соли олова(II) и олова(IV) хо- рошо растворяются в растворах соляной кислоты с образованием комплексных ионов [SnCl4]2– и [SnCl6]2–. Растворы солей олова, а также большинство малорастворимых соединений (гидрок- сиды, основные соли и кислоты) бесцветны. Характерную окраску имеют сульфиды олова: сульфид олова(II) — темно-коричневый, а сульфид олова(IV) — желтый.



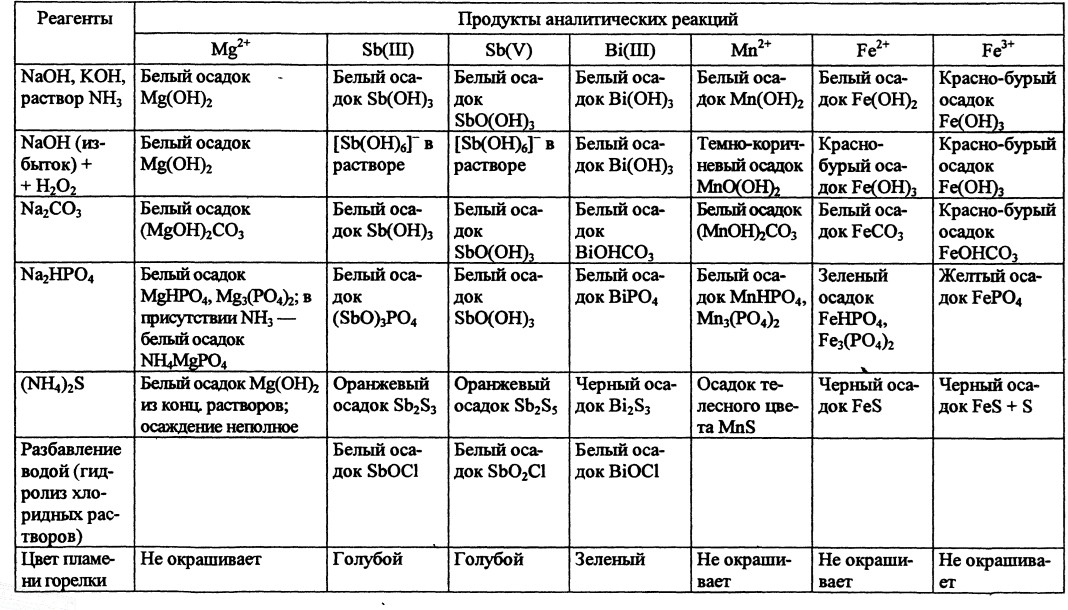
# Пятая аналитическая группа (ионы Mg2+, Mn2+, BiO+, Fe2+, Fe3+, Sb (III), Sb (V))

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КАТИОНОВ V ГРУППЫ

* + - Катионы V группы при взаимодействии с растворами сильных оснований образуют осадки гидроксидов, нерастворимые в избытке гидроксидов или водном растворе аммиака, но растворимые в кислотах.
    - *Групповым реагентом на V группу катионов является раствор гидроксида натрия в присутствии пероксида водорода*. В этом случае ионы переменной степени окисления находят- ся в степени окисления Mn(IV), Fe(III) и Sb(V).
    - Нитраты, хлориды, сульфаты железа и марганца хорошо растворимы в воде.

Соли висмута и сурьмы при растворении легко гидролизуются с образованием бесцветных ос- новных солей. Сульфиды, карбонаты и фосфаты катионов V группы малорастворимы в воде.

* + - Выраженные окислительно-восстановительные свойства в водных растворах проявля- ют ионы марганца, железа и сурьмы.



# Шестая аналитическая группа (ионы Co2+, Ni2+, Cu2+, Cd2+, Hg2+)

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КАТИОНОВ VI ГРУППЫ

* + - Ионы VI группы при взаимодействии с водным раствором аммиака образуют осадки гидроксидов, растворимые в избытке реагента.
    - *Групповым реагентом на VI группу катионов является раствор аммиака в присут- ствии пероксида водорода*. В этом случае все ионы переменной степени окисления находятся в высшей степени окисления.
    - Большинство соединений катионов группы VI малорастворимы в воде. Нерастворимы в воде гидроксиды, сульфиды, карбонаты, фосфаты, гексацианоферраты и др. Растворимы в воде все хлориды, кроме хлорида меди(I), сульфаты, нитраты, ацетаты.
    - Водные растворы некоторых катионов VI группы имеют характерную окраску: соли кобальта — розового цвета, никеля — зеленого, меди — синего, растворимые соли кадмия и ртути бесцветны. Аммиачные комплексы также имеют характерную окраску.

Водный раствор аммиака при взаимодействии с катионами VI группы *в эквивалентных количе- ствах* образует осадки различного и зачастую переменного состава — гидроксиды, основные соли, аммиачные комплексы. При этом соединения меди и кобальта синие, никеля —

зеленые, а кадмия и ртути бесцветные. Все эти осадки растворяются в *избытке* аммиака с обра- зованием комплексных ионов [Co(NH3)6]2+ (желтый), [Ni(NH3)6]2+ (синеватый), [Cu(NH3)4]2+ (синий), [M(NH3)4]2+ (M = Cd, Hg; бесцветные).

Комплекс [CoII(NH3)6]2+ на воздухе под действием кислорода превращается в аммиачный ком- плекс кобальта(III).



# пам

1. **Качественный анализ анионов. Аналитическая классификация анионов по груп-**

Как и катионы, многие анионы входят в состав лекарственных препаратов. При контроле

качества лекарственных средств, технологических стадий их получения, лекарственного сырья и в ряде других случаев возникает необходимость проведения качественного и количественного анализа анионов. Идентификацию анионов чаще всего проводят с использованием различных аналитических реакций, позволяющих открывать эти анионы.

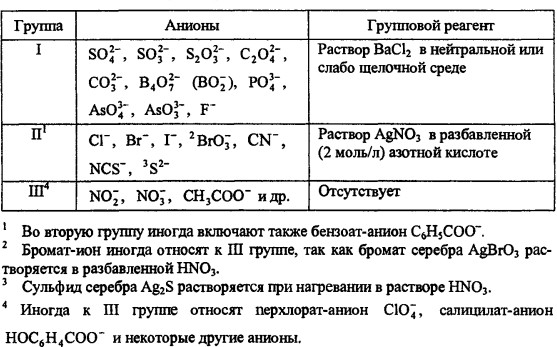
В Государственную Фармакопею включены общие реакции на подлинность для целого ряда анионов: на ацетат-ионы (CH3COO-), бензоат-ионы (C6H5COO-), хлорид-, бромид-, иодид-, карбонат-, гидрокарбонат-, арсенит-, арсенат-, нитрат-, салицилат-, сульфат-, сульфит-, тартрат-

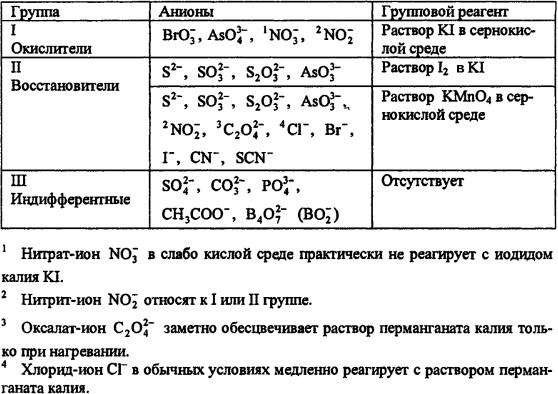
, фосфат-, цитрат-ионы.

При испытаниях лекарственных препаратов на чистоту и допустимые пределы примесей в них предусматривается проведение качественных реакций на хлориды и сульфаты.

На сегодняшний день аналитическая классификация анионов по группам, в отличие от класси- фикации катионов, разработана не столь подробно. Не существует общепризнанной и повсе- местно принятой классификации анионов на аналитические группы. Но можно выделить груп- пы, основанные на:

## образовании малорастворимых солей бария и серебра;



1. ***окислительно-восстановительных свойствах.***

***Выводы***

Для определения присутствия веществ, [анионов](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BD%D0%B8%D0%BE%D0%BD), [катионов](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D1%82%D0%B8%D0%BE%D0%BD) используются качественные реакции. Проведя их можно подтвердить однозначно их наличие. Эти реакции широко исполь- зуются при проведении качественного анализа, целью которого является определение наличия веществ или [ионов](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D0%BE%D0%BD) в растворах или смесях.

Химические методы качественного анализа имеют практическое значение при необхо- димости обнаружения только нескольких элементов. Для многоэлементного качественного ана- лиза применяют физико-химические методы, такие как хроматография, электрохимические ме- тоды, в основном, полярография, и другие и физические методы, например, атомно- эмиссионную спектрометрию (предел обнаружения 1 мкг на 1 г твердой пробы или 1 мл рас-

твора), атомно-абсорбционный анализ (предел обнаружения порядка пикограммов), рентгено- эмиссионный и рентгенофлуоресцентный анализ (минимальный анализируемый объем 1 мкм3, предел обнаружения 10-2-10-3% по массе).

В современном неорганическом качественном анализе ведущая роль принадлежит физи- ческим методам, которые позволяют решать задачи идентификации и установления строения химических соединений, определения их локализации в объекте, установления типа хим. связи между атомами и группами атомов; в органическом качественном анализе химические и физи- ческие методы используются комплексно.