



Химический факультет
Кафедра аналитической
ХИМИИ

ПРАКТИКУМ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.

II. АНАЛИЗ АНИОНОВ.
АНАЛИЗ СМЕСИ СОЛЕЙ

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА АНИОНЫ

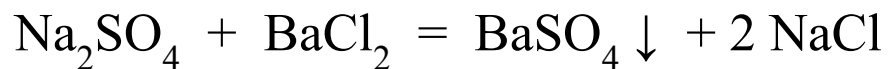


| Гр. | Анионы | Групповой реагент | Характеристика группы |
|-----|---|---|---|
| 1 | SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и др. | Хлорид бария BaCl_2 в нейтральном или слабощелочном растворе | Соли бария практически нерастворимы в воде |
| 2 | Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SCN^- | Нитрат серебра AgNO_3 в присутствии HNO_3 | Соли серебра практически нерастворимы в воде и в разбавленной азотной кислоте |
| 3 | NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- | Группового реагента нет | Соли бария и серебра растворимы в воде |

1 группа анионов

Реакции SO_4^{2-}

1. Реакция с хлоридом бария.



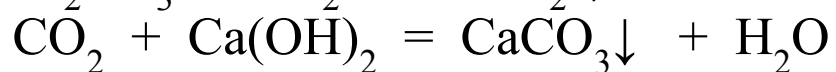
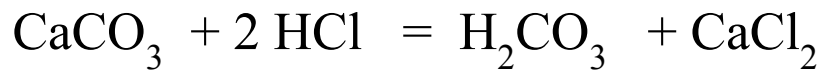
К 1-2 каплям исследуемого раствора прибавляют 2-3 капли раствора хлорида бария. Выпадает белый кристаллический нерастворимый в кислотах осадок.



Осадок BaSO_4 ,
не растворимый
в кислотах

Реакции CO_3^{2-}

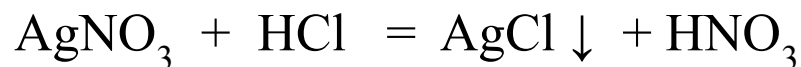
1. Реакция с кислотами.



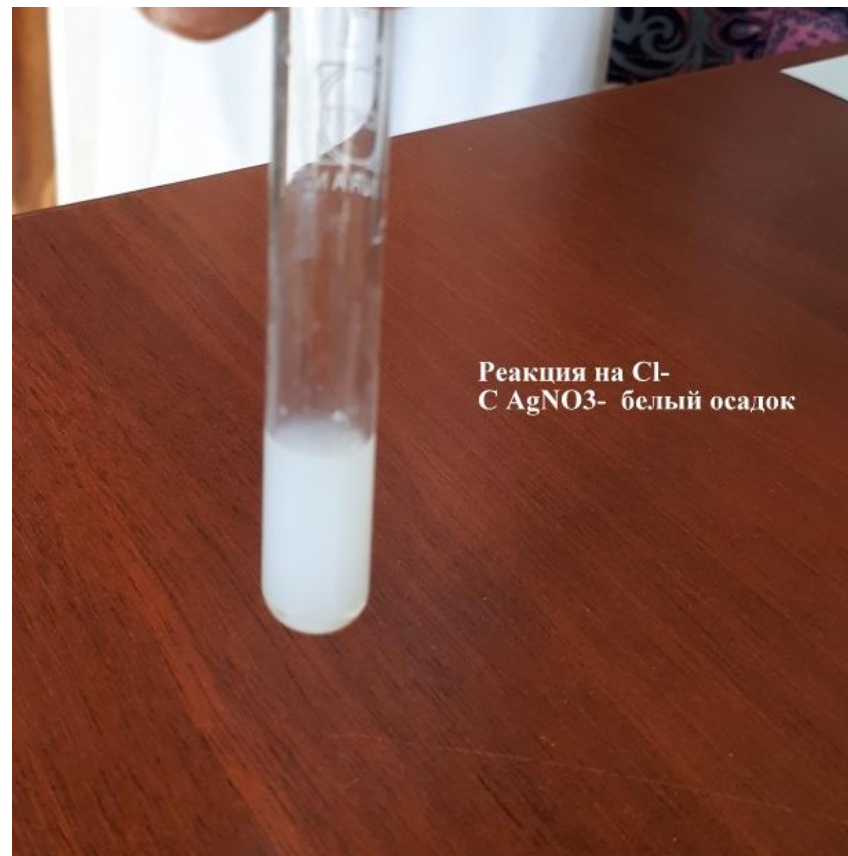
Реакция на карбонат-ион:
Под действием разб. HCl карбонаты выделяют CO_2 , который образует муть с известковой водой (раствор Ca(OH)_2 в пробирке справа).

Реакции Cl^-

1. Реакция с нитратом серебра.

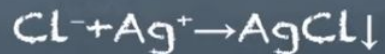


К 2-3 каплям исследуемого раствора прибавляют 2-3 капли раствора нитрата серебра. Выпадает белый творожистый осадок, нерастворимый в азотной кислоте, но растворимый в аммиаке. Образуется $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}$ растворимый комплекс.





осадок белого цвета

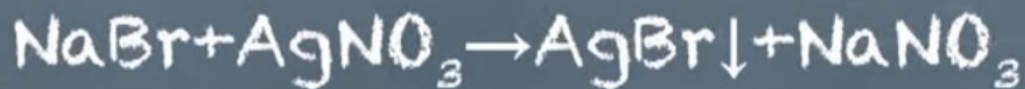


2 группа анионов

хлорид

бромид

KI
иодид



осадок светло-желтого цвета



осадок желтого цвета



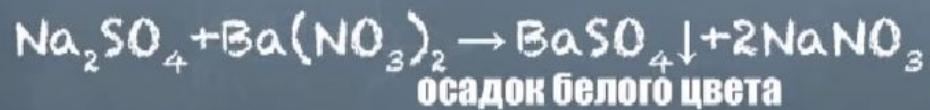


Na_2SO_4
сульфат

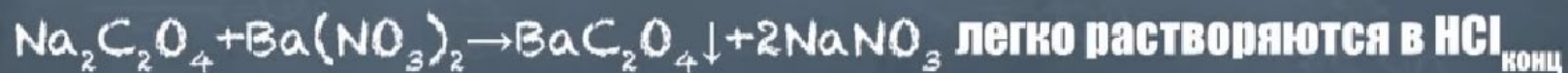
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
оксалат

Na_2CO_3
карбонат





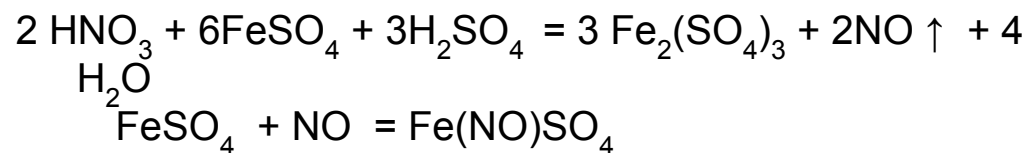
осадок белого цвета



3 группа анионов

Реакции NO_3^-

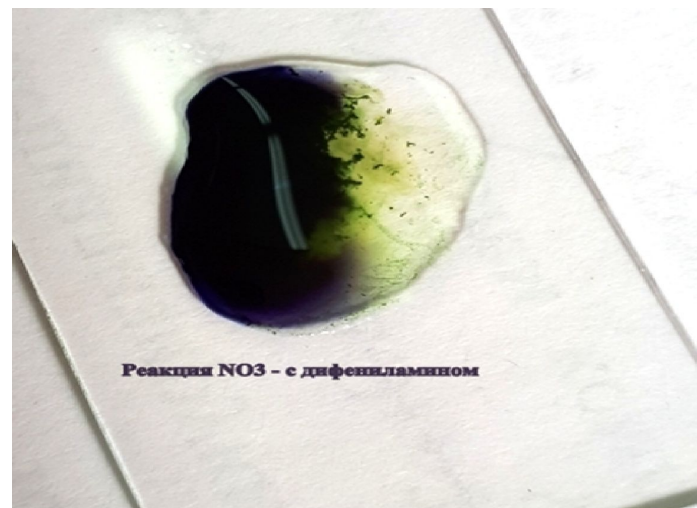
1. Реакция с сульфатом железа(II).



На фильтровальную бумагу (или часовое стекло) наносят каплю исследуемого раствора, кристаллик сульфата железа и прибавляют каплю конц. серной кислоты. Вокруг кристалла появляется бурое кольцо.

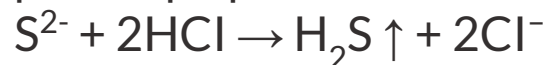
2. Реакция с дифениламином.

На сухое часовое стекло или фарфоровую чашку помещают каплю дифениламина в конц. серной кислоте. Вносят каплю анализируемого раствора и перемешивают. Появляется интенсивно-синяя окраска.

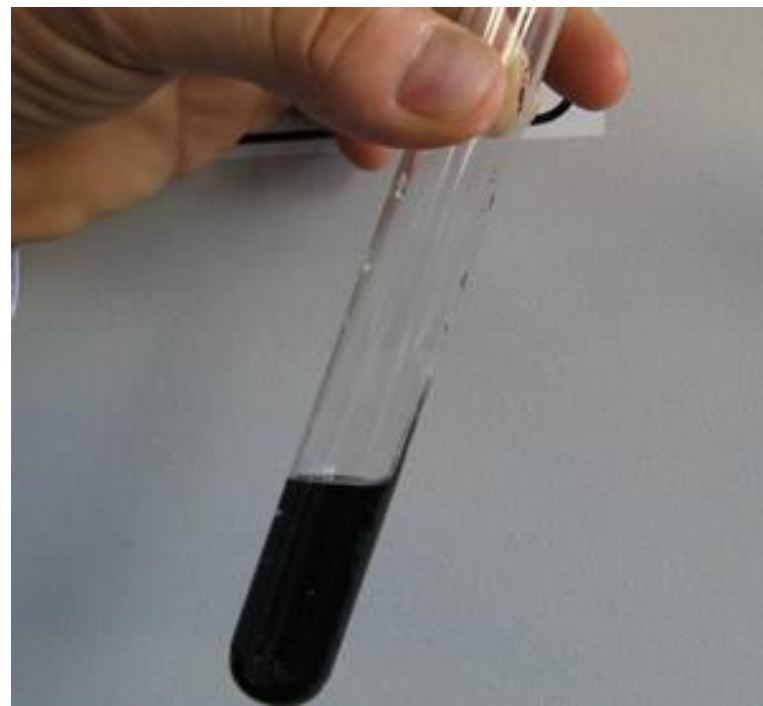
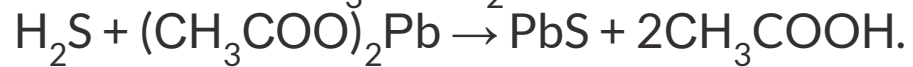


Реакции сульфид ионов S^{2-}

S^{2-} – ион обнаруживают при подкислении раствора разбавленной HCl:



Фильтровальная бумага, смоченная раствором $(CH_3COO)_2Pb$, чернеет:



Реакции нитрит ионов NO_2^-

NO_2^- – ион открывают по реакции с реактивом Грисса-Илошвая (смесь сульфаниловой кислоты $\text{HSO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ с 1 – нафтиламином $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$):

NO_2^- + реактив Грисса → ярко-красное окрашивание.
 NO_3^- – ион не дает аналогичной реакции.

Если нитрит – ион открыт, то его обычно удаляют, поскольку он мешает открытию нитрат – иона NO_3^- :



Раствор используют для открытия нитрат – ионов.



Реакции фосфат ионов PO_4^{3-}

1. Реакция с магниальной смесью ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$):

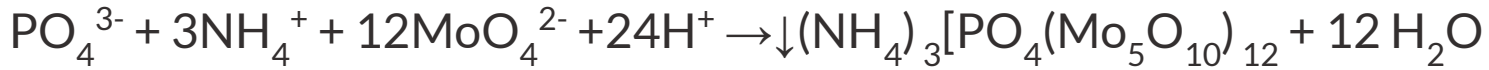


Образуется белый мелкокристаллический осадок магнийаммонийфосфата, растворяющийся в кислотах.



Реакции фосфат ионов PO_4^{3-}

2. Реакция с молибдатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$:



Образуется желтый кристаллический осадок комплексной аммонийной фосфоромолибденовой гетерополикислоты.

Ряд восстановителей

(аскорбиновая кислота, FeSO_4 , гидроксилламин, тиомочевина, гидразин)

резко повышают чувствительность (в 3-6 раз!)

этой реакции, приводя к образованию

восстановленной формы

P-МоГПК – синего цвета.

*При этом определению **не мешают** 100-кратные*

избытки большинства сопутствующих ионов

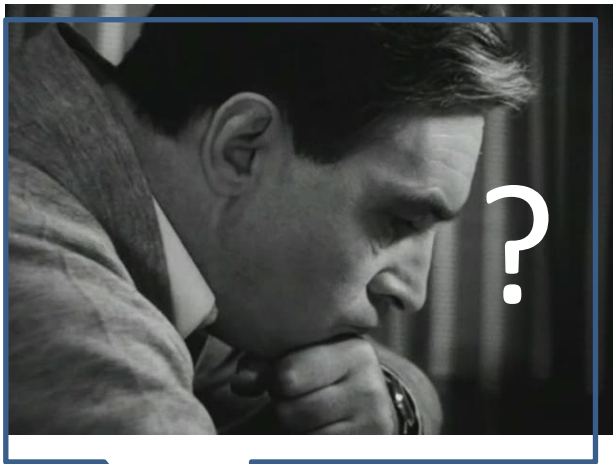
Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ,

Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , UO_2^{2+} .



Мешает As(III). SiO_3^{2-} предварительно удаляют.

АНАЛИЗ СМЕСИ СОЛЕЙ



Есть задача.
Определить качественный
состав
смеси солей.

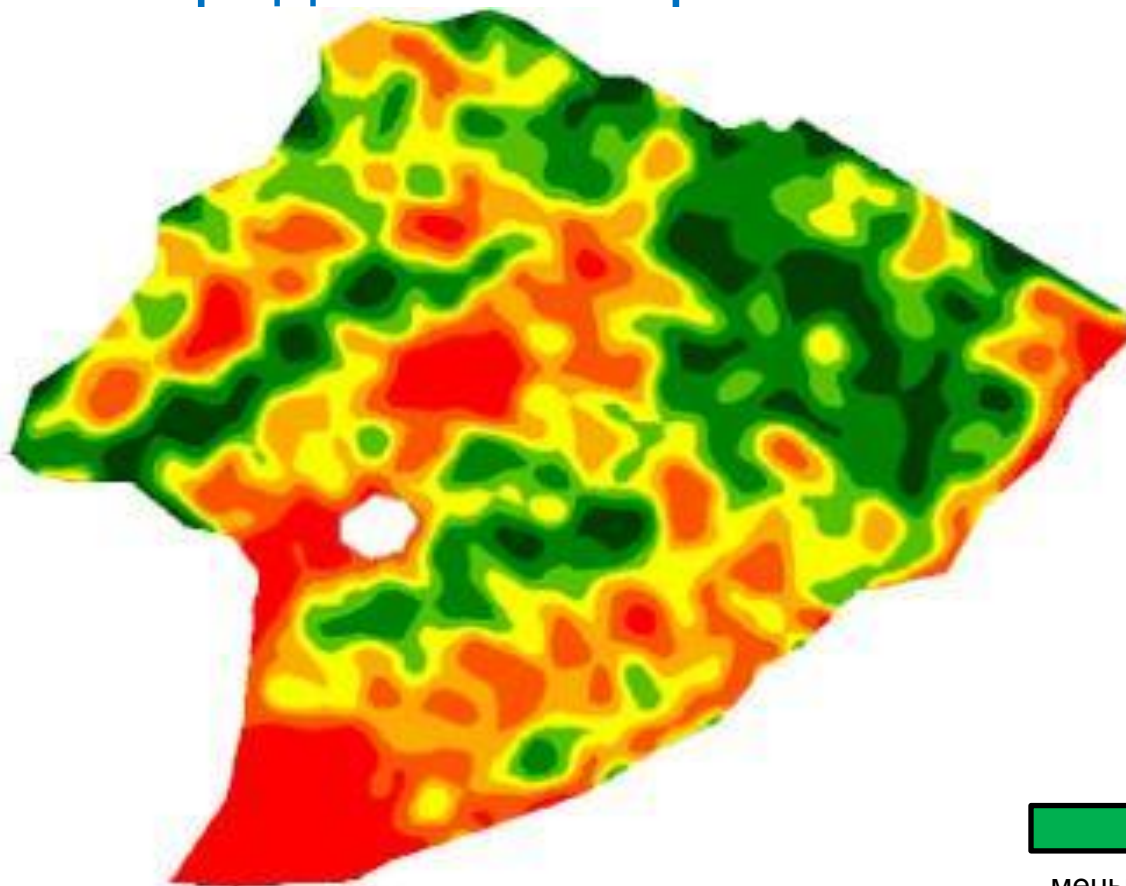


Проблемы. Поиск решения.

- Правильная постановка задачи\цели.
 - А) Отбор пробы.
 - Б) Что определяем?
 - В) Уровень концентраций.
 - Г) Допустимая точность результатов (погрешность).
- Гомогенность (однородность), количество пробы.
- Есть ли специфические (селективные) реакции?
- Если ли мешающее влияние и как устранить?
- Разработка схемы анализа (систематический анализ).

К вопросу пробоотбора. Распределение бора по почвенному

~ 1 км



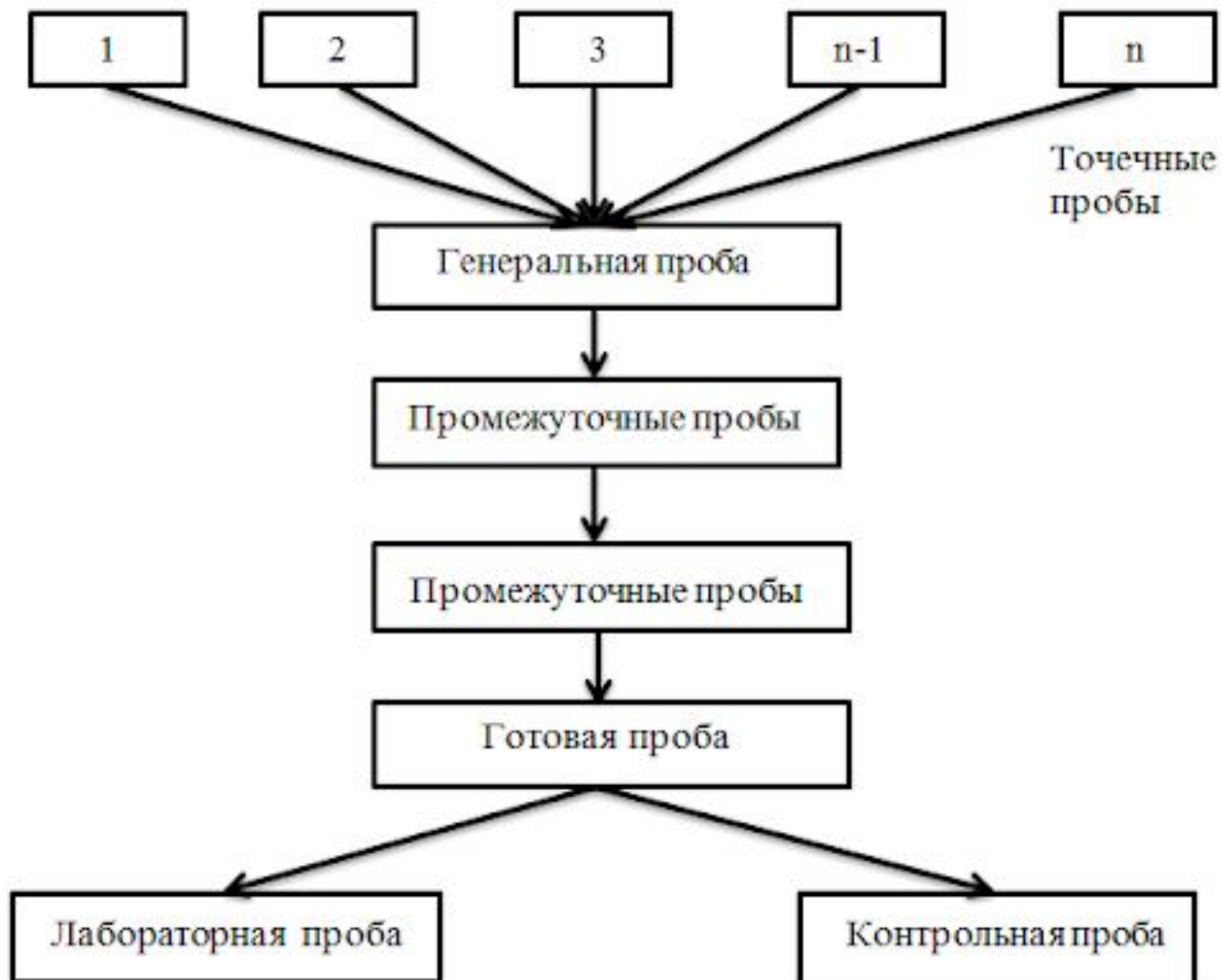
меньше

больше

~ 1 км

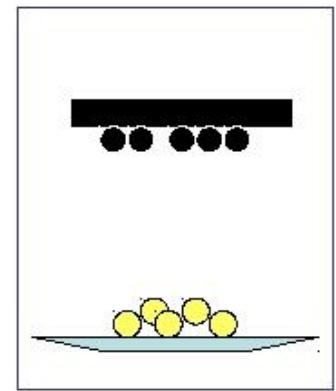
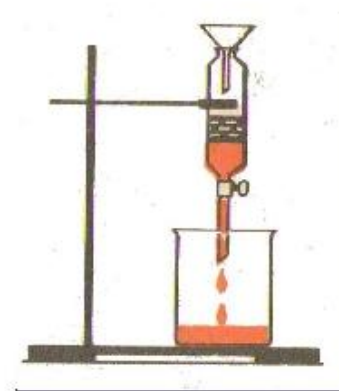
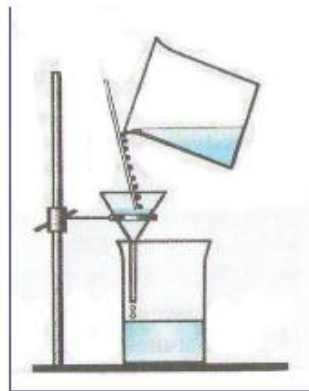
Различие в концентрациях около 100 раз от точки к точке!

Виды проб



Способы разделения неоднородных смесей:

Отстаивание **Фильтрование** **Делительная воронка** **Действие магнитом**



Обычно всегда целесообразнее что-то отделить/выделить заранее.

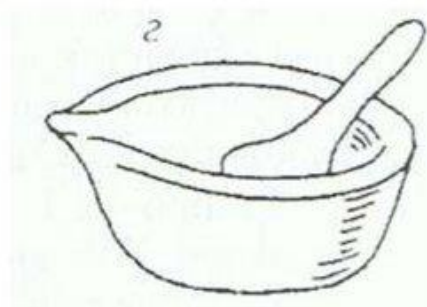
А потом и определить состав этой фазы.

Гомогенизация пробы

ДРОБЛЕНИЕ



Механическая ступка



Фарфоровая ступка



**Измельчители
(мельницы, блендер)**



Задачи первичной

пробоподготовки

1. **Высушивание пробы** (удаление воды)

2. **Гомогенизация** (достижение однородности пробы)

3. **Вскрытие** (разложение пробы) и перевод ее в раствор

4. **Обогащение пробы** (ее концентрирование)

5. **Устранение влияния мешающих компонентов**

(удаление или маскирование примесей)

СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Систематический ход анализа – определенная последовательность выполнения аналитических реакций, при которых каждый ион обнаруживают после того, как будут обнаружены и удалены мешающие ионы

Недостатки систематического метода заключаются в громоздкости, длительности выполнения анализа, в потерях обнаруживаемых ионов, если они находятся в малых количествах

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ГРУППЫ КАТИОНОВ (КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЙ МЕТОД)

| Группа | Катионы | Групповой реактив | Состав осадка | Краткая характеристика |
|--------|--|---------------------|---------------|--|
| I | K^+ , Na^+ , NH_4^+ | Нет | - | - |
| II | Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} | H_2SO_4 | MSO_4 | Сульфаты нерастворимы в воде и разбавленных растворах кислот и щелочей |
| III | Ag^+ , $[Hg_2^{2+}]$, Pb^{2+} | HCl | MCl_n | Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных растворах кислот и щелочей |
| IV | Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , $Sn^{II, IV}$, $As^{III, V}$ | $NaOH$ (избыток) | $M(OH)_n$ | Гидроксиды растворимы в избытке щелочи |
| V | Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , $Sb^{III, V}$ | $NaOH$ | $M(OH)_n$ | Гидроксиды нерастворимы в избытке щелочи и аммиака |
| VI | Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} | NH_3 | $M(OH)_2$ | Гидроксиды нерастворимы в щелочи, но растворимы в избытке аммиака |

**Примечание.* Действие раствора щелочи на анализируемый раствор и отсутствие осадка свидетельствует о возможном присутствии катионов I группы.

По практическому руководству «ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ»

КАТИОНЫ

| | |
|---------------------|---|
| 1 ГРУППА | Na + K+ NH ₄ ⁺ Mg ²⁺ |
| 2 ГРУППА | Ca ²⁺ Ba ²⁺ Sr ²⁺ Hg ₂ ²⁺ |
| 3 ГРУППА | Ag + Pb ²⁺ W (VI) |
| 4 ГРУППА | Zn ²⁺ Al ³⁺ Sn(II) V(V) Cr ³⁺ Mo(VI) |
| 5 ГРУППА | Ti (IV) Zr(IV) Sb(III) Sb(V) Bi(III) Mn ²⁺ Fe ³⁺ Fe ²⁺ |
| 6 ГРУППА | Co ²⁺ Cu ²⁺ Ni ²⁺ Cd ²⁺ Hg ²⁺ |

КУАНИОНЫ**1 ГРУППА**

**CO₃²⁻- SiO₃²⁻- PO₄³⁻- AsO₃³⁻- AsO₄³⁻ B(OH)₄⁻ –
SO₄²⁻- SO₃²⁻- S₂O₃²⁻- F⁻ C₄H₄O₆²⁻- Cit³⁻**

2 ГРУППА

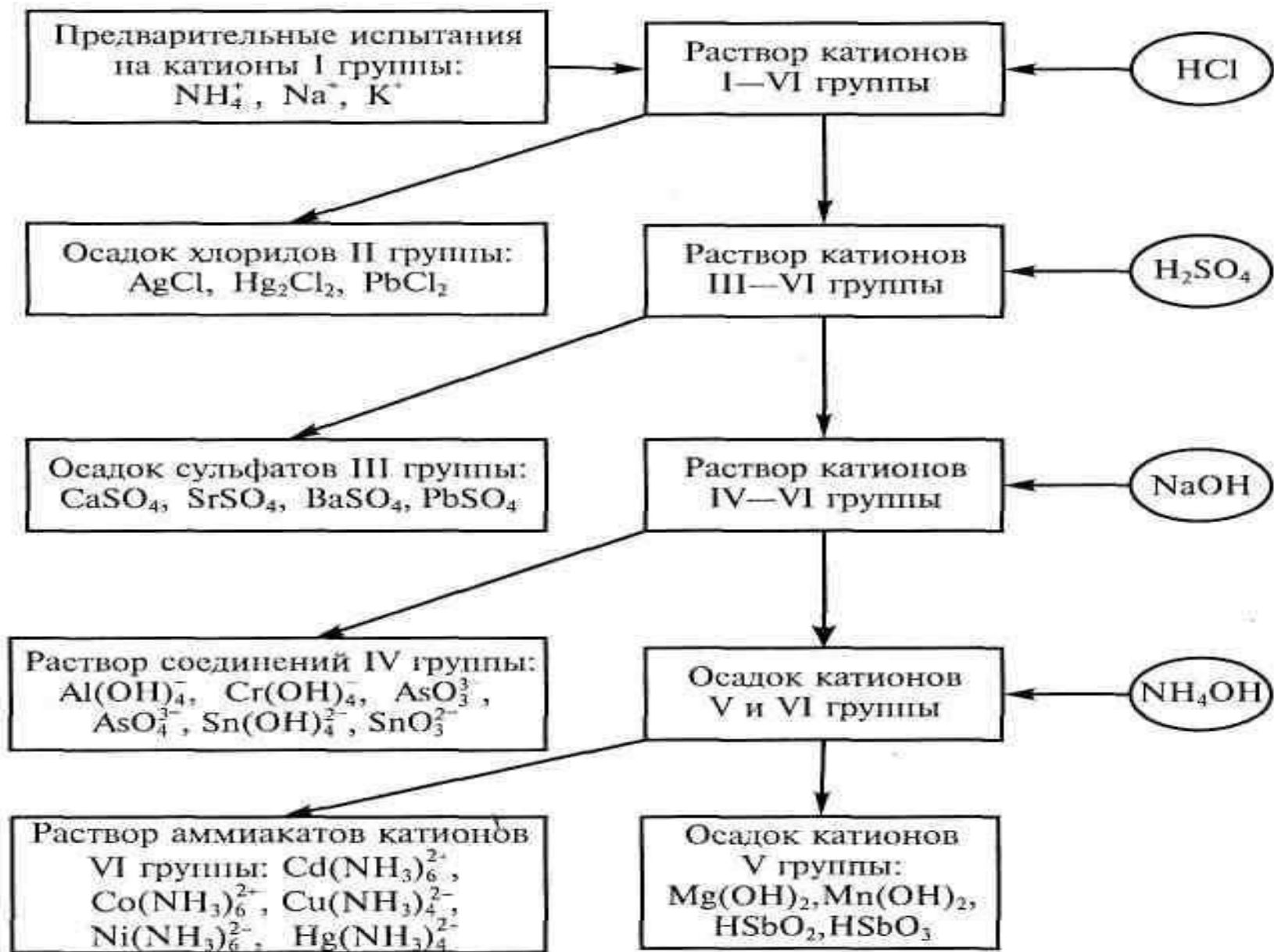
S²⁻- Cl⁻ Br⁻ I⁻ IO₃⁻- SCN⁻- C₆H₅COO⁻- BrO₃⁻

3 ГРУППА

**NO₃⁻- NO₂⁻- CH₃COO⁻-
НОС₆Н₄СОО⁻- (салицилат)**

Кислотно-щелочная система анализа катионов

| | Аналитические группы | | | | | |
|--------------------------------|--|---|---|--|---|---|
| | I K^+, Na^+, NH_4^+ | II $Ag^+, Pb^{2+}, [Hg_2]^{2+}$ | III $Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, (Pb^{2+})$ | IV $Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{+3}, As^{+3}, (Sb^{+3})$ | V $Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sb^{+5}$ | VI $Cu^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ |
| Характеристика групп | Хлориды, сульфаты и гидроксиды растворимы в воде | Хлориды нерастворимы в воде и в разбавленных кислотах | Сульфаты нерастворимы в воде и в кислотах | Гидроксиды амфотерны, растворимы в избытке щелочи | Гидроксиды нерастворимы в избытке щелочи | Гидроксиды образуют растворимые аммиакаты |
| Групповой реагент | Не имеет | 2 н. раствор HCl | 2 н. раствор H_2SO_4 | Избыток 4 н. раствора NaOH или KOH | Избыток 25 % раствора NH_4OH | Избыток 25 % раствора NH_4OH |
| Характер получаемых соединений | Раствор K^+, Na^+, NH_4^+ | Осадок $AgCl$ $PbCl_2$ Hg_2Cl_2 | Осадок $BaSO_4$ $SrSO_4$ $CaSO_4$ $(PbSO_4)$ | Раствор AlO_2^-, CrO_2^- ZnO_2^{2-} SnO_3^{2-} AsO_3^{3-} (SbO_3^{3-}) | Осадок $Mg(OH)_2$ $Mn(OH)_2$ $Fe(OH)_2$ $Fe(OH)_3$ $Bi(OH)_3$ $HSbO_2$ $HSbO_3$ | Раствор $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$ $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ |



Анализ смеси катионов первой аналитической группы: NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ .

Возможно (и предпочтительнее) использовать дробное обнаружение.

Группового реагента нет.

Литий можно отделить добавлением дигидрофосфата натрия (фосфат лития плохо растворим).

Анализ смеси катионов второй аналитической группы: Ca(II), Sr (II), Ba(II).

Здесь в основном используют дробный анализ

1. Открытие катионов бария (II):

$\text{Ba}^{3+} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (в прис. CH_3COO^-) $\rightarrow \text{BaCrO}_4 \downarrow$ – желтый, осадок не растворяется в разбавленной уксусной кислоте;

2. Sr^{2+} и Ca^{2+} можно обнаружить, только если нет Ba^{2+} .

$\text{Sr}^{3+} + \text{CaSO}_4 \rightarrow \text{SrSO}_4 \downarrow + \text{Ca}^{2+}$ (реакция с гипсовой водой);

$\text{Ca}^{2+} + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2 \text{NH}_4^+ \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$ белый осадок (Sr^{2+} не мешает);

3. Если нет Ba^{2+} и Sr^{2+} , то $\text{Ca}^{2+} + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$ белый

Анализ смеси катионов третьей аналитической группы: Ag(I), Hg (I), Pb(II).

Открыть ионы дробно в смеси невозможно, т.к. нет избирательного реагента, поэтому проводят систематический анализ.

К анализируемому раствору прибавляют на холоду групповой реагент-раствор (2 моль/л) HCl до полного выделения осадка, состоящего из AgCl, Hg₂Cl₂, PbCl₂

(если раствор остается прозрачным при добавлении 2-х капель HCl, осаждение считается полным).

Осадок PbCl₂ растворим в горячей воде.

Схема анализа смеси катионов третьей аналитической группы: Ag(I), Hg (I), Pb(II).

Раствор, содержащий Ag(I), Hg(I),
Pb(II)

+ раствор HCl
Осадки AgCl, Hg₂Cl₂, PbCl₂.
+ горячая вода до кипения

Раствор Pb(II)

Доказываем, что свинец:
Pb²⁺
+ K₂Cr₂O₇ (PbCrO₄ желтый
осадок)
или + KI (PbI₂ желтый
осадок)

Осадок AgCl, Hg₂Cl₂

+ NH₃ aq

Бесцветный раствор
[Ag(NH₃)₂]⁺

Доказываем, что
серебро:
+KI (AgI желтый
осадок)

Белый осадок
чернеет:

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{Hg(II)} +$
 $\text{Hg (черн)} + \text{NH}_4\text{Cl}$

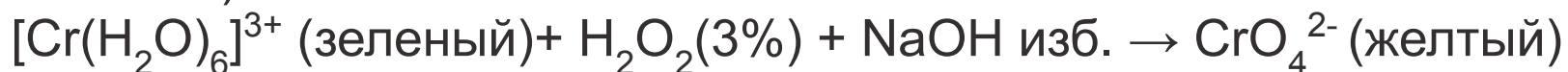
Анализ смеси катионов

четвертой аналитической группы: Zn(II), Al (III), Cr(III), As(V).
Sn(II), Sn(IV), Mo(VI), V(V).

При анализе раствора, содержащего катионы четвертой аналитической группы, сначала целесообразно провести предварительные испытания, а затем систематический анализ.

I. Предварительные испытания.

1. Открытие Cr^{3+} (если он присутствует, раствор должен быть синезеленым):



Обнаружить Cr (III) можно также при pH 4-5, добавив раствор ЭДТА и нагреть – сиреневая окраска свидетельствует о присутствии Cr (III).

2. Открытие Sn^{2+} :



4. Открытие As^{5+} (AsO_4^{3-} в растворе):



Схему систематического анализа вы придумаете
позже...

Анализ смеси катионов

шестой аналитической группы: Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II)

Некоторые выводы можно сделать по окраске анализируемого раствора: так, аква-катионы Ni^{2+} придают раствору зеленоватую окраску, Co^{2+} – розовую, Cu^{2+} – голубую.

Отдельную порцию раствора можно обработать водным раствором аммиака и посмотреть окраску раствора, зная, что водные растворы аммиачных комплексов металлов окрашены следующим образом:

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ – синий;

$[Co(NH_3)_6]^{2+}$ – сине-фиолетовый;

$[Co(NH_3)_4]^{2+}$ – желтый;

$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$ – бесцветные.

Можно использовать и дробный анализ: есть специфические селективные реакции!

Дом. задание!

Предложите схему систематического анализа этих катионов!

Анализ раствора с осадком

Если анализируемый объект представляет собой раствор с осадком, то вначале эту смесь центрифугируют, отделяют осадок от раствора и обе фазы анализируют отдельно.

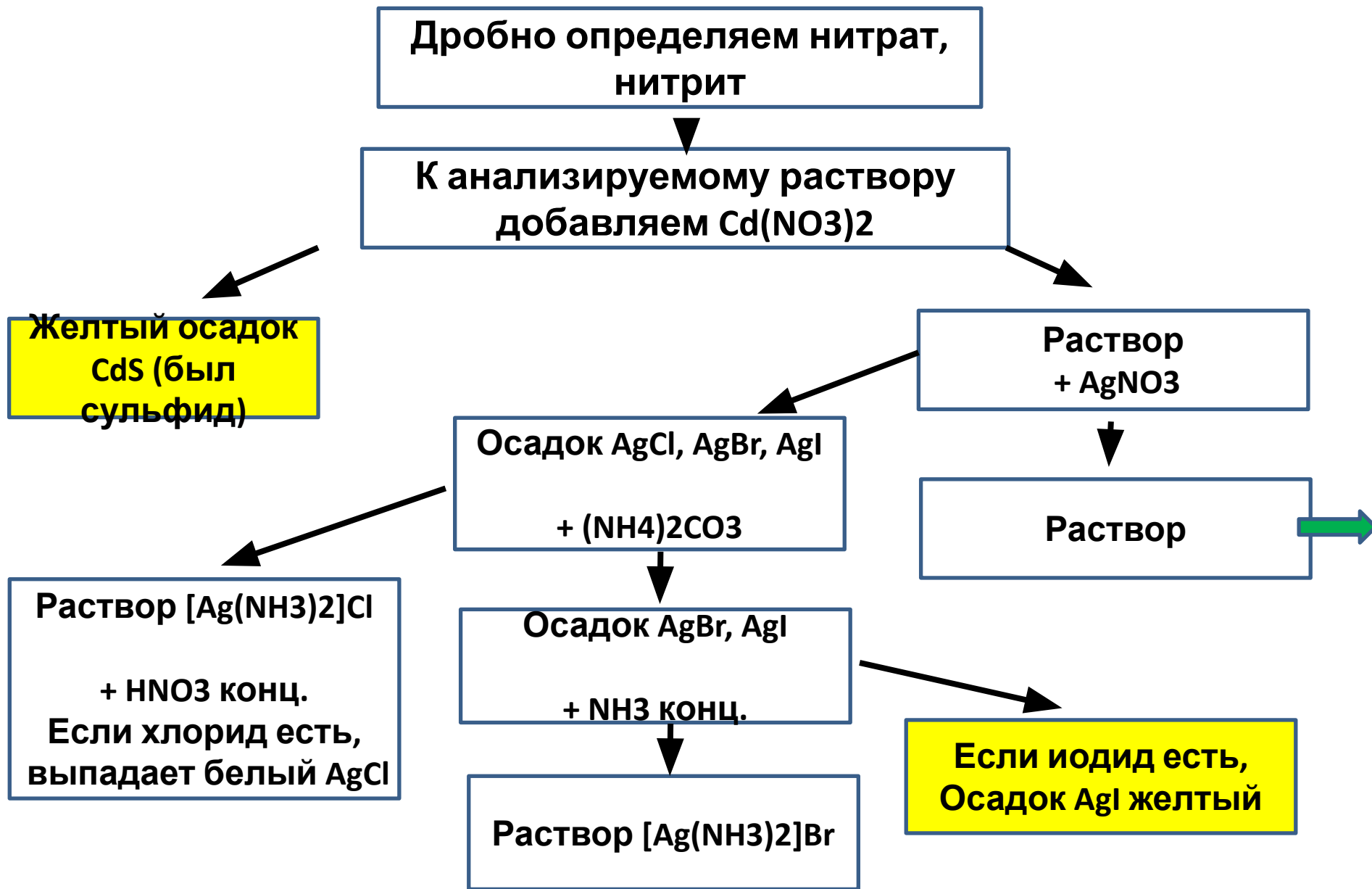
Наличие осадка свидетельствует о присутствии в нем малорастворимых в воде соединений, например, хлоридов катионов второй аналитической группы (AgCl , PbCl_2), сульфатов катионов II и III аналитической группы (CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , PbSO_4 , Ag_2SO_4), продуктов гидролиза катионов других групп и т.д.

Осадок испытывают на растворимость

1. в разбавленном растворе уксусной кислоты (растворятся фосфаты двухзарядных катионов: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+});
2. в разбавленном растворе хлороводородной кислоты (растворятся фосфаты трехзарядных катионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} , Al^{3+} и карбонаты всех катионов);
3. в разбавленной и более концентрированной (1:1) азотной кислоте (растворятся BiOCl , PbCl_2),
4. в водном растворе винной кислоты (растворится SbOCl), в водном 30%-м растворе ацетата аммония (растворится PbSO_4).

Схема анализа смеси анионов:

SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , Cl^- , Br^- , I^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-}



Продолжение...

Раствор после нитрата
серебра

+ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

Осадок SrSO_4 , SrCO_3 ,
 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$

+ HCl

Остался белый
нерастворимый
осадок, есть
сульфат

Помутнение
известковой воды
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, есть
карбонат

Реакция с магнизиальной
смесью. Если белый осадок,
есть фосфат

Раствор CH_3COO ,
 S_2O_3

+ HCl

Помутнение раствора
(S),
есть тиосульфат
Запах уксуса, есть
ацетат

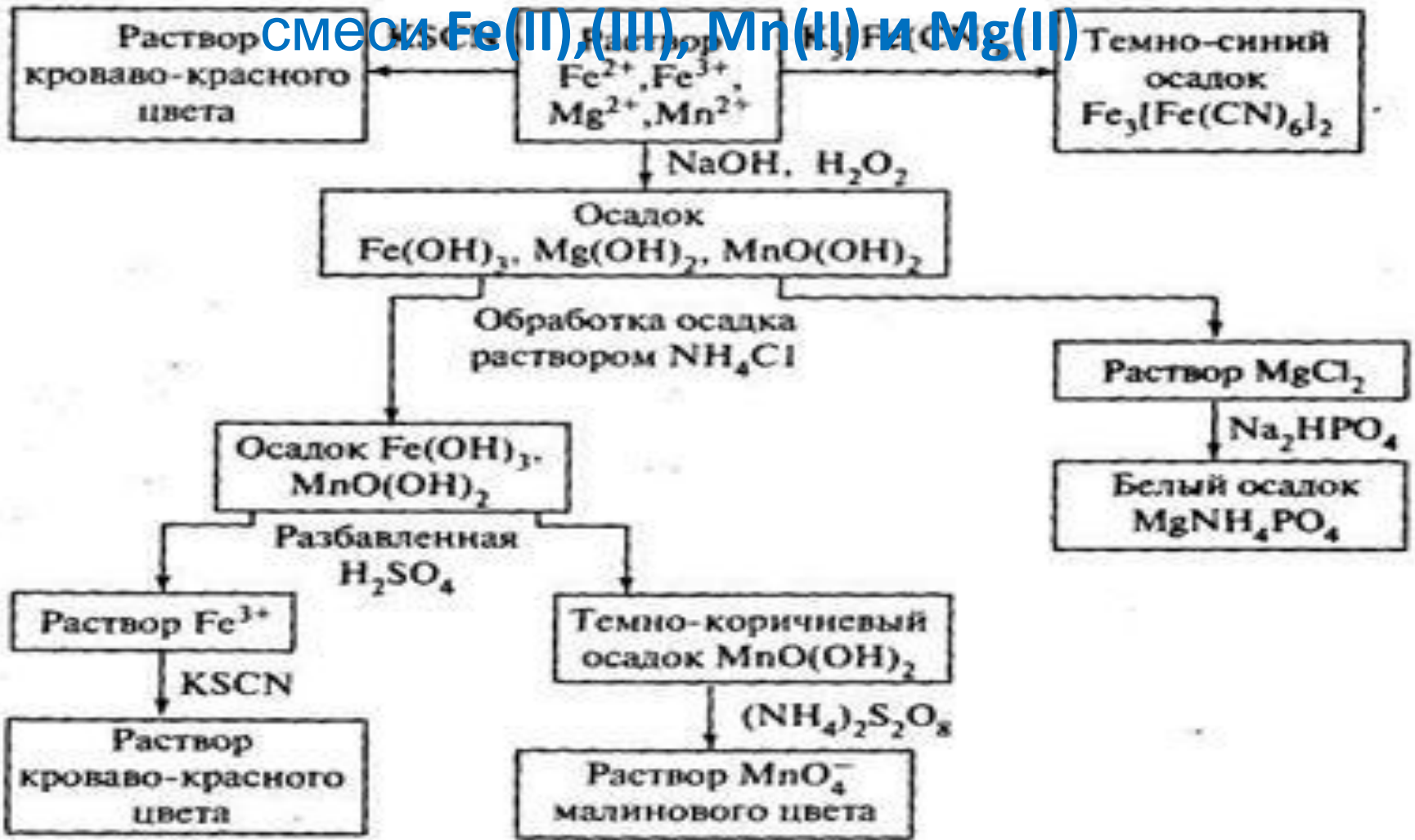
Предложите схему качественного анализа смеси Al(III), Cr(III) и Zn(II)

смеси Al(III), Cr(III) и Zn(II)



Примечание! Хром можно определить и предварительно, используя ЭДТА или по цвету зеленовато-серого осадка $Cr(OH)_3$

Предложите схему качественного анализа смеси Fe(II), (III), Mn(II) и Mg(II)



Примечание! Ионы Fe(III) можно отделить: при $pH \geq 2$ выпадет осадок $Fe(OH)_3$! Или используя реакцию с сульфосалициловой кислотой – при $pH < 2$ Fe(III) даёт вишнево-красное или фиолетовое окрашивание.

Благодарю за
внимание!