

## Качественный анализ

### Методы качественного анализа.

Основная задача качественного анализа - обнаружение атомов, ионов, молекул, находящихся в исследуемом материале. Обнаруживают вещества с помощью химических реакций или по физическим аналитическим свойствам. В соответствии с этим различают *химические* и *физические* методы качественного анализа. Анализируемые вещества могут быть в **твердом, жидком и газообразном агрегатных состояниях**. В зависимости от этого меняется методика проведения качественных реакций, которые могут выполняться с сухими веществами и в растворах. С *сухими* веществами проводят пирохимические реакции - пробы окрашивания пламени, получение окрашенных стекол или «перлов», металлических «корольков», а также применяют растирание веществ с твердым реактивом.

В практике качественного анализа наибольшее распространение получили реакции, происходящие в *растворах*. Вещества сначала переводят в раствор, затем проводят качественные реакции. Реакции сопровождаются различным аналитическим эффектом: выпадением или растворением осадка, образованием кристаллов определенной формы, образованием или изменением окраски, экстракцией окрашенных веществ, выделением газов. В соответствии с этим различают осадочные, цветные, экстракционные, микрокристаллоскопические, газообразующие реакции.

Из физических методов качественного анализа наибольшее развитие получил спектральный анализ, с помощью которого наблюдают спектры поглощения или испускания вещества. По характеру спектров делают заключение о веществе. К спектральным примыкают люминесцентные методы, основанные на способности некоторых веществ светиться в ультрафиолетовом излучении. Обнаружение ионов и веществ возможно также полярографическим путем, когда присутствие вещества определяют по электрохимическим явлениям, возникающим в растворе.

При исследовании смесей веществ и различных материалов применяют

**дробный или систематический анализ.** Дробный анализ проводят с отдельными порциями раствора или порошка пробыв присутствии всех компонентов пробы. Для проведения дробного анализа используют характерные качественные реакции, которые присущи только данному иону или веществу, или применяют маскирование мешающих веществ. Систематический анализ предусматривает разделение смесей групповыми реактивами, позволяющими отделить группу веществ и проводить их обнаружение после разделения или выделения.

При анализе смесей часто применяют **хроматографические и экстракционные способы их разделения.** В хроматографическом анализе используют различную способность веществ к адсорбции или распределяться между несмешивающимися жидкостями. В экстракционных методах к водному раствору смеси добавляют органический растворитель, не смешивающийся с водой. При этом некоторые вещества или продукты реакций, особенно типа комплексных соединений, избирательно переходят в органическую фазу.

Существенное значение имеет навеска анализируемой пробы, от которой зависит техника анализа. В зависимости от ее величины методы качественного анализа делят на **макро-, полумикро-, микро-, ультрамикро-**методы. Макроанализ проводят с несколькими кубическими сантиметрами раствора (около 0,1 г вещества) в пробирках, осадки отделяют на воронках с бумажными фильтрами. При полумикроанализе вещества берут в 10-20 раз меньше, для работы используют микропробирки, осадки отделяют центрифугированием, реактивы добавляют каплями. Полумикроанализ получил большое распространение, так как значительно ускоряет проведение анализа и экономит реактивы. В микрохимическом анализе (навески вещества 0,001 г и меньше) реакции выполняют в специальной посуде, на предметных и часовых стеклах. Ультрамикрохимическим методом анализируют  $10^{-6}$  -  $10^{-12}$  г пробы, анализ проводят специальных капиллярах под микроскопом.

По способу выполнения различают реакции **пробирочные, капельные, микрокристаллоскопические, пламенные, растирания, в газовой камере и др.**

### **Специфичность и чувствительность реакций**

При проведении качественного анализа особое значение имеют специфичность и чувствительность реакций. Специфичные реакции предназначены для обнаружения вещества или иона в присутствии других веществ. Например, к ним можно отнести реакцию образования тиоцианата железа  $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ , имеющего кроваво-красную окраску или синее окрашивание крахмала при действии йода. Более широко используются избирательные, или селективные, реакции, которые проходят с несколькими ионами или веществами. Например, хлор образуют осадки с  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , и эта реакция является селективной для указанных ионов. Селективными являются групповые реакции, предназначенные для обнаружения ионов определенной аналитической группы.

Повышение специфичности реакций - одна из важнейших задач аналитической химии. Для этой цели применяют методы маскирования, или удаления, мешающих ионов, для чего используют окисление или восстановление, связывание в малорастворимое соединение, комплексообразование. Например, обнаружению  $\text{Co}^{2+}$  реакцией с  $\text{NH}_4\text{SCN}$  мешает  $\text{Fe}^{3+}$ , который можно замаскировать, связав его добавлением  $\text{KF}$  в комплекс  $[\text{FeF}_6]^-$  или восстановив до  $\text{Fe}^{2+}$  действием  $\text{SnCl}_2$ . Часто мешающие ионы убирают с помощью экстракции в неводный растворитель, не смешивающийся с водой. Например,  $\text{Fe}^{3+}$  можно проэкстрагировать эфиром в среде  $\text{HCl}$  в виде  $\text{H}[\text{FeCl}_4]$ .

Чувствительность аналитических реакций определяет возможность обнаружения вещества или иона в растворе. Ее характеризуют открываемым минимумом или минимальной концентрацией.

Открываемый минимум называют наименьшее количество вещества в микрограммах, которое можно обнаружить данной реакцией. Например,

открываемый минимум для  $\text{Cu}^{2+}$  реакцией с раствором аммиака составляет 0,2 мкг. Минимальное разбавление - минимальная концентрация раствора, при которой реакция дает заметный результат минимальное разбавление выражают в виде отношения массы вещества к объему раствора. Например, для реакции  $\text{Cu}^{2+}$  с аммиаком минимальное разбавление 1 : 250 000, что означает содержание 1 г  $\text{Cu}^{2+}$  в 250 000 см<sup>3</sup> раствора, при котором еще можно этой реакцией открыть ион меди. Открываемый минимум  $m$  и минимальное разбавление  $s$  связаны между собой зависимостью  $m=cV \cdot 10^6$ ;  $c=m/(V \cdot 10^6)$ , где  $V$  - объем раствора, см<sup>3</sup>.

Часто пользуются величиной, обратной минимальному разбавлению, - предельное разбавление  $D = 1/c$ , которое означает, в каком объеме раствора (в см<sup>3</sup>) должен содержаться 1 г вещества, чтобы реакция была еще заметна. Например, предельное разбавление для  $\text{Cu}^{2+}$  при реакции с аммиаком равно 250 000. Чувствительность реакции часто также характеризуют показателем чувствительности  $pD$ , представляющим собой обратный логарифм минимального разбавления или логарифм предельного разбавления:  $pD = -\lg 1/c = \lg D$

Реакция считается тем чувствительнее, чем меньше ее открываемый минимум и минимальное разбавление, и больше предельное разбавление. Чувствительность реакций зависит от многих условий - температуры, pH, ионной силы раствора, конкурентных реакций. Учесть все факторы невозможно, но стремиться к этому необходимо, соблюдая необходимые значения pH, температуру, удаляя мешающие вещества. В значительной мере чувствительность реакций связана с типом реакций, аналитическим эффектом. Советским ученым И. М. Мустафиным было показано, что для цветных реакций пределом чувствительности является содержание вещества  $2 \cdot 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>, осадительных -  $8 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>. При более низких концентрациях обнаружить вещества без особых мероприятий невозможно. В табл. приведена чувствительность основных методов качественного анализа.

## Методы качественного химического анализа

Методы анализа	Фиксируемый параметр	Открываемый минимум, мкг
<b>Химические</b>		
Осадочные реакции	Осадок	8
Цветные реакции	Окраска	0,2
Микрористаллоскопические реакции	Форма и цвет кристаллов	0,1
Растирание	Окраска смеси	
Капельные реакции	Осадок, цвет	5
Экстракционные реакции	Окраска экстракта	0,1
Получение перлов	Окраска перла	1
Получение «корольков»	Вид и цвет королька	10
		-
<b>Физические</b>		
Окрашивание пламени	Окраска пламени	1
Спектральный анализ	Линии спектра	0,01
Люминесцентный анализ	Цвет люминесценции	0,001
Полярография	Вид полярограммы	0,1

Основным способом повышения чувствительности является концентрирование веществ. Концентрирование проводят, упаривая раствор, экстрагируя вещества подходящим растворителем, соосаждая с коллектором, и другими способами.

### РЕАКЦИИ МЕЖДУ ТВЕРДЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Иногда для ускорения качественного анализа применяют растирание анализируемой пробы, с сухим реактивом. Метод растирания предложен в 1907 г. Д. И. Менделеевым и Ф.М. Флавицким. В сухих реактивах и веществах всегда присутствуют небольшие количества влаги, что создает необходимые условия для проведения реакций методом растирания. Качественные реакции этим методом выполняют на фарфоровых пластинках, растирание осуществляют осторожно стеклянной палочкой. Можно также

применить растирание на бумаге стеклянной палочкой. Реакции растирания обладают высокой чувствительностью (до  $5 \cdot 10^{-6}$  г). В случае необходимости при их выполнении применяют маскирующие реактивы. Для проведения анализа методом растирания бывает необходимо перевести вещества в форму, способную растворяться в воде. Для этого их растирают с гидросульфатом калия  $\text{KHSO}_4$ . Например, оксиды и сульфиды многих металлов не дают реакций методом растирания, но после смешивания с гидросульфатом калия переходят частично в гидросульфаты катионов, способные вступать в характерные реакции. При проведении реакций растиранием кроме влаги большую роль играет местный нагрев, который также способствует проведению реакций. Некоторые реакции обнаружения ионов методом растирания приведены.

Ионы	Реактивы	Продукты реакции	Окраска
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{NH}_4\text{SCN}$	$[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$	Красная
$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Na}_2\text{S}$	$\text{CdS}$	Желтая
$\text{Hg}^{2+}$	$\text{KI}$	$\text{HgI}_2$	Оранжевая
$\text{Ba}^{2+}$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{BaCrO}_4$	Желтая
$\text{Br}^-$	$\text{AgNO}_3$	$\text{AgBr}$	-
$\text{I}^-$	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{HgI}_2$	Оранжевая

### ПИРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

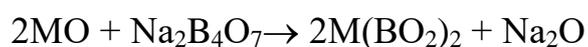
Ряд методов качественного анализа основан на проведении пирохимических реакций, проводимых сплавлением, нагревом на древесном угле, в пламени газовой горелки или паяльной лампы. При этом вещества окисляются кислородом воздуха, восстанавливаются оксидом углерода  $\text{CO}$ , атомарным углеродом пламени или древесного угля. Окисление и восстановление может привести к образованию окрашенных продуктов (оксидов или свободного металла). Одной из наиболее употребительных пирохимических реакций является *проба окрашивания пламени*. Для проведения таких проб петлю из платиновой или нихромовой проволоки погружают в концентрированную  $\text{HCl}$ , прокаливают (для очистки), затем

захватывают петлей немного вещества и вносят в пламя. Для перевода солей металлов в летучие хлориды пробу вещества до внесения в пламя можно смочить раствором HCl. При внесении в пламя соли улетучиваются, происходит их атомизация и возбуждение электронов в атомах элементов, сопровождаемое эмиссией квантов света определенной длины волны. Пламя окрашивается в характерный для катиона цвет. Окраска пламени, вызываемая некоторыми катионами, при проведении проб окрашивания пламени желтая окраска, вызываемая Na, мешает обнаружению других цветов. Поэтому предварительно платиновую петлю обрабатывают HCl и прокаливают до исчезновения желтой окраски. Если в пробе присутствует Na, пламя рассматривают через синее стекло (или раствор индиго), избирательно поглощающее желтую часть спектра.

Быстрые ориентировочные сведения о составе вещества можно получить с помощью «перлов». Чаще всего используют перлы буры и фосфатов. Перлы получают, нанося на платиновую петлю, смоченную раствором пробы, буру или гидрофосфат натрия-аммония и сплавляя смесь в окислительной, затем в восстановительной зоне пламени).  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$  при плавлении выделяет аммиак и воду и образует стекловидный полимер, взаимодействующий с оксидом металла:



Бура  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  при нагревании выделяет кристаллизационную воду и при 870 °C плавится в стеклообразную массу. Соли металлов смешиваются с расплавом и окрашивают его. Многие соли - карбонаты, гидроксиды, хроматы, сульфиды и др. - при этом превращаются в оксиды металлов, которые растворяются в расплаве:



Цвет перлов в буре и в фосфате получается одинаковым и зависит от металла, характера зоны пламени горелки (окислительная или восстановительная) и от того, расплавлен или охлажден перл (табл).

Иногда используют получение металлических «корольков», которые получают прокаливанием пробы вещества с содой на древесном угле с помощью паяльной трубки. При этом соль металла переходит в карбонат, который разлагается до оксида, восстанавливаемого углем до металла:

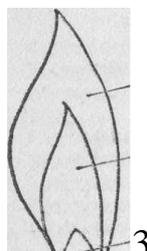
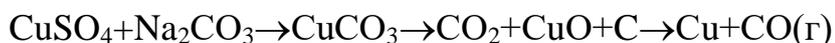


Рис. Зоны пламени горелки:

1- (самая высокая) окислительная зона; 2 – (средняя) восстановительная зона; 3- холодная зона

### Цвет перлов соединений некоторых элементов

Элемент	Окислительное пламя		Восстановительное пламя	
	Горячий перл	Холодный перл	Горячий перл	Холодный перл
Cu	Зеленый	Голубой	Бесцветный	Красный
Co	Голубой	»	Голубой	Голубой
Cr	Зеленый	Зеленый	Зеленый	Зеленый
Fe	Желтый	Желто-красный	"	»
Ni	>	Коричневый	Серый	Серый
Mn	Фиолетовый	Фиолетовый	Бесцветный	Бесцветный
Bi, Sb	Желтый	Бесцветный	Серый	Серый

Корольки в зависимости от металла получаются либо в виде блестящего кусочка сплавленного металла (легкоплавкие металлы - Ag, Sn, Pb, Bi, Sb), либо в виде губчатой массы (тугоплавкие металлы Fe, Co, Ni, Cu). Цвет, вид королька и возгона оксида, образующегося около него на угле, может дать некоторую информацию о характере анализируемой пробы. Например,

соли Cu образуют губчатые корольки красного цвета; соли Fe, Ni - блестящие белые; соли Sn, Ag- серые губчатые.

### **МИКРОКРИСТАЛЛОСКОПИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ**

При проведении аналитических реакций на некоторые вещества образуются осадки, состоящие из кристаллов характерной формы и цвета. Для обнаружения таких веществ применяют микрокристаллоскопический анализ, в котором используют зависимость формы и физических свойств кристаллов от их состава. При проведении микрокристаллоскопического анализа на предметное стекло помещают каплю анализируемого раствора и каплю реактива. В зоне соприкосновения капель (или при их смешении) образуются кристаллы осадка. Иногда в каплю вводят кристаллик реактива, возле которого образуются кристаллы осадка.

Внешняя форма кристалла обладает определенной симметрией, связанной с симметрией химических связей между атомами в кристаллической решетке. Симметрия проявляется в кристаллах относительно центра, оси или плоскости симметрии. Например, кристаллы кубической формы симметричны относительно 13 осей и 9 плоскостей симметрии. Формы кристаллов классифицируют на простые и сложные. Простые формы кристаллов выводятся из одной грани. Посредством элементов симметрии. Например, форма пирамиды выводится из одной треугольной грани путем инверсии - ее поворота вокруг оси симметрии. Все известные простые формы кристаллов относятся к одной из шести сингоний : кубической а, ромбической б, тетрагональной в, триклинной г, моноклинной (д) и тригональной е.

Атомы, ионы или молекулы вещества располагаются в вершинах, на ребрах, гранях или в центре структурных единиц, из которых складываются кристаллы. Их положение в решетке кристалла описывается координатами X, Y, Z в соответствии с осями кристаллической решетки. В зависимости от типа вещества различают атомные, ионные и молекулярные кристаллические решетки. Молекулы и ионы в вершинах, на ребрах или гранях структурной

единицы являются общими для других структурных единиц, расположенных рядом. Структурные единицы кристаллов характеризуют длиной ребер и величинами углов. Например, кубическая сингония имеет ребра одинаковой длины и углы, равные  $90^{\circ}$ ;

Более простые по составу вещества образуют кристаллы с большей симметрией. При этом имеет значение число связей иона или атома с другими частицами, называемое координационным числом атома в кристаллической решетке. Например, металлическое железо кристаллизуется в кубической сингонии, связаны с 8 другими атомами железа (координационное число 8). Хлорид натрия как простое по составу соединение кристаллизуется в кубической сингонии, где каждый атом натрия связан с шестью атомами хлора (координационное число 6).

По мере усложнения состава степень симметрии в кристаллах уменьшается вследствие усиления разнородности свойств *атомов*. Форма кристаллов при этом также усложняется. При подробном кристаллографическом анализе (в геологии, минералогии) определяют геометрические параметры кристаллов и их оптические свойства, меняющиеся в зависимости от направления луча в кристалле, показатель преломления, оптическую ось, плеохроизм \*, угол погасания (при котором кристалл не пропускает света) и т. д. Для таких определений используют специальные поляризационные микроскопы (с поляризованным светом).

Плеохроизм - изменение окраски кристалла при изменении его положения в световом луче. Плеохроизм вызывается различием пропускания и отражения лучей разных длин волн, проходящих через кристалл.

Микрокристаллический анализ специфичен и чувствителен. Его чувствительность для отдельных веществ достигает 0,1г. **При проведении микрокристаллоскопического анализа необходимо иметь в виду, что примеси могут исказить форму кристаллов. Но при этом остаются неизменными углы, под которыми сходятся грани кристаллов (закон постоянства граничных углов). Измеряя углы, можно классифицировать и**

### **определить тип вещества, находящегося в кристалле.**

Для проведения микрокристаллоскопического анализа используют реактивы, имеющие сложную структуру, что увеличивает характерность кристаллов. В неорганическом анализе применяют соли винной, фосфорной, угольной кислот, комплексные соединения - ацетат диоксиурана-цинка, гексанитрокупрат (II) свинца и натрия. Указанные реактивы образуют с рядом катионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) осадки с характерными кристаллами.

В органическом анализе в качестве реактивов используют, например, йодидные комплексы металлов ( $\text{K}[\text{BiI}_4]$ ;  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ ), пикриновую кислоту  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ . При взаимодействии с органическими основаниями они образуют сложные по составу осадки с характерными кристаллами.

Для обнаружения веществ по характеру выделяющихся газов применяют микрогазовые камеры или пробирки. В камеру помещают реактивную бумагу, смоченную водой, или каплю реагента. Проводят капельную реакцию и закрывают камеру. Выделяющийся при этом газ воздействует на реактивную бумагу или реагент. Например, обнаружение сульфидов можно провести в микрогазовой камере, используя реактивную бумагу с ацетатом свинца. При добавлении к капле анализируемого раствора, содержащего сульфиды, капли раствора  $\text{HCl}$  выделяется  $\text{H}_2\text{S}$ , и реактивная бумага чернеет вследствие образования  $\text{PbS}$ . При использовании пробирок в них помещают полоску фильтровальной бумаги, смоченную раствором реактива на выделяющийся газ, или применяют стеклянный капилляр, вставленный в пробку, которой закрывают пробирку. В капилляр помещают раствор реактива, при проведении в пробирке реакции выделяющийся газ взаимодействует с раствором реактива в капилляре. Для обнаружения отдельных газов применяют специфичные реактивы. Например,  $\text{H}_2\text{S}$  обнаруживают раствором ацетата свинца (почернение),  $\text{NH}_3$  - раствором индикатора фенолфталеина (покраснение в щелочной среде),  $\text{CO}_2$  - раствором карбоната натрия и фенолфталеина (обесцвечивание красной окраски вследствие перехода  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в  $\text{NaHCO}_3$ ),  $\text{Cl}_2$  - раствором

флюоресцеина и бромида калия (покраснение раствора флюоресцеина под действием  $\text{Br}_2$  выделяющегося из  $\text{KBr}$  при взаимодействии с  $\text{Cl}_2$ ),  $\text{Br}_2$  - раствором флюоресцеина (покраснение вследствие перехода в эозин - тетрабромфлюоресцеин).

## Качественный анализ

### Цветные реакции

Цветные реакции являются одним из основных типов реакций обнаружения веществ. Цвет может появляться у химических соединений вследствие поглощения квантов света в видимой области спектра. Также поглощением обладают многие комплексные и органические соединения.

1. Цветом обладают многие катионы *d*- и *f*-элементов, находящиеся в растворах в виде сольватокompлекса. Электрическое поле скоординированных молекул растворителя вызывает расщепление вырожденных *d*-орбиталей, что приводит к появлению двух *d*-подуровней, отличающихся своей энергией. Электроны нижнего *d*-подуровня, поглотив квант видимого света, переходят на верхний *d*-подуровень, при этом у сольватокompлекса возникает цвет. Вследствие этих причин окрашены водные растворы солей *d*-элементов [кроме  $d^0(\text{Sc})$  и  $d^{10}(\text{Zn}, \text{Ag})$  элементов].

2. Интенсивный цвет имеют комплексы металлов с переносом заряда. Например, галидные комплексы кобальта окрашены благодаря переходу электронов от галид-ионов на вакантные *d*-орбитали атома кобальта.

3. Цвет появляется или изменяется в том случае, если в молекуле вещества появляются хромофорные группы, представляющие собой систему сопряженных  $\pi$ -связей. Например, наличием хромофорных групп объясняется цвет азо- и нитросоединений.

4. Цвет может появиться или измениться при поляризации электронных оболочек крупных анионов или катионов под действием иона противоположного знака. Так, бесцветные  $\text{Ag}^+$  и  $\text{I}^-$  образуют  $\text{AgI}$  желто-коричневого цвета (поляризация рыхлой электронной оболочки иодид-ионов). Увеличение поляризуемости аниона приводит к углублению цвета.

Например, в ряду  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$  цвет углубляется от белого до желто-коричневого вследствие увеличения радиуса аниона и возрастания его поляризуемости; в ряду  $\text{MnS}$ ,  $\text{NiS}$  также происходит углубление цвета от розового до черного из-за усиления поляризующих свойств катиона (уменьшение радиуса катиона при неизменности его заряда).

5. Цвет сохраняется у всех соединений цветных катионов (*d*-элементов) и анионов ( $\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). В зависимости от типа аниона цвет катионов может изменяться. Например,  $\text{CuSO}_4$  образует растворы синего цвета,  $\text{CuCl}_2$  - зеленого,  $\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2$  - сине-зеленого.

По технике выполнения различают несколько ВИДОВ цветных реакций.

1. Цветные реакции, проводимые методом растирания сухих веществ и реактивов.

2. Цветные реакции, проводимые в растворах. При их выполнении к раствору вещества добавляют раствор или сухой реактив и наблюдают изменение или появление цвета. Таким способом, например, обнаруживают  $\text{Mn}^{2+}$ , окисляя его до  $\text{MnO}_4^-$  фиолетового цвета.

3. Осадительные цветные реакции выполняют в растворах, наблюдая образование цветного осадка. Так обнаруживают, например,  $\text{Pb}^{2+}$ , осаждая его в виде  $\text{PbI}_2$  золотисто-желтого цвета.

4. Экстракционные цветные реакции выполняют, добавляя органический экстрагент, не смешивающийся с водой. Например,  $\text{Cr}^{3+}$  обнаруживают, окисляя до  $\text{CrO}_5$  и экстрагируя в органическую фазу (синий цвет органической фазы).

5. Капельные цветные реакции проводят на фильтровальной бумаге или фарфоровой пластинке.

6. Хроматографические цветные реакции проводят, опрыскивая реактивом хроматограмму (бумажную или тонкослойную) или в хроматографической колонке, пропуская через нее раствор реактива.

7. Цветные реакции для обнаружения газов проводят в микрогазовой

камере или в пробирке с помощью реактивных бумаг, смоченных водой, фильтровальной бумаги, смоченной раствором реактива, капли раствора реактива, помещенной на крышку камеры или в капилляр, вставленный в пробку пробирки.

### **Капельные реакции**

Крупным достижением практики качественного анализа явился разработанный в 1920 г. Н. А. Тананаевым и Ф. Файглем метод капельного анализа, осуществляемый путем взаимодействия капли анализируемого раствора и капли реактива. Капельный анализ отличается высокой чувствительностью (до  $1 \cdot 10^{-7}$  г), экономичностью и избирательностью. Различают несколько вариантов капельного анализа - на стеклянной или фарфоровой пластинке, на поверхности образца (бесстружковый метод), на бумаге и в микрогазовой камере. При проведении капельных реакций на стеклянной или фарфоровой пластинке к капле анализируемого раствора добавляют каплю раствора реактива. При этом появление осадков наблюдают на стеклянных пластинках (на темном фоне), появление окраски - на белых фарфоровых пластинках. Если применяется пористая фарфоровая пластинка, то при выполнении на ней цветных реакций вследствие впитывания раствора в фарфор происходит некоторое подобие хроматографического разделения. Это позволяет обнаруживать на пластинке несколько веществ с помощью одного и того же реагента (например, обнаружение ионов металлов с помощью дитизона, морина или 8-Оксихинолина).

Бесстружковый метод капельного анализа проводят на поверхности анализируемого образца (сплава). Например, можно обнаружить железо в сплаве, обработав поверхность металлического изделия каплями раствора HCl (растворение Fe). Отобрав капилляром часть раствора, помещают, ее на стеклянную пластинку и добавляют каплю раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$ . При этом появится синее окрашивание. Метод применяют при невозможности получить пробу для анализа без разрушения изделия.

Наиболее часто цветные капельные реакции проводят на фильтровальной бумаге, капая поочередно каплю анализируемого раствора и каплю раствора реактива. При этом в центре появляется окрашенное пятно, окруженное влажной зоной бесцветного раствора (вследствие адсорбционных свойств бумаги). Используя разные адсорбционные свойства веществ, таким образом можно обнаружить 2-3 вещества по появлению 2-3 кольцевых зон, окрашенных в различный цвет. Например,  $\text{Sb}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  в смеси можно обнаружить реакцией с  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ . В центре пятна на бумаге образуется черная зона  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , по периферии - оранжевая зона  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

Значительные возможности дает использование реактивных бумаг, импрегнированных раствором какого-либо реактива и высушенных. Достаточно на такую реактивную бумагу поместить каплю анализируемого раствора и появляющаяся окраска укажет на присутствие обнаруживаемого вещества. Например, для обнаружения  $\text{Al}^{3+}$  используют реактивную бумагу с ализарином (красное окрашивание),  $\text{Ag}^+$  - с  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (красно-коричневое окрашивание),  $\text{Ni}^{2+}$  - с диацетилдиоксимом (красное окрашивание) и т. д. Иногда используют реактивные бумаги с ограниченной поверхностью зон в виде парафинированного кольца, наносимого с помощью нагретой пробирки, окунаемой в расплавленный парафин. Пропитав затем такую бумагу раствором реактива и высушив ее, получают возможность провести на одной полоске бумаги несколько реакций. Можно также смочить разные зоны разными реактивами и осуществить на одной полоске бумаги обнаружение нескольких веществ.

При выполнении капельных реакций в случае необходимости применяют маскирование мешающих компонентов.

### **Осадочные реакции**

Многие реакции обнаружения веществ основаны на образовании осадков. Осадки, выпадающие при взаимодействии растворов веществ с реактивами (называемыми осадительными), характеризуют цветом и растворимостью в кислотах, щелочах, солях аммония и других реактивах.

Осадочные реакции могут быть присущими одному иону - специфичными, группе ионов - групповыми (избирательными) и многим ионам - общими.

В специфичных осадочных реакциях образуются осадки, обладающие характерным цветом и растворимостью. Например, реакция образования красного осадка диацетилдиоксимата никеля специфична для  $Ni^{2+}$ . В групповых реакциях осадки с реактивом образует группа ионов, причем осадки обладают сходными химическими свойствами. Например, групповой является реакция осаждения сульфатов бария, стронция, кальция, нерастворимых в кислотах и щелочах. Общей осадочной реакцией является осаждение большинства катионов карбонатом натрия в нейтральной среде. Осадочные реакция выполняются в пробирках или капельным методом.

#### **Маскирование ионов в качественном анализе.**

Многие качественные реакции являются общими для нескольких ионов, что не позволяет определить их в присутствии друг друга. В этом случае применяют маскирование или удаление мешающих ионов.

1. Связывание мешающих ионов в комплексное соединение.
2. Удаление мешающих ионов в осадок.
3. Экстракция органическими растворителями (комплексные соли с органическими или хлоридными лигандами).

#### **Дробные реакции обнаружения ионов.**

Предназначены для обнаружения ионов либо в присутствии всех остальных. Либо после маскировки и (или) удаления мешающих ионов. Данных реакций очень мало и поэтому чаще всего данные реакции осуществляются после предварительной подготовки пробы и удаления и маскирования мешающих ионов.

#### **Общие и групповые реактивы.**

Большинство объектов анализа представляют собой сложные смеси подобрать к котором схему дробного анализа крайне затруднительно. В таких случаях применяют общие и групповые реакции. Групповой реагент – это реагент, выделяющий из смеси не отдельный ион и группу ионов.

Групповой реагент должен удовлетворять следующим требованиям:

1. он должен осаждать ионы практически количественно (минимальная допустимая концентрация после реакции  $10^{-6}$  моль/л).
2. полученный осадок должен быть хорошо растворим в кислотах для возможности дальнейшего анализа.
3. Избыток добавленного реагента не должен мешать обнаружению тех ионов, которые остались в растворе.

Примеры групповых реагентов:

1. Осаждение и растворение карбонатов.
2. Осаждение и растворение сульфидов.
3. Осаждение и растворение гидроксидов.
4. Осаждение и растворение фосфатов.
5. Осаждение и растворение хлоридов и сульфатов.

Применение общих и групповых реакций привело к созданию серии аналитических классификаций катионов. Наиболее употребительные – сульфидная, кислотнo-основная, аммиачно-фосфатная. Данные классификации созданы на основе периодической таблицы. Во всех классификациях имеется группа катионов не имеющих группового реагента. Это катионы  $s^1$  – элементов и катион аммония. Большинство их соединений растворимы вследствие большой поляризации связи.

Во всех классификациях сходны группы катионов осаждаемых серной кислотой, карбонатом аммония, гидрофосфатом натрия в присутствии аммиака. Это катионы  $s^2$  – элементов, а также некоторые d-элементы в низких степенях окисления.

Все классификации также выделяют группу катионов, образующих осадки с соляной кислотой, выделяют группу катионов - амфолитов (расположенных по диагонали таблицы).

Сульфидная классификация – все катионы делятся на пять групп различающихся по способности к взаимодействию с сероводородом и сульфидом аммония.

Аммиачно-фосфатная классификация – все катионы делятся на пять групп различающихся по способности к взаимодействию фосфатов катионов с кислотами, щелочами и гидроксидом аммония.

Кислотно-основная классификация – все катионы делятся на шесть групп различающихся по способности к взаимодействию с кислотами и основаниями. Рассмотрим подробнее.

<b>Катионы</b>	<b>Групповой реагент</b>	<b>Название группы</b>
$\text{NH}_4^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$	Не имеет	растворимая
$\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{+2}$ , $\text{Hg}_2^{+2}$	2М HCl	Хлоридная
$\text{Ba}^{+2}$ , $\text{Ca}^{+2}$ , $\text{Sr}^{+2}$	2М $\text{H}_2\text{SO}_4$	Сульфатная
$\text{Al}^{+3}$ , $\text{Cr}^{+3}$ , $\text{Zn}^{+2}$ , $\text{Sn}^{+2}$ , $\text{Sn}^{+4}$ , $\text{As}^{+3}$ , $\text{As}^{+5}$	Избыток 4М $\text{NH}_4\text{OH}$	амфотерная
$\text{Fe}^{+2}$ , $\text{Fe}^{+3}$ , $\text{Mn}^{+2}$ , $\text{Mg}^{+2}$ , $\text{Bi}^{+3}$ , $\text{Sb}^{+3}$ , $\text{Sn}^{+5}$ ,	4М $\text{NH}_4\text{OH}$ или 4М NaOH	гидроксидная
$\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Cu}^+$ , $\text{Cd}^{+2}$ , $\text{Ni}^{+2}$ , $\text{Hg}^{+2}$	Избыток конц. $\text{NH}_4\text{OH}$	аммиакатная

Данная классификация включает широкий круг элементов, которые являются основными компонентами в объектах окружающей среды. В 4-6 группу входят элементы относящиеся к элементам жизнедеятельности растений и животных, а также ряд тяжелых металлов токсичных в определенных количествах.