

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
Факультет естественных наук  
Кафедра аналитической химии

**ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА  
ПРАКТИКУМ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Новосибирск  
2014

ББК Г4я73-5

УДК 543.2 (075.8)

X 463

Рецензент:

канд. хим. наук М. Г. Демидова

*Издание подготовлено в рамках реализации Программы развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет» на 2009–2018 годы.*

Химические методы анализа : практикум по аналитической химии / сост. Е. А. Притчина, Л. Г. Лавренова, Т. Д. Федотова ; Новосибир. гос. ун-т. – Новосибирск : РИЦ НГУ, 2014. – 201 с.

Практикум является компонентом учебно-методических комплексов по аналитической химии и представляет собой практическое руководство по химическим методам анализа. Пособие содержит краткое изложение теоретических основ методов разделения, идентификации и количественного определения, стандартные и оригинальные аналитические методики разделения, идентификации и количественного определения полумикроколичеств неорганических и органических веществ в чистых растворах. Пособие предназначено для студентов химического и биологического отделений ФЕН и медицинского факультета, изучающих курс «Аналитическая химия» в соответствии с учебным планом специальностей.

ББК Г4я73-5

УДК 543.2 (075.8)

© Новосибирский государственный университет, 2014

# ЧАСТЬ I

## МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ИДЕНТИФИКАЦИИ

### ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПРИНЦИПЫ

Цель любого аналитического определения состоит в выяснении качественного состава образца как числа и природы составляющих его компонентов (идентификация) и/или количественного содержания интересующих компонентов (определение). В аналитической химии используются методы идентификации и определения, основанные на физических или химических явлениях. Однако, несмотря на разнообразие методов и многофункциональность анализа, конечная стадия анализа заключается в получении аналитического сигнала и его обработке.

*Аналитический сигнал* – это важнейшее понятие аналитической химии, которое можно определить как регистрируемое изменение состояния системы, связанное с ее составом (например, выпадение осадка, выделение газа, появление окраски и т. д.). Для аналитика не имеет значения природа явлений, приводящих к появлению аналитического сигнала: действие химических реагентов, квантов энергии с возбуждением электронных, колебательных, ядерных переходов, электрического поля, температуры и т. д. Главное, чтобы аналитический сигнал был воспроизводим, его можно было зарегистрировать и измерить. Если аналитический сигнал согласуется с природой определяемого компонента, а его интенсивность связана известным образом с количеством компонента, то поставленная аналитическая задача – установление качественного и количественного состава анализируемого образца – может быть решена.

Становление и развитие анализа исторически базировалось на химических реакциях как источниках аналитического сигнала. Классические химические методы анализа непрерывно расширялись и совершенствовались. В настоящее время они широко используются в аналитической практике, хотя и несколько утратили свое значение в области идентификации вследствие развития физических методов. Очевидными достоинствами химических методов являются достигаемая с их помощью простота при идентификации и высокая точность при количественном определении. Важное значение

имеет и экономический фактор – химические методы не требуют дорогого оборудования. Классические методы предназначены для определения макрокомпонентов анализируемых систем, т. е. компонентов с содержанием от 1 до 100 %.

Специфика аналитической химии ограничивает число химических реакций, пригодных как для идентификации, так и для количественного определения. *Аналитическая реакция*, приводящая к аналитическому сигналу, обязательно характеризуется следующими признаками:

- 1) наличием тщательно регламентированных условий выполнения, нарушение которых приводит к искажению или исчезновению аналитического сигнала;
- 2) указанием определяемых и мешающих компонентов;
- 3) интервалом содержания определяемого компонента, за пределами которого применение реакции не дает достоверного результата, как при идентификации, так и при определении.

Первые два признака связаны с избирательностью аналитической реакции, которая определяется числом компонентов, дающих аналитический сигнал в данной реакции. По избирательности аналитические реакции принято делить на три категории: специфичные, селективные и групповые.

*Специфичность* является высшей степенью избирательности и подразумевает, что аналитическая реакция обнаруживает только один компонент независимо от числа и природы остальных. Реакций, специфичных в строгом смысле, не существует. Близка к специфичной реакция обнаружения ионов водорода по изменению окраски кислотно-основных индикаторов. Весьма специфична реакция иода с крахмалом, приводящая к образованию окрашенного в синий цвет соединения включения.

*Селективные* реакции обнаруживают ограниченный круг компонентов. Например, диметилглиоксим в аммиачном буферном растворе реагирует с  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Th^{4+}$ ; пероксид водорода в кислой среде взаимодействует с  $Ti^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Mo^{6+}$ .

*Групповые* реакции позволяют выделить группы компонентов. Например, сульфид-ион в аммиачном буферном растворе с  $pH = 9,0$  осаждает катионы III аналитической группы:  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и др.

Третий признак аналитической реакции связан с ее достоверностью. *Верхняя граница интервала* – наибольшее значение содержания компонента, определяемое по данной методике. Оно ограничено, как правило, возможностью измерения аналитического сигнала с достаточной точностью. Нижняя граница интервала называется *пределом обнаружения*. Применительно к идентификации под ним понимается наименьшее содержание определяемого компонента, при котором интенсивность аналитического сигнала достаточно высока, чтобы определение было безошибочным во всех опытах. Обычно предел обнаружения выражается в г/мл, иногда используют отрицательный логарифм этой величины. Применяемые на практике аналитические реакции охватывают диапазон пределов обнаружения от  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-8}$  г/мл. При очень низких содержаниях для определения компонентов используют концентрирование.

Аналитики стремятся выбирать аналитические реакции с низким пределом обнаружения и максимальной избирательностью. Рассматриваемые параметры аналитической реакции можно улучшать двумя принципиальными путями: целенаправленным поиском новых реагентов или изменением условий проведения реакций.

Первый путь связан с введением в аналитическую практику органических реагентов, отличающихся от неорганических разнообразием реакционной способности группировок и типов химического взаимодействия с определяемыми компонентами. Потенциальные возможности органических реагентов усиливаются тонкими эффектами, связанными с введением заместителей в молекулу реагента. Применение органических реагентов сильно увеличило число селективных реакций с низким пределом обнаружения. Поиск новых органических реагентов является традиционным направлением аналитической химии, до сих пор не утратившим своего значения.

Другой путь повышения избирательности аналитических реакций – это разработка и усовершенствование способов устранения

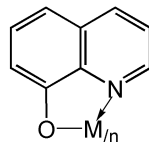
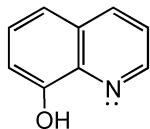
мешающего влияния компонентов, которые сводятся к операциям *маскирования и разделения*.

*Методы маскирования* заключаются в том, что аналитические реакции проводят в условиях, когда мешающие компоненты «нейтрализованы» и не дают аналитический сигнал. Для этого используют химические реакции: комплексообразование, кислотно-основные и окислительно-восстановительные, причем проводят их в тех же фазах, что и реакции с определяемыми компонентами.

В качестве маскирующих веществ используют такие лиганды, как цианид-, тартрат-, цитрат-, фторид-ионы, ЭДТА и др. Так, при анализе катионов III аналитической группы реакции обнаружения кобальта(II) в виде окрашенных в синий цвет роданидных комплексов мешает железо(III), образующее с роданид-ионами комплексы кроваво-красного цвета. Мешающее действие железа(III) устраняют, связывая его фторид-ионами в бесцветные устойчивые комплексы.

Такой прием как изменение степени окисления позволяет устранить мешающее влияние железа(II) при определении никеля(II) диметилглиоксимом. Железо(III) с этим реагентом не взаимодействует, однако в условиях определения выпадает в виде гидроксида, который своей окраской маскирует аналитический сигнал – появление осадка диметилглиоксимата никеля красного цвета. Для устранения мешающего влияния используют комплексообразование с тартрат-ионами, в результате которого железо(III) связывается в бесцветные прочные комплексы.

Известным групповым органическим реагентом является 8-оксихинолин (*HOx*). Он образует малорастворимые координационные соединения состава  $M(Ox)_n$  более чем с двумя десятками катионов.



Оксихинолин обладает свойствами, как слабой кислоты, так и слабого основания (протонирование атома азота), поэтому равновесная концентрация оксихинолилат-ионов в растворе зависит от *pH*. Чем меньше растворим оксихинолилат металла, тем меньшая кон-

центрация оксихинолилат-ионов необходима для достижения его произведения растворимости, следовательно, осаждение можно проводить в более кислой среде. Например, ионы меди(II) и марганца(II) реагируют с оксихинолином, давая близкие по окраске осадки, но произведение растворимости оксихинолината меди значительно ниже, чем у оксихинолината марганца, поэтому такой прием маскирования как варьирование  $pH$  раствора позволяет обнаружить ионы меди(II) в присутствии ионов марганца(II).

Подбор оптимальных условий маскирования приводит к тому, что анализ сложных смесей удается провести без операций разделения. Методы маскирования резко увеличивают специфичность аналитических реакций и лежат в основе *дробного анализа*, при котором идентификацию компонентов проводят, в основном, без их отделения, подбирая необходимые маскирующие реагенты. Обратный маскированию процесс называют демаскированием.

Если состав анализируемого образца таков, что не удастся осуществить маскирование, то мешающее влияние компонентов устраняют *операцией разделения*, т. е. мешающий или определяемый компонент переводят в другую фазу. Мешающие или определяемые компоненты можно перевести в твердую фазу осаждением химическим способом или действием электрического тока, в газовую – дистилляцией, в жидкую – экстракцией. Экстракция, как правило, заключается в переводе компонента в несмешивающийся с водой органический растворитель. Широко распространены методы хроматографии, в которых разделение осуществляется за счет многократного распределения компонента между двумя фазами, одна из которых – подвижная, а другая – неподвижная.

Методы разделения лежат в основе *систематического анализа*, при котором компоненты разделяют на группы, затем внутри каждой группы проводят разделения на подгруппы, устраняя таким способом влияние мешающих ионов. В систематическом анализе разделение компонентов должно протекать *количественно*. Это означает, что для компонентов, выделяемых в другую фазу, фактор (степень) извлечения  $R \geq 99,9 \%$ , а для остающихся в водном растворе –  $R \leq 0,1 \%$ . В некоторых случаях могут использоваться более мягкие или жесткие требования:  $R \geq 99 \%$  (99,99 %) и  $R \leq 1 \%$  (0,01 %).

В методах осаждения *фактор (степень) извлечения*  $R$  есть отношение количества вещества  $q_{ос}$ , выпавшего в осадок, к егоначальному количеству  $q_0$ . При расчете  $R$  обычно пренебрегают изменением объема раствора при осаждении и используют формулу:

$$R = \frac{q_{ос}}{q_0} 100\% = \frac{c_0 V_0 - c V}{c_0 V_0} 100\% \cong \frac{c_0 - c}{c_0} 100\%,$$

где  $c_0$  – начальная аналитическая концентрация компонента в растворе,  $c$  – аналитическая концентрация компонента, оставшегося в растворе после осаждения,  $V_0$ ,  $V$  – объем раствора до и после добавления осадителя соответственно.

В основе разделения методом осаждения лежит различие в концентрации осадителя, необходимой для начала выпадения осадков. Несмотря на ряд недостатков (длительность операций осаждения и отделения осадка от раствора, возможность соосаждения ионов, концентрационные ограничения), метод *дробного осаждения* не потерял своего значения и является простым и надежным.

Следует четко различать понятия «метод» и «методика» анализа. *Метод анализа* – это совокупность принципов, положенных в основу анализа. *Методика анализа* – подробное описание всех условий и операций проведения анализа конкретного объекта.

Выбор метода анализа определяется задачей, которую необходимо решить в ходе анализа. При выборе метода и методики анализа принимают во внимание следующие факторы:

- 1) содержание определяемого компонента в анализируемом образце, так как от этого зависит размер пробы для анализа;
- 2) избирательность метода, т. е. возможность использовать его для анализа объекта, имеющего определенный качественный состав;
- 3) точность, с которой следует провести анализ;
- 4) экспрессность метода;
- 5) стоимость анализа;
- 6) возможность автоматизации анализа.

В ходе практикума студентам предстоит познакомиться с основными типами химических реакций, используемых для идентифика-



ции и разделения неорганических катионов, усвоить приемы их выполнения, провести систематический и дробный анализ смеси катионов. В практикум включены задачи, выполнение которых требует применения методов маскирования и разделения.

## ПРАВИЛА РАБОТЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Работа в аналитической лаборатории требует строгого соблюдения ряда правил. На рабочем столе должно находиться только то, что необходимо для выполнения данной лабораторной работы: лабораторный журнал, методическое пособие, справочник, калькулятор, ручка, химическая посуда. Сумки и личные вещи должны быть убраны в специально отведенное для них место.

Рабочее место аналитика должно содержаться в чистоте и порядке. Требование чистоты связано с тем, что даже небольшие загрязнения посуды и реактивов могут привести к исчезновению или, наоборот, появлению посторонних аналитических сигналов, т. е. получению неправильных результатов. Данное требование касается не только рабочего места студента, но и мест, где он моет посуду, отбирает растворы кислот и щелочей, взвешивает, т. е. раковин, вытяжных шкафов, весовой комнаты.

Вся посуда в аналитической лаборатории должна быть промаркирована. В качественном анализе во избежание путаницы и ошибок должны быть подписаны все пробирки. В количественном анализе вся химическая посуда (эксикатор, бюксы, колбы, бутылки) обязательно должна иметь надписи: название вещества или раствора, его концентрация, а также фамилия студента и номер группы.

По окончании работы растворы, которые необходимы для дальнейшей работы, студент убирает в специально отведенное для него место для хранения посуды. Туда же помещают эксикатор, чистую химическую посуду, предназначенную для индивидуального пользования. Химическую посуду общего пользования (штативы с пробирками, стаканы, воронки, бюретки, пипетки, цилиндры, колбы Бунзена) промывают и оставляют на химическом столе или в вытяжном шкафу. Химические столы и места у раковин промывают и вытирают тряпкой. Электрические приборы выключают сетевыми кнопками или переключателями.

## ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

1. Студент допускается к работе только после прохождения инструктажа по технике безопасности, что подтверждается подписью студента и преподавателя, проводившего инструктаж, в специальном журнале.
2. Работа студента в лаборатории разрешается только во время, отведенное расписанием занятий, в исключительных случаях (пропуски по болезни) – по согласованию с преподавателем в другое время, но под наблюдением другого преподавателя.
3. В лаборатории запрещается принимать пищу, громко разговаривать, слушать музыку через наушники, заниматься посторонними делами.
4. Работать в лаборатории можно только в химическом халате. Если для мытья посуды используют хромовую смесь или спиртовой раствор щелочи, то обязательно надевают защитные очки, по желанию – защитные перчатки.
5. При работе с агрессивными веществами (кислоты, щелочи) необходимо быть внимательным и соблюдать максимальную осторожность.
6. При разливе щелочи или органического растворителя на стол или на пол следует сразу же засыпать это место песком, песок собрать и вынести из помещения.
7. При разливе кислоты следует обработать это место содой, после чего хорошо промыть водой.
8. Органические растворители, концентрированные кислоты и щелочи, хранят в вытяжном шкафу и не выносят оттуда, отбор данных реагентов производят в вытяжном шкафу с помощью специально предназначенных для этого цилиндров, которые перед отбором реактива и после промывают дистиллированной водой.
9. Растворы, не подлежащие сливу в канализацию (органические растворители, соли серебра), следует выливать в специальные емкости в вытяжном шкафу.

10. Для набора в пипетку любых жидкостей следует использовать специальный отборник или грушу.

11. Нагревать растворы на электрической плитке следует в посуде из термостойкого стекла без пробки.

12. Реакции, которые сопровождаются большим выделением тепла (приготовление растворов кислот, щелочей), проводят только в термостойкой химической посуде в вытяжном шкафу, реакционный сосуд помещают в кристаллизатор.

13. При нагревании растворов на песочной бане термостойкие пробирки зажимают в специальных держателях, горло пробирки в процессе нагревания должно быть повернуто в сторону стены вытяжного шкафа.

14. Тигли, нагретые до высокой температуры в муфельной печи, следует доставать специальными тигельными щипцами.

15. Следует соблюдать правила работы с электрическими приборами (бани, плитки, центрифуги, муфельные, сушильные шкафы).

16. В случае возникновения любой опасной ситуации (возгорание, разлив агрессивных жидкостей, термические или химические ожоги, другие травмы) следует немедленно поставить в известность преподавателя, а затем предпринимать необходимые действия под его руководством.

17. Каждая лабораторная комната снабжена на случай пожара огнетушителем, кошмой и ящиком с песком.

18. В каждой лабораторной комнате имеется аптечка и растворы для оказания первой помощи при несчастных случаях.

## ПРАВИЛА ВЕДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ЖУРНАЛА

1. Для лабораторного журнала следует взять общую тетрадь, категорически запрещается делать записи на отдельных листах бумаги.

2. Все записи в лабораторном журнале делаются авторучкой, ни в коем случае нельзя использовать для этой цели карандаш.

3. В лабораторном журнале обязательно указывают дату выполнения и название работы.

4. По ходу работы в лабораторный журнал вносят все наблюдения, уравнения реакций, расчеты. Переписывать методику в лабораторный журнал не надо. Если какая-то информация может быть внесена в лабораторный журнал только после работы с учебниками, то для этого в журнале во время занятия следует оставить место и дальше продолжать записи.

5. В лабораторном журнале нельзя ничего стирать, заклеивать, выдирать листы, в случае ошибки следует ненужное аккуратно зачеркнуть одной чертой, объяснить причину зачеркивания, а рядом написать правильный вывод, правильные значения измеряемых или рассчитанных величин.

6. В конце каждой работы должны содержаться выводы о качественном или количественном составе анализируемого образца.

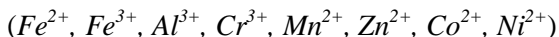
7. Регулярное ведение лабораторного журнала по описанным выше правилам оценивается определенным числом баллов в конце семестра.

### *Домашнее задание*

На основе приведенных ниже методик дробного и систематического анализа катионов III аналитической группы приготовьтесь к выполнению контрольной задачи. Прочитайте в методическом пособии разделы, посвященные осаждению как методу разделения и технике выполнения аналитических реакций, дробному и систематическому анализу катионов III аналитической группы.

## КОНТРОЛЬНАЯ ЗАДАЧА

### АНАЛИЗ КАТИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ



Цели работы – знакомство с различными типами аналитических реакций, приобретение основных навыков при проведении операций разделения и идентификации, овладение приемами маскирования на примере дробного и систематического анализа катионов III аналитической группы.

## *Основные типы аналитических реакций*

Реакции осаждения, комплексообразования и окисления-восстановления наиболее часто используются в аналитической химии для идентификации и определения катионов и анионов.

### *I. Осаждение*

Реакции осаждения проводят следующим образом: к нескольким каплям исследуемого раствора, обычно в центрифужной пробирке, после создания надлежащих условий прибавляют пипеткой, *не касаясь стенок пробирки*, по каплям при перемешивании указанное количество реагента. Содержимое пробирки тщательно перемешивают стеклянной палочкой и, если нужно, нагревают на водяной бане. При использовании реакций осаждения для обнаружения ионов нет необходимости в том, чтобы осаждение было количественным. Часто достаточно одной капли реагента, чтобы можно было судить о присутствии или отсутствии того или иного иона.

Одним из универсальных осадителей являются гидроксид-ионы. Задача осаждения гидроксидов металлов сводится к созданию и поддержанию определенного значения  $pH$  среды. В качестве реагентов используют гидроксиды натрия (калия), аммиак. Нередко образование гидроксидов металлов наблюдается и при действии солей слабых кислот, таких как карбонат натрия (калия), карбонат аммония, сульфид аммония. Вследствие гидролиза растворы этих реагентов имеют щелочную реакцию. В тех случаях, когда растворимость гидроксида металла ниже растворимости карбоната или сульфида, при действии данных реагентов выпадает гидроксид.

### *II. Комплексообразование*

Ионы металлов образуют с неорганическими и органическими реагентами большое количество комплексных соединений, свойства которых широко используются в аналитической химии для идентификации, определения и маскирования.

Лиганды представляют собой анионы или полярные молекулы. Лиганды, связанные с центральным атомом одной парой электронов, называют монодентатными. Если лиганд содержит несколько донорных атомов, способных посредством своих неподеленных пар

взаимодействовать с центральным атомом с образованием донорно-акцепторных связей, то такие лиганды называют полидентатными.

К неорганическим лигандам относятся молекулы воды и аммиака, а также гидроксид-, галогенид-, цианид-ионы и т. д. Одним из наиболее распространенных лигандов является аммиак. Образование аммиачных комплексов наблюдается тогда, когда происходит растворение первоначально образовавшегося осадка гидроксида или основной соли в избытке раствора аммиака.

Комплексы с органическими лигандами, как правило, интенсивно окрашены, нерастворимы в воде и легко растворимы в органических растворителях. Обычно лиганды содержат такие донорные атомы, как кислород, азот, сера, фосфор и мышьяк, входящие в состав функциональных групп органических реагентов. В комплексах с полидентатными лигандами могут образовываться хелатные циклы. Такие комплексы называют *хелатами* (от греч. *chele* – клешня краба). Если при образовании хелатов положительный заряд центрального атома нейтрализуется присоединением равного числа отрицательно заряженных полидентатных лигандов, то такие хелаты называют *внутрикомплексными соединениями*. В этом случае замыкание цикла происходит в результате вытеснения ионом металла протонов из кислотных групп лигандов.

Согласно электронной теории Льюиса, ионы металлов являются кислотами (акцепторами электронной пары), а лиганды – основаниями (донорами электронной пары). Арланд, Чатт и Дэвис предложили классификацию, в основе которой лежит разделение ионов металлов на два класса. Класс *a* составляют ионы  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$  и др., образующие наиболее устойчивые комплексы с легкими донорными атомами (*N*, *O*, *F*), чем с тяжелыми (*P*, *S*, *Cl*, *Br*, *I*) той же группы периодической системы. Класс *b* составляют ионы  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Au^+$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  и др., которые, наоборот, образуют наиболее устойчивые комплексы с тяжелыми донорными атомами. Большое число ионов-комплексобразователей занимают промежуточное положение между классами *a* и *b*, например,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и др.

Пирсон рассматривал комплексообразование с точки зрения концепции жестких и мягких кислот и оснований и ввел новую терминологию в классификацию Арланда – Чатта – Дэвиса. Ионы металлов, относящиеся к классу *a*, обладающие большим положительным зарядом, малым радиусом и низкой поляризуемостью, у которых нет легко возбуждаемых внешних электронов, называют жесткими кислотами. Ионы металлов, принадлежащие к классу *b*, для которых характерны низкий положительный заряд, большой радиус, высокая поляризуемость, наличие легко возбуждаемых внешних электронов, называют мягкими кислотами. Жесткие основания – лиганды, донорные атомы которых характеризуются низкой поляризуемостью, высокой электроотрицательностью и трудной окисляемостью (*N*, *O*, *F*). К мягким основаниям относятся лиганды с донорными атомами, обладающими высокой поляризуемостью, низкой электроотрицательностью и легкой окисляемостью (*S*, *P*, *I*). Жесткость кислоты или основания означает его способность образовывать преимущественно связи ионного характера, а мягкость кислоты или оснований – склонность к образованию ковалентных связей. Ионы, занимающие промежуточное положение между классами *a* и *b*, относят к промежуточным кислотам. Среди лигандов выделяют промежуточные основания, например бромид- и нитрит-ионы, пиридин и др.

Согласно правилу Пирсона, жесткие кислоты предпочитают связываться с жесткими основаниями, а мягкие кислоты – с мягкими основаниями. Данное правило позволяет сделать на качественном уровне оценку относительной устойчивости комплексов, имеющих один и тот же центральный атом и разные лиганды и, наоборот, одинаковые лиганды и различные центральные атомы.

### *III. Реакции окисления-восстановления*

Окислительно-восстановительные реакции широко используются в аналитической химии для идентификации, определения и маскирования. Часто их применяют для перевода в раствор труднорастворимых соединений, образующихся в ходе анализа. Способность окислительно-восстановительной реакции протекать в том или ином направлении характеризуется константой равновесия. Для протекания реакции необходима определенная положительная разность потенциалов реагирующих окислительно-восстановительных пар, при-

чем пара с большим значением потенциала является окислителем по отношению к паре с меньшим значением потенциала. Однако, зная величины стандартных или формальных (в условиях, отличающихся от стандартных) потенциалов двух окислительно-восстановительных пар, можно лишь предвидеть возможность протекания между ними реакции, так как большое значение имеет скорость реакции. Разность потенциалов окислительно-восстановительных пар может быть большой по величине, а скорость реакции – настолько малой, что реакция не будет иметь практического значения. На скорость окислительно-восстановительной реакции оказывают влияние температура, концентрация ионов водорода, концентрации реагирующих веществ, введение катализаторов.

#### *Рекомендации по выполнению работы*

При выполнении контрольной задачи используются описанные выше типы аналитических реакций. В дробном анализе для устранения мешающего влияния компонентов используют методы маскирования и разделения *капельным методом* (аналог бумажной хроматографии), в систематическом – разделение методом осаждения.

Успешное решение поставленной задачи зависит, прежде всего, от четкого следования приведенным методикам при идентификации и правильного проведения реакций осаждения, используемых для разделения катионов. Не стремитесь работать с большим, чем рекомендовано, объемом раствора – это только затруднит наблюдение аналитического сигнала в дробном анализе и не позволит достичь количественного разделения компонентов в систематическом анализе. Кроме того, при выполнении систематического анализа следует соблюдать технику проведения операций осаждения.

В ходе выполнения работы следует учесть, что концентрация компонентов в исследуемом растворе за счет взаимного разбавления в несколько раз ниже, чем в чистых растворах солей. Кроме того, неизбежны потери и загрязнения при выполнении операций разделения. Поэтому при идентификации компонентов анализируемой смеси советуем учесть следующие рекомендации:

- 1) внимательно отнеситесь к соблюдению всех условий аналитической реакции;



2) для обнаружения катионов не ограничивайтесь только одной реакцией, сравните результаты проведения двух реакций с разными реагентами;

3) для того чтобы избежать «переоткрытия» катиона, не пренебрегайте проведением «холостого опыта» – с раствором, в котором определяемый катион отсутствует;

4) для обнаружения катионов нельзя ограничиваться только дробным методом анализа, обязательно следует провести систематический анализ, после чего сравнить выводы о составе анализируемой смеси, полученные двумя методами;

5) для разрешения спорных ситуаций («есть» или «нет»?) проведите эксперимент с «искусственной смесью», которая моделирует контрольную задачу;

6) помните, что важным критерием результатов является их воспроизводимость: повторите опыт, результат которого смущает.

*Все полученные по ходу экспериментов результаты вносят в лабораторный журнал, указывают тип наблюдаемого аналитического сигнала и краткие условия проведения реакций, оставляют место для уравнений реакций, которые надо будет написать дома.*

### *Методика анализа*

Для получения задачи необходимо подготовить химически чистую пробирку с пробкой. Пробирку вытирают досуха снаружи, подписывают на ней фамилию и отдают преподавателю.

Получив анализируемый раствор, отмечают его цвет. По этому признаку в ряде случаев можно сделать вывод о наличии тех или иных катионов в анализируемой смеси.

### *I. Дробный анализ*

Дробное обнаружение катионов выполняют методом «свидетелей». Для этого сначала проводят аналитическую реакцию с чистым раствором соли определяемого катиона, затем с анализируемым раствором, полученные аналитические сигналы сопоставляют и делают вывод о наличии или отсутствии определяемого катиона в исследуемой смеси. Полученные результаты используют только в качестве *предварительных выводов*.

1. Обнаружение  $Fe^{2+}$  (выполняют в первую очередь, так как при стоянии этот катион легко окисляется кислородом воздуха)

### Получение «турнбулевой сини»

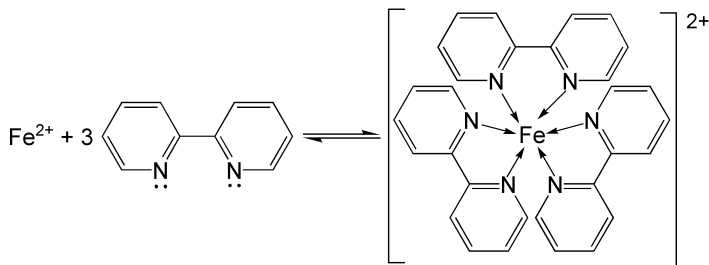
Специфичным реагентом на ионы железа(II) является гексацианоферрат(III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ . При действии реагента на соли железа(II) образуется синий осадок состава  $KFe[Fe(CN)_6]$ , называемый «турнбулевой синью». Осадок не растворим в кислотах, но разлагается щелочами с выделением гидроксидов железа(II, III). Предел обнаружения железа равен  $2 \cdot 10^{-8}$  г/мл.

*Выполнение эксперимента.* На предметное стекло помещают кристаллик сульфата железа(II), добавляют по капле воды, 2,0 М раствора соляной кислоты и раствора гексацианоферрата(III) калия.

При обнаружении железа(II) в анализируемой смеси вместо сульфата железа берут каплю анализируемого раствора. В присутствии  $Fe^{2+}$  в образовавшемся осадке видны частицы темно-синего цвета.

### Получение комплекса $Fe^{2+}$ с $\alpha, \alpha'$ -дипиридиллом

Железо(II) с  $\alpha, \alpha'$ -дипиридиллом образует прочный растворимый комплекс ярко-красного цвета. Эту реакцию используют для открытия железа(II) в присутствии железа(III), так как последнее с  $\alpha, \alpha'$ -дипиридиллом не реагирует. Реакцию проводят в кислой среде для предотвращения выпадения гидроксида железа(III). Предел обнаружения железа(II) равен  $6 \cdot 10^{-6}$  г/мл.



Определению железа(II) с  $\alpha, \alpha'$ -дипиридиллом мешают многие катионы, например, кадмий, ртуть(II), никель, цинк образуют окра-

шенные комплексы с реагентом, а серебро и висмут(III) им осаждаются. Для устранения мешающего влияния перечисленных ионов вводят большой избыток реагента.

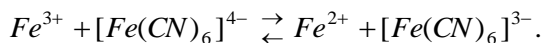
*Выполнение эксперимента.* Кристаллик сульфата железа(II) растворяют в 2–3 каплях воды, прибавляют по две капли 0,10 М раствора соляной кислоты и раствора  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дипиридила.

При обнаружении железа(II) в анализируемой смеси вместо сульфата железа берут каплю анализируемого раствора.

## 2. Обнаружение $Fe^{3+}$

### *Получение «берлинской лазури»*

Гексацианоферрат(II) калия с железом(III) образует темно-синий осадок «берлинской лазури» состава  $KFe[Fe(CN)_6]$ , аналогичного составу «турнбулевой сини». Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы пар  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  и  $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$  равны 0,771 В и 0,364 В соответственно, поэтому сначала проходит окислительно-восстановительная реакция, в которой ионы железа(III) окисляют гексацианоферрат(II)-ионы:



Далее продукты реакции реагируют между собой с образованием «берлинской лазури». Осадок растворяется в сильных кислотах и при добавлении избытка реагента. Предел обнаружения железа(III) составляет  $2 \cdot 10^{-7}$  г/мл.

Реакции мешают большие количества ионов металлов, которые дают окрашенные осадки с  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Мешают фториды и оксалаты, образующие устойчивые комплексы с ионами железа(III).

*Выполнение эксперимента.* К капле раствора железа(III) на предметном стекле добавляют каплю раствора гексацианоферрата(II) калия.

При обнаружении железа(III) в анализируемой смеси берут каплю анализируемого раствора.

### Получение роданида железа(III)

Железо(III) с роданид-ионами образует окрашенные в кроваво-красный цвет комплексы состава  $[Fe(NCS)_n]^{3-n}$ , где  $n = 1-6$ . Незаряженные комплексы  $Fe(NCS)_3$  и  $HFe(NCS)_4$  экстрагируются эфиром или изоамиловым спиртом, окрашивая органическую фазу в красный цвет. Предел обнаружения железа(III) составляет  $5 \cdot 10^{-7}$  г/мл.

Мешают фосфат-, арсенат-, оксалат-, цитрат-, тартрат-, фторид-ионы, связывающие  $Fe^{3+}$  в устойчивые комплексные соединения.

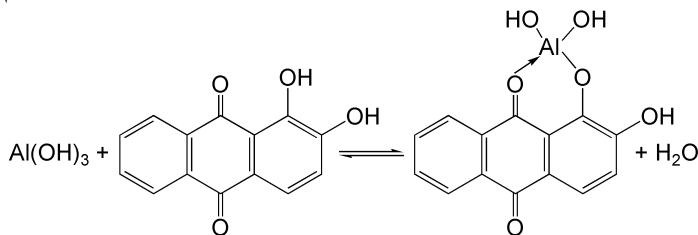
*Выполнение эксперимента.* К капле раствора соли железа(III) добавляют немного твердого роданида аммония.

При обнаружении железа(III) в анализируемой смеси берут две капли анализируемого раствора.

### 3. Обнаружение $Al^{3+}$

#### Получение алюминий-ализаринового лака капельным методом

Селективным реагентом на ионы алюминия является ализарин (1,2-диокси-9,10-антрахинон), который с ионами алюминия образует коллоидный осадок ярко-красного цвета (лак). Алюминий-ализариновый лак является адсорбционным соединением гидроксида алюминия и ализарина, которое образуется на поверхности геля гидроксида алюминия:



В кислой среде ализарин окрашен в желтый цвет, в щелочной – в фиолетовый. В итоге, собственная окраска реагента не маскирует окраску алюминий-ализаринового лака только в слабокислой среде.

Определению алюминия мешают железо(III), хром(III), марганец(II), так как в тех же условиях образуют окрашенные ализариновые лаки. Для устранения мешающего влияния этих ионов реакцию

с ализарином проводят капельным методом на бумаге, осаждавая ионы железа(III), хрома(III), марганца(II) гексацианоферратом(II) калия. Предел обнаружения алюминия при выполнении реакции капельным методом равен  $3 \cdot 10^{-6}$  г/мл.

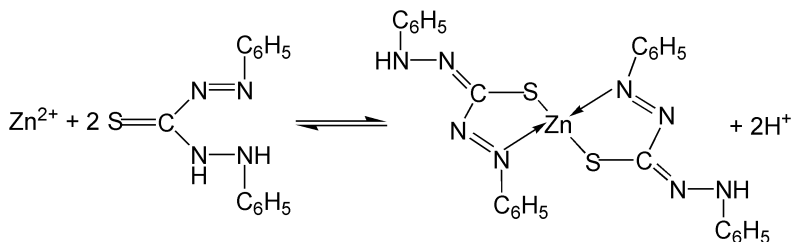
*Выполнение эксперимента.* На фильтровальную бумагу капиллярной пипеткой наносят каплю раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$ , затем в центр влажного пятна – каплю раствора соли алюминия, после ее полного впитывания – еще каплю раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Далее обрабатывают пятно аммиаком, для этого держат полученную хроматограмму над склянкой с концентрированным раствором аммиака. Пятно по периферии обводят раствором ализарина и еще раз обрабатывают аммиаком до исчезновения желтой окраски ализарина. Алюминий-ализариновый лак проявляется как розовое кольцо на фиолетовом фоне.

При обнаружении алюминия в анализируемой смеси вместо раствора соли алюминия на бумагу наносят каплю исследуемого раствора. Если в смеси присутствуют мешающие реакции катионы, то в центре пятна появляется осадок малорастворимых гексацианоферратов(II). Большое количество осадка может затруднять определение вследствие адсорбции осадком ионов алюминия.

#### 4. Обнаружение $Zn^{2+}$

##### *Получение дитизоната цинка капельным методом*

Для обнаружения цинка в качестве реагента широко используется дитизон (дифенилтиокарбазон). При взаимодействии с дитизоном цинк(II) вытесняет протон из его молекулы, при этом образуется внутриклеточное соединение – первичный дитизонат цинка:



Дитизонат цинка хорошо растворяется в хлороформе. В отличие от дитизонатов других металлов дитизонат цинка в щелочной среде окрашивает в пурпурно-красный цвет не только органическую, но и водную фазу. Предел обнаружения цинка равен  $1 \cdot 10^{-6}$  г/мл.

Мешают определению ионы  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ . Для устранения мешающего влияния их маскируют тиосульфат-, цианид-ионами или осаждают в виде сульфидов. В присутствии катионов III аналитической группы определение цинка проводят капельным методом на бумаге.

*Выполнение эксперимента.* К капле раствора соли цинка прибавляют 2,0 М раствор гидроксида натрия до растворения первоначально образовавшегося гидроксида цинка ( $pH \geq 11$ ). Каплю полученного раствора наносят капиллярной пипеткой на фильтровальную бумагу. Пятно обводят по периферии раствором дитизона в хлороформе, при соприкосновении фронта реагента с влажным пятном появляется пурпурно-красное кольцо дитизоната цинка.

Целесообразно провести холостой опыт, т. е. в отсутствие цинка. Для этого на бумагу помещают каплю 2,0 М раствора гидроксида натрия, пятно обводят по периферии дитизоном. Дитизонат натрия окрашен в оранжевый цвет.

При обнаружении цинка в анализируемой смеси вместо раствора соли цинка берут каплю исследуемого раствора.

### 5. Обнаружение $Co^{2+}$

*Получение роданидных комплексов кобальта(II) в присутствии железа(III)*

Роданид аммония (калия) при  $pH = 4-5$  с кобальтом(II) образует окрашенные в синий цвет *малоустойчивые* комплексы  $[Co(NCS)_n]^{2-n}$ , где  $n = 1-4$ . Для понижения степени диссоциации комплексов следует вводить роданид-ионы в *большом избытке*. Органические растворители  $S$  (эфир, ацетон, амиловый спирт) экстрагируют незаряженные комплексы кобальта  $(NH_4)_2Co(NCS)_4 \cdot xS$ , при этом органическая фаза окрашивается в темно-синий цвет. Предел обнаружения кобальта равен  $3 \cdot 10^{-6}$  г/мл.

Обнаружению кобальта мешает железо(III). Мешающее действие железа(III) устраняют маскированием, связывая его фторид-ионами в бесцветные устойчивые комплексы  $[FeF_6]^{3-}$ . Для маскирования железа(III) можно использовать и другие лиганды, например тартрат-или цитрат-ионы.

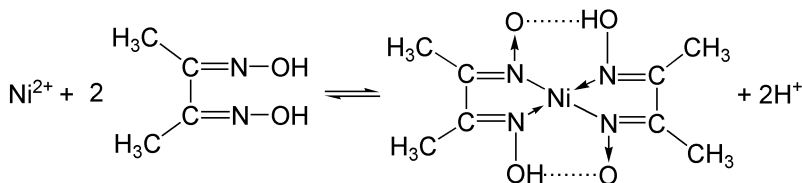
*Выполнение эксперимента.* Помещают в пробирку по капле растворов солей кобальта(II), железа(III) и три капли воды. К полученному раствору добавляют твердый роданид аммония, твердый фторид аммония до исчезновения красной краски роданидных комплексов железа(III), 10–15 капель амилового спирта и встряхивают.

При обнаружении кобальта(II) в анализируемой смеси вместо растворов солей кобальта(II) и железа(III) берут две капли исследуемого раствора.

#### 6. Обнаружение $Ni^{2+}$

*Получение диметилглиоксимата никеля капельным методом в присутствии железа(III) и кобальта(II)*

Диметилглиоксим (реактив Чугаева) с ионами никеля в области  $pH = 5-10$  образует малорастворимое в воде комплексное соединение ало-красного цвета. Предел обнаружения равен  $3,3 \cdot 10^{-6}$  г/мл.



Медь(II), железо(II) и кобальт(II) мешают определению никеля, так как образуют с диметилглиоксимом окрашенные комплексы. Определение никеля обычно проводят в аммиачной среде, поэтому реакции мешают катионы, осаждаемые аммиаком в виде окрашенных гидроксидов (например,  $Fe^{3+}$ ). Мешающее влияние железа(II) устраняют, окисляя его до железа(III). Устранить мешающее влияние  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  можно операцией разделения, проводя открытие  $Ni^{2+}$  капельным методом. Так, гидрофосфат-ионы образуют с этими катионами малорастворимые фосфаты, отличающиеся по растворимости. Наименее растворимые фосфаты остаются в центре пятна, а

наиболее растворимый фосфат никеля располагается на периферии. Так происходит отделение  $Ni^{2+}$  от мешающих ионов.

*Выполнение эксперимента.* Смешивают в пробирке по капле растворов солей железа(III), кобальта(II), никеля(II). На фильтровальную бумагу помещают каплю 0,50 М раствора гидрофосфата натрия. После ее полного впитывания в центр получившегося влажного пятна наносят каплю смеси катионов и каплю гидрофосфата натрия. Пятно фосфатов по периферии обводят раствором диметилглиокси-ма и обрабатывают парами аммиака. При этом фосфат никеля превращается в менее растворимый диметилглиоксимат никеля.

При обнаружении никеля(II) в анализируемом растворе вместо смеси растворов солей железа(III), кобальта(II), никеля(II) на бумагу наносят каплю исследуемого раствора.

### 7. Обнаружение $Mn^{2+}$

#### *Получение марганцевой кислоты*

Такие окислители, как висмутат натрия, оксид свинца(IV), персульфат аммония, в азотнокислой среде при нагревании окисляют ионы марганца(II) до марганцевой кислоты, которая имеет красно-фиолетовую окраску. В отличие от других окислителей, висмутат натрия окисляет ионы марганца(II) без нагревания. Предел обнаружения равен  $2 \cdot 10^{-6}$  г/мл.

Обнаружению марганца мешают восстановители, в том числе хлорид-ионы и большие количества марганца(II).

*Выполнение эксперимента.* К капле раствора нитрата марганца прибавляют три капли 6,0 М раствора азотной кислоты, пять капель воды, *немного* твердого висмутата натрия. Избыток висмутата натрия отделяют центрифугированием или дают раствору отстояться.

При обнаружении марганца(II) в анализируемой смеси берут каплю исследуемого раствора.

### 8. Обнаружение $Cr^{3+}$

#### *Получение пероксида хрома*

Пероксид водорода в щелочной среде окисляет хром(III) до хромат-ионов. При действии на растворы хроматов пероксида водорода



в зависимости от условий опыта (концентрация пероксида водорода,  $pH$ , температура раствора) образуются разнообразные пероксохроматы или пероксид хрома  $CrO_5$ . Образованием пероксида хрома объясняется синее окрашивание, возникающее при действии пероксида водорода на подкисленные растворы хроматов. При действии  $H_2O_2$  на нейтральные растворы хроматов образуются пероксокомплексы состава  $CrO_5OH^-$ , имеющие фиолетовую окраску.

В водных растворах пероксид хрома быстро разлагается:



Поэтому пероксид хрома экстрагируют, например, диэтиловым эфиром или амиловым спиртом, в которых он сохраняется длительное время. Предел обнаружения хрома составляет  $1 \cdot 10^{-5}$  г/мл.

Реакция селективна, только ванадий(V) мешает обнаружению хрома(III) при соотношении  $V:Cr \geq 5:1$ .

*Выполнение реакции.* К капле раствора соли хрома(III) добавляют 2,0 М раствор гидроксида натрия до образования осадка гидроксида хрома и далее до его растворения. Затем вводят каплю 30 %-го пероксида водорода и нагревают на водяной бане до образования желтого раствора хромата.

К 5–6 каплям раствора хромата после охлаждения до комнатной температуры добавляют каплю 30 %-го раствора пероксида водорода, 10–15 капель амилового спирта и по каплям при встряхивании раствор серной кислоты (1:4). При этом органическая фаза окрашивается в синий цвет. Иногда при добавлении серной кислоты появляется лишь синеватая окраска раствора, быстро исчезающая во времени, что также можно считать аналитическим сигналом, подтверждающим присутствие хрома в растворе.

При обнаружении хрома(III) в анализируемой смеси к 3–4 каплям исследуемого раствора прибавляют 5–6 капель 30 %-го раствора гидроксида натрия и каплю 30 %-го раствора пероксида водорода, нагревают содержимое пробирки до кипения на песочной бане. Желтый цвет раствора над осадком говорит о *присутствии хрома*,

что подтверждают, получая пероксид хрома. Для этого аккуратно отбирают 5–6 капель охлажденного раствора над осадком, далее поступают, как описано в методике выше.

## *II. Систематический анализ*

Предварительные выводы о составе анализируемой смеси, полученные в ходе дробного анализа, *обязательно* проверяют, проводя систематический анализ (схема 1).

### *Техника проведения реакций осаждения при разделении*

После добавления осадителя содержимое пробирки перемешивают стеклянной палочкой и, если необходимо, нагревают на водяной бане. Для проверки полноты осаждения к прозрачному раствору, оставшемуся после отделения осадка, прибавляют каплю реагента. Если раствор остается прозрачным, значит, осаждение полное. В противном случае операцию осаждения повторяют.

*Отделение раствора от осадка.* Осадок от раствора чаще всего отделяют центрифугированием. Осадок при центрифугировании собирается на дне пробирки. Прозрачный раствор сливают с осадка или отбирают пипеткой.

При использовании центрифуги необходимо соблюдать следующие правила.

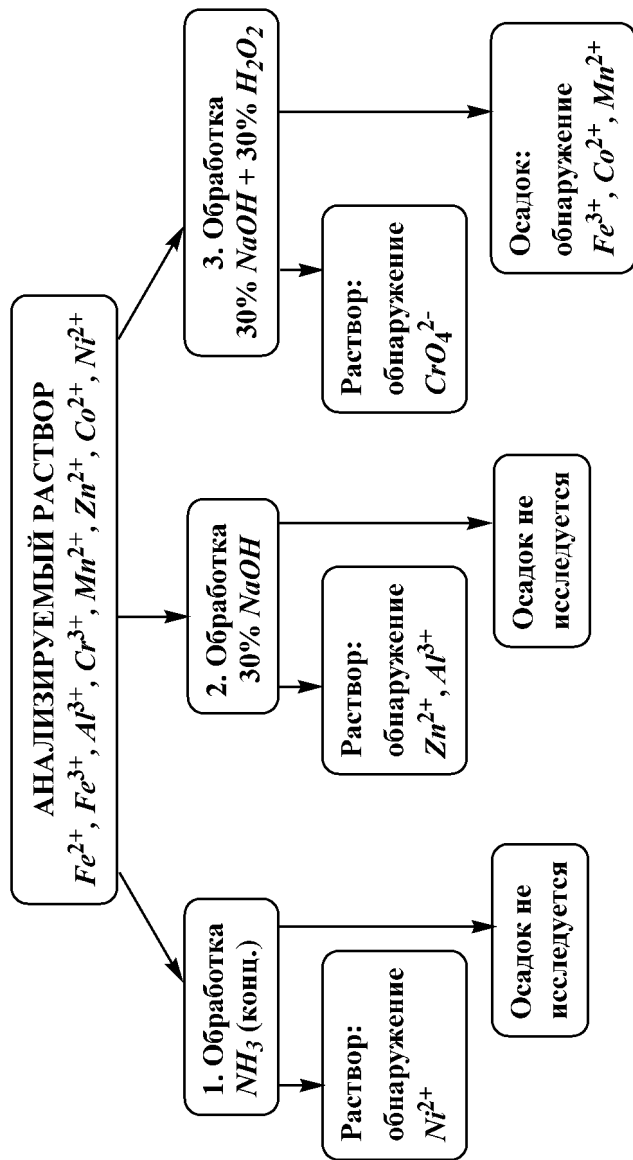
1. Для центрифугирования использовать только целые пробирки, одинаковые по размеру и форме, с хорошо развальцованным верхом, чтобы пробирка не проваливалась внутрь полиэтиленовой вставки центрифуги. В противном случае пробирку сложно извлечь из вставки целой.

2. Во избежание попадания жидкости в центрифугу наливать растворы не более чем на 1/2 по высоте пробирки.

3. Для сохранения баланса пробирку с разделяемым раствором уравновешивать другой пробиркой, содержащей приблизительно равный объем воды.

4. Центрифугирование проводить в течение двух минут при скорости вращения 2000 об/мин. *Предохранительную крышку центрифуги снимать только после ее полной остановки.*

### ХОД СИСТЕМАТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА КАТИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ



*Промывание осадка.* Осадок после отделения от раствора пропитан им и содержит небольшое количество ионов, остающихся в растворе. Для достижения полноты разделения осадок необходимо промыть 2–3 раза. Для промывания осадка часто используют дистиллированную воду, иногда – раствор осадителя. Если осадок способен переходить в коллоидное состояние, его промывают раствором электролита. Часто рекомендуется промывать осадки горячей жидкостью. К осадку добавляют 10–15 капель промывной жидкости и суспензию перемешивают стеклянной палочкой. Затем пробирку помещают на водяную баню и нагревают в течение 1–2 мин. После этого смесь центрифугируют, промывную жидкость отбрасывают.

#### *Методика систематического анализа*

Разделение 1. Для обнаружения никеля 10–15 капель анализируемого раствора обрабатывают концентрированным аммиаком до явного запаха, после чего смесь центрифугируют и осадок гидроксидов отбрасывают. К отделенному от осадка раствору прибавляют 4–5 капель 1 %-го спиртового раствора диметилглиоксима. Появление ало-красного осадка свидетельствует о присутствии никеля.

Разделение 2. Для обнаружения алюминия и цинка обрабатывают 15–20 капель анализируемого раствора 15–20 каплями 30 %-го раствора гидроксида натрия до сильнощелочной реакции ( $pH \geq 11$ ). После центрифугирования раствор отделяют и осадок отбрасывают. Отделенный от осадка раствор делят на три части. Одну часть используют для обнаружения цинка в виде дитизоната, в двух других проводят реакции на алюминий, получая гидроксид алюминия и алюминий-ализариновый лак.

*Получение дитизоната цинка.* Две капли щелочного раствора наносят на фильтровальную бумагу и влажное пятно обводят раствором дитизона в хлороформе. Появление пурпурно-красного кольца свидетельствует о присутствии цинка.

*Получение алюминий-ализаринового лака.* К 5–6 каплям щелочного раствора добавляют 2–3 капли раствора ализарина, раствор при этом окрашивается в фиолетовый цвет. Затем к раствору добавляют по каплям при перемешивании 2,0 М раствор уксусной кислоты до исчезновения фиолетового окрашивания и нагревают на водяной

бане. В слабокислой среде окраска реагента меняется из фиолетовой в желтую и не маскирует красную окраску хлопьевидного осадка алюминий-ализаринового лака.

Для того чтобы сделать правильный вывод, следует воспользоваться методом «свидетелей», т. е. провести эту же реакцию на чистом растворе соли алюминия. К капле раствора соли алюминия прибавляют 2,0 М раствор гидроксида натрия до  $pH > 10$ , далее поступают так же, как описано в методике выше.

*Гидроксид алюминия* является амфотерным соединением. Полное осаждение  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$  достигается при  $pH \approx 5$ , и при  $pH > 10$  он растворяется с образованием гидроксокомплексов. Добавлением хлорида аммония к щелочному раствору можно понизить  $pH$  раствора и добиться выпадения гидроксида алюминия.

*Получение гидроксида алюминия.* Обрабатывают 5–6 капель щелочного раствора избытком твердого хлорида аммония и помещают пробирку на водяную баню. Образование коллоидного осадка гидроксида алюминия говорит о присутствии алюминия.

Разделение 3. Для обнаружения марганца(II), кобальта(II), железа(III) и хрома(III) к 15–20 каплям анализируемого раствора прибавляют 20–25 капель 30 %-го раствора  $NaOH$  и 7–10 капель 30 %-го раствора пероксида водорода. После прибавления каждого реагента содержимое пробирки хорошо перемешивают. После прекращения газовой выделения смесь нагревают на песочной бане до кипения, центрифугируют и отделяют раствор от осадка. Желтая окраска раствора говорит о присутствии хрома, что подтверждают, получая пероксид хрома. Осадок гидроксидов после растворения проверяют на наличие марганца(II), железа(III) и кобальта(II), получая марганцевую кислоту и роданидные комплексы железа и кобальта.

*Получение пероксида хрома.* К пяти каплям охлажденного до комнатной температуры раствора прибавляют каплю 30 %-го раствора пероксида водорода, 10–15 капель амилового спирта и по каплям при встряхивании серную кислоту (1:4). Появление синего окрашивания органической фазы доказывает присутствие хрома.

Для определения марганца(II), железа(III) и кобальта(II) осадок гидроксидов промывают. Для этого в пробирку с осадком добав-

ляют 1–2 мл воды, тщательно перемешивают суспензию и центрифугируют. Промывные воды отбрасывают. Небольшую часть промытого осадка обрабатывают десятью каплями 6,0 М раствора азотной кислоты, осторожно вносят 3–4 кристаллика нитрита калия и нагревают на песочной бане до прекращения выделения газа. Если осадок растворился неполностью, то смесь центрифугируют, осадок отбрасывают и работают с полученным раствором. Нитрит калия добавляют в небольшом количестве, так как если он присутствует в избытке, то образуется малорастворимый осадок гексанитрокобальтата(III) калия (соль Фишера,  $K_3Co(NO_2)_6$ ) желтого цвета.

*Получение марганцевой кислоты.* Пять капель раствора обрабатывают тремя каплями 6,0 М раствора азотной кислоты, вносят немного твердого висмутата натрия. Появление красно-фиолетовой окраски говорит о присутствии марганца.

*Получение роданидных комплексов железа(III) и кобальта(II).*

К 5–6 каплям раствора добавляют твердый роданид аммония в большом избытке. Появление кроваво-красной окраски доказывает присутствие железа(III) в анализируемой смеси. Для его маскирования добавляют твердый фторид аммония до исчезновения красной окраски, 10–15 капель амилового спирта и встряхивают. Синяя окраска органического слоя свидетельствует о наличии кобальта.

### *Представление результатов*

В отчете фиксируют все наблюдения, даже противоречивые. Это поможет обнаружить возможные ошибки и исключить их. В конце отчета записывают вывод о качественном составе анализируемого раствора (перечень открытых катионов), основанный на результатах систематического и дробного методов анализа, лабораторный журнал для проверки правильности выполнения контрольной задачи показывают преподавателю.

Для окончательной сдачи контрольной задачи дома вставляют в лабораторный журнал уравнения реакций в ионном виде со стехиометрическими коэффициентами, обращая особое внимание на окислительно-восстановительные реакции. Органические реагенты и их комплексы с металлами изображают в виде структурных формул, указывают место присоединения иона металла к реагенту и типы связей с лигандом.

## ЭКСТРАКЦИЯ КАК МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ И ИДЕНТИФИКАЦИИ

Цель работы – ознакомление с методом экстракции и выполнение качественного анализа смеси катионов.

*Экстракция* – процесс распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами, чаще всего водной и органической. Экстракция является эффективным методом разделения элементов, их идентификации и концентрирования «следов» элементов. Среди методов разделения экстракция занимает выгодное положение благодаря ее простоте, скорости и универсальности. Преимущества экстракции, особенно в сравнении с осаждением, заключаются в следующем: большой скорости достижения равновесия; скорости выполнения операции отделения фаз друг от друга; малом взаимном влиянии сходных элементов, что позволяет выделять элементы в чистом виде.

Кроме того, экстракцию используют для повышения избирательности реакций и понижения предела обнаружения элементов. Использование экстракции для обнаружения катионов позволяет работать с растворами солей, концентрация которых на 2–3 порядка ниже, чем в других методах анализа.

Реагент, который взаимодействует с экстрагируемым веществом с образованием соединения, распределяющегося в органическую фазу, называется *экстрагентом*. *Разбавитель* – органический растворитель или смесь растворителей, применяется для улучшения физических и экстракционных свойств экстрагента. Природа разбавителя в ряде случаев оказывает существенное влияние на экстракцию. Важное значение имеют такие характеристики, как диэлектрическая проницаемость органического растворителя, его сольватирующая способность и кислотно-основные свойства. Плотность разбавителя должна быть значительно больше или меньше плотности воды, в этом случае фазы хорошо расслаиваются. Разбавитель должен слабо растворяться в воде, быть малотоксичным и относительно дешевым. Органическая фаза, содержащая экстрагированные соединения, называется *экстрактом*. При разделении элементов наряду с экстракцией – извлечением веществ в органическую фазу – используется и *реэкстракция* – процесс извлечения веществ из орга-

нической фазы в водную. Реагент, используемый для реэкстракции, называется *реэкстрагентом*. Для более полного удаления используемых реагентов и остаточных количеств мешающих элементов после операции разделения (экстракции или реэкстракции) обычно проводится промывка каждой из фаз новой порцией другой фазы или чистым растворителем.

*Эффективность процесса экстракции* описывают такими количественными характеристиками, как константа распределения  $K_D$ , коэффициент распределения  $D$ , фактор (степень) извлечения  $R$ .

*Константа распределения* компонента  $A$  равна отношению его активностей ( $a_A$ ) в органической и водной фазе. Если концентрация распределяемого вещества невелика, то константу распределения можно записать как отношение его равновесных концентраций в органической и водной фазах:

$$K_D = \frac{a_{A_{орг}}}{a_{A_в}} \cong \frac{[A]_{орг}}{[A]_в}.$$

*Коэффициент распределения* характеризует эффективность процесса экстракции в тех случаях, когда компонент  $A$  находится в разных формах, как в водной, так и в органической фазах. Он равен отношению аналитических концентраций ( $c_A$ ) распределяющегося вещества в органической и водной фазах:

$$D = \frac{c_{A_{орг}}}{c_{A_в}}.$$

*Фактор (степень) извлечения* вещества  $A$  равен отношению количества вещества  $q$ , извлеченного в органическую фазу, к его начальному количеству  $q_0$ . Выразим количество вещества  $A$ , начальное и извлеченное в органическую фазу, через его аналитические концентрации в обеих фазах (объем водной фазы  $V_в$ , органической фазы  $V_{орг}$ ):

$$R = \frac{q_{орг}}{q_0} = \frac{c_{A_{орг}} V_{орг}}{c_{A_{орг}} V_{орг} + c_{A_в} V_в}.$$



Для удобства введем переменную  $r$  – отношение объема фаз:

$$r = \frac{V_{орг}}{V_в}$$

Используя выражение для коэффициента распределения и учитывая, что фактор извлечения часто выражают в процентах, получаем формулу для расчета  $R$  при однократной экстракции:

$$R (\%) = R \cdot 100\% = \frac{D r}{D r + 1} 100\%.$$

Таким образом, эффективность экстракции тем выше, чем больше значение коэффициента распределения вещества. Фактор извлечения слабо зависит от соотношения объемов фаз: чем больше  $r$ , тем он несколько выше. Однако увеличение объема органической фазы приводит к нежелательному разбавлению вещества.

Для количественного извлечения вещества в органическую фазу необходимо, чтобы  $R \geq 99,9\%$  (99 %). Если не удастся создать условия, в которых коэффициент распределения вещества принимает значение, позволяющее достичь необходимую полноту извлечения компонента, тогда проводят *многократную экстракцию*. Можно показать, что при  $n$ -кратной экстракции фактор извлечения  $R_n$  (%) рассчитывается по формуле:

$$R_n (\%) = \left( 1 - \frac{1}{(D r + 1)^n} \right) 100\%.$$

Наряду с фактором извлечения вещества в органическую фазу, аналитика интересует вопрос о доле вещества  $\alpha_n$ , оставшегося в водной фазе после  $n$ -кратной экстракции:

$$\alpha_{n, в} = \frac{q_0 - q_{орг}}{q_0} = 1 - R_n = \frac{1}{(D r + 1)^n}.$$

Для экстракционного разделения компонентов необходимо организовать процесс так, чтобы коэффициенты распределения веществ

достаточно сильно различались. *О количественном разделении компонентов A и B* можно говорить в том случае, если:

$$R_A \geq 99,9 \%, R_B \leq 0,1 \% \quad \text{или} \quad R_A \geq 99 \%, R_B \leq 1 \%.$$

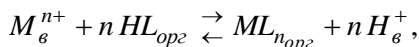
В ходе разделения веществ *A* и *B* происходит обогащение органической фазы веществом *A*, а водной фазы – веществом *B*. *Фактор обогащения S* показывает, во сколько раз отношение количеств разделяемых веществ в органической фазе превышает это отношение в исходном растворе до разделения:

$$S_{A/B} = \frac{(q_A/q_B)_{\text{орг}}}{q_0(A)/q_0(B)} = \frac{q_{A_{\text{орг}}}}{q_0(A)} \cdot \frac{q_0(B)}{q_{B_{\text{орг}}}} = \frac{R_A}{R_B}.$$

### *Экстракция хелатов*

В методах разделения и идентификации наибольшее применение нашла экстракция элементов в виде внутрикомплексных соединений с полидентатными органическими лигандами. В качестве хелатообразующих лигандов используют следующие соединения: ацетилацетон, дифенилтиокарбазон (дитизон), 8-оксихинолин, диэтилдитиокарбамат натрия или аммония (ДДТК), аммониевая соль N-нитрозофенилгидроксиламина (купферон) и их производные.

Процесс экстракции внутрикомплексного соединения  $ML_n$ , образующегося при взаимодействии катиона  $M^{n+}$  с лигандом  $HL$ , описывается представленным ниже уравнением, константа равновесия в этом случае называется *константой экстракции K<sub>ex</sub>*:



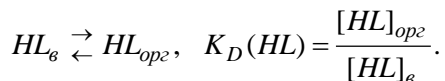
$$K_{\text{ex}} = \frac{[ML_n]_{\text{орг}} [H^+]_{\text{г}}^n}{[M^{n+}]_{\text{г}} [HL]_{\text{орг}}^n},$$

где  $[ML_n]_{\text{орг}}$  и  $[HL]_{\text{орг}}$  – равновесные концентрации внутрикомплексного соединения и экстрагента в органической фазе,  $[M^{n+}]_{\text{г}}$  и  $[H^+]_{\text{г}}$  – равновесные концентрации катионов и протонов в водной фазе.

Далее по тексту, если особо не оговорено, в квадратных скобках записана равновесная концентрация компонентов, нижний индекс курсивом обозначает фазу.

В действительности, экстракция – сложный процесс, включающий ряд стадий. Например, при экстракции хелатов надо рассматривать следующие равновесия.

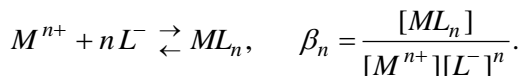
1. Межфазное распределение экстракционного реагента, эффективность которого определяется величиной константы распределения реагента  $K_D(HL)$  в используемом разбавителе:



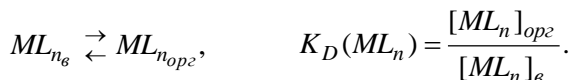
2. Взаимодействие хелатообразующего реагента с водой, характеризующееся величиной константы его кислотной ионизации:



3. Взаимодействие катиона металла с анионом хелатообразующего реагента в водной фазе с образованием внутрикомплексного соединения, характеризующееся величиной общей константы образования комплекса иона металла с  $n$  лигандами:



4. Межфазное распределение внутрикомплексного соединения, эффективность которого определяется величиной константы распределения хелата в используемом разбавителе:



Для того чтобы понять, от констант каких равновесий и как зависит значение константы экстракции внутрикомплексного соединения, умножим и разделим числитель и знаменатель в выражении для константы экстракции на равновесные концентрации в водной фазе хелата, лиганда и его депротонированной формы в степени  $n$ :

$$K_{ex} = \frac{[ML_n]_{орг}}{[ML_n]_г} \cdot \frac{[ML_n]_г}{[M^{n+}]_г [L^-]_г^n} \cdot \frac{[L^-]_г^n [H^+]_г^n}{[HL]_г^n} \cdot \frac{[HL]_г^n}{[HL]_{орг}^n}.$$

После замены дробей на введенные ранее константы получаем:

$$K_{ex} = \frac{K_D(ML_n) \cdot \beta_n \cdot K_a^n}{K_D^n(HL)}.$$

Таким образом, константа экстракции по величине тем выше, чем устойчивее образующийся хелат, чем больше значения константы кислотной ионизации реагента и распределения хелата и чем меньше константа распределения реагента.

Найдем связь между коэффициентом распределения иона металла  $D_M$  и константой экстракции его в виде хелата. В органической фазе часто отсутствуют конкурирующие реакции, и катион находится только в виде хелата. В водной фазе обычно имеют место конкурирующие реакции, и, наряду с гидратированным катионом и его хелатом, могут присутствовать комплексы металла с гидроксид-ионами и посторонними лигандами  $A$ , например, маскирующими реагентами. В результате коэффициент распределения имеет вид:

$$D_M = \frac{c_{M_{орг}}}{c_{M_г}} = \frac{[ML_n]_{орг}}{[M]'_г + [ML_n]_г},$$

где  $[M]'_г$  – аналитическая концентрация всех форм металла в водной фазе, за исключением внутрикомплексного соединения:

$$[M]'_г = [M^{n+}]_г + \sum_{i=1}^k [MA_i^{n+}]_г + \sum_{j=1}^m [M(OH)_j^{n-j}]_г.$$

Заменим равновесные концентрации комплексных форм через общие константы их образования и равновесные концентрации катиона и лигандов в соответствующих их числу степенях:

$$[MA_i^{n+}] = \beta_i [M^{n+}] [A]^i; \quad [M(OH)_j^{n-j}] = \beta_j [M^{n+}] [OH^-]^j.$$

Введем функцию закомплексованности металла  $\Phi_M$  (Ледена):

$$\Phi_M = 1 + \sum_{i=1}^k \beta_i [A]^i + \sum_{j=1}^m \beta_j [OH^-]^j.$$

Тогда коэффициент распределения металла и его обратная величина принимают вид:

$$D_M = \frac{[ML_n]_{орг}}{[M^{n+}]_г \Phi_M + [ML_n]_г}; \quad \frac{1}{D_M} = \frac{[M^{n+}]_г \Phi_M}{[ML_n]_{орг}} + \frac{1}{K_D(ML_n)}.$$

Обычно константы распределения внутрикомплексных соединений велики, поэтому равновесная концентрация хелата в водной фазе мала и ей можно пренебречь. В таком случае коэффициент распределения металла вычисляется по формуле:

$$D_M = \frac{[ML_n]_{орг}}{[M^{n+}]_г \Phi_M}.$$

Выразим отношение равновесных концентраций внутрикомплексного соединения в органической фазе и иона металла в водной через константу экстракции и подставим в выражение для коэффициента распределения металла:

$$D_M = K_{ex} \frac{[HL]_{орг}^n}{[H^+]_г^n \Phi_M}.$$

На практике аналитическую концентрацию экстрагента берут на несколько порядков выше концентрации металла в водной фазе:

$$c_{HL_{орг}} \gg c_{M_г}.$$

Поэтому можно считать, что в ходе экстракции равновесная концентрация реагента в органической фазе остается неизменной:

$$[HL]_{орг} \cong c_{HL_{орг}}.$$

В этих случаях формула для расчета коэффициента распределения металла принимает вид:

$$D_M = K_{ex} \frac{c_{HL_{орг}}^n}{[H^+]_г^n \Phi_M}.$$

Таким образом, процессу экстракции внутрикомплексных соединений ( $K_{ex}$  задана выбором экстрагента) благоприятствуют высокая концентрация реагента в органической фазе, оптимальная кислотность водной фазы и сведение к минимуму конкурентных реакций

катиона, т. е. когда  $\Phi_M \rightarrow 1$ . Под словом «оптимальная» подразумевается такая кислотность водной фазы, при которой созданы условия для отщепления протонов от реагента, однако процесс экстракции еще не осложнен выпадением гидроксидов и/или образованием гидроксокомплексов металла.

Коэффициент распределения металла при извлечении его рядом реагентов в виде внутрикомплексных соединений одинаковой стехиометрии при равных концентрациях экстрагента в органической фазе и одинаковой кислотности водной фазы тем выше, чем больше по величине общая константа образования хелата  $ML_n$  и константа его распределения в органическую фазу, а следовательно, и константа экстракции. Если рассматривают экстракцию хелатов разной стехиометрии, то из сравнения значений констант экстракции практически невозможно сделать правильный вывод о том, какой хелат экстрагируется лучше. В этом случае для каждого иона металла и реагента необходим расчет  $D_M$ .

При экстракции металлов в виде хелатов часто пользуются величинами  $pH_{1/2}$  – такими значениями  $pH$ , при которых коэффициент распределения металла равен единице, т. е. аналитические концентрации металла в органической и водной фазах равны. Если объемы органической и водной фаз равны, то степень извлечения металла равна 50 %, отсюда и название –  $pH$  полуэкстракции.

При определении  $pH_{1/2}$  полагают, что конкурирующие равновесия в водной фазе отсутствуют ( $\Phi_M = 1$ ). Тогда величину  $pH_{1/2}$  вычисляют по приведенной ниже формуле:

$$D_M = 1, \quad [H^+]^n = K_{ex} c_{HL_{орз}}^n; \quad [H^+] = c_{HL_{орз}} \sqrt[n]{K_{ex}};$$

$$pH_{1/2} = -\frac{\lg K_{ex}}{n} - \lg c_{HL_{орз}} = \frac{pK_{ex}}{n} + p c_{HL_{орз}}.$$

Если ввести условную константу экстракции  $K'_{ex}$  при заданной аналитической концентрации реагента, тогда выражение для  $pH$  полуэкстракции принимает простой вид:

$$K'_{ex} = K_{ex} \cdot c_{HL_{орз}}^n, \quad pH_{1/2} = \frac{pK'_{ex}}{n}.$$

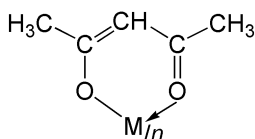
Следовательно, каждому элементу соответствует определенное значение  $pH_{1/2}$ . Зная эти величины, можно выбрать экстрагенты и предложить схему экстракционного разделения и идентификации катионов смеси предполагаемого состава.

Применение экстракционных методов для целей разделения и идентификации элементов требует как полного учета всех равновесий, так и знания свойств экстрагентов. Ниже описаны свойства наиболее используемых и доступных реагентов, образующих внутрикомплексные соединения, – ацетилацетона, дитизона, диэтилдитиокарбамата натрия. На избирательном действии этих экстрагентов основано разделение и идентификация катионов в предлагаемой далее контрольной задаче.

*Ацетилацетон* – бесцветная летучая жидкость ( $\rho = 0,976 \text{ г/см}^3$  при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), умеренно растворимая в воде и хорошо в органических растворителях. Ацетилацетон можно применять без разбавителей, но чаще используют его растворы в хлороформе или четыреххлористом углероде (в  $\text{CHCl}_3$   $K_D = 23$ , в  $\text{CCl}_4$   $K_D = 3,3$ ). Ацетилацетон способен подвергаться кето-енольной перегруппировке, поэтому в водных растворах он ведет себя как слабая одноосновная кислота *НА* с  $pK_a = 8,90$ :



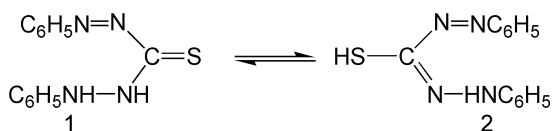
Ацетилацетон более чем с 50 элементами образует внутрикомплексные соединения состава  $MA_n$  или  $MA_n \cdot mHA$ . Реакционной является енольная форма ацетилацетона. Ион металла координируется к обоим атомам кислорода, образуя шестичленный хелатный цикл:



Способность металлов к экстракции в виде ацетилацетонатов снижается в ряду:  $Fe^{3+} > Cu^{2+} > Al^{3+} > Hg^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+} > Ag^+ > Cd^{2+}$ .

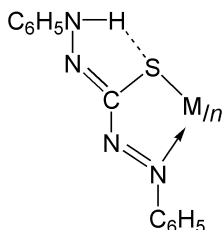
Экстракционное равновесие во многих случаях устанавливается медленно. Для повышения избирательности экстракции в качестве маскирующих веществ вводят ЭДТА, цианиды, тартраты и цитраты.

Дифенилтиокарбазон (дитизон,  $H_2Dz$ ) – кристаллическое вещество сине-черного цвета, растворимое в большинстве органических растворителей. Растворы дитизона в органических растворителях имеют зеленую окраску. На практике применяют, в основном, растворы дитизона в хлороформе ( $lgK_D = 5,30$ ) или тетрахлориде углерода ( $lgK_D = 4,04$ ). В органических растворителях дитизон присутствует в двух таутомерных формах: кетонной (1) и енольной (2).



Дитизон практически нерастворим в воде при  $pH < 7$ , при этом в концентрированных растворах минеральных кислот он растворяется в результате образования протонированной формы  $H_3Dz^+$ , имеющей красно-фиолетовую окраску. Дитизон хорошо растворим в разбавленных растворах аммиака или щелочей, окрашивая их в оранжевый цвет, окраска принадлежит аниону  $HDz^-$ . До  $pH \approx 12$  дитизон ведет себя как одноосновная кислота с  $pK_a = 4,47$ . Кислотным протоном является водород тиольной группы формы 2, так как его замещение на метильную группу приводит к соединению, которое не растворяется в щелочи. Отщепление второго протона возможно только при  $pH > 14$ .

Дитизон содержит в своем составе донорные атомы  $S$ ,  $N$ . В условиях избытка реагента из подкисленных водных растворов ионы  $M^{n+}$  экстрагируются дитизоном в виде первичных дитизонатов состава  $M(HDz)_n$ , имеющих приведенную ниже структуру:





При недостатке реагента или высоких значениях  $pH$  водной фазы такие ионы, как  $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Au^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ , образуют с дитизоном вторичные дитизонаты состава  $M_{2n}Dz$ .

Первичные и вторичные дитизонаты одного и того же иона металла имеют различную растворимость и окраску. В аналитической химии первичные дитизонаты имеют гораздо большее значение, так как они намного устойчивее и более растворимы. Следует иметь в виду, что если дитизон присутствует в избытке, то окраска органического слоя является промежуточной между окраской дитизона и образовавшегося дитизоната. Для идентификации ионов по окраске дитизонатов и их количественного определения необходимо удалить избыток реагента из органической фазы, для этого используется встряхивание экстракта со щелочной водной фазой.

В виде дитизонатов экстрагируются лишь те элементы, для которых характерно значительное сродство к сере. По способности экстрагироваться в виде дитизонатов катионы располагаются в ряд:  $Pd^{2+} > Hg^{2+} > Ag^+ > Cu^{2+} > Bi^{3+} > Ti^{3+} > Fe^{2+} > Zn^{2+} \geq Cd^{2+} > Pb^{2+} > Co^{2+} \geq Ni^{2+} > Mn^{2+}$ .

Наиболее устойчивые дитизонаты ( $Pd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ) можно извлекать из 0,1–0,5 М растворов минеральных кислот. Ряд металлов ( $Bi^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) экстрагируют из слабокислых растворов с  $pH > 2,0$ . Для экстракции таких элементов, как  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , требуется нейтральная или слабощелочная среда. Чем выше избыток дитизона, тем ниже значение  $pH$ , необходимое для образования дитизоната. Значения констант экстракции дитизонатов при использовании в качестве разбавителя хлороформа ниже, чем для тетрахлорида углерода, поэтому требуемое для достижения полноты экстракции значение  $pH$  в хлороформе приблизительно на 1,5 единицы выше, чем в четыреххлористом углероде. Избирательность экстракционного разделения элементов повышают маскированием. В качестве маскирующих реагентов используют ЭДТА, цианид-, цитрат-, тиосульфат-, иодид-ионы и другие лиганды.

Дитизонаты некоторых металлов экстрагируются быстро ( $Hg^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ), в то время как для ряда других ( $Pd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) экстракционное равновесие устанавливается медленно.

Растворы дитизона в органических растворителях легко окисляются кислородом воздуха или другими окислителями. Особенно быстро они портятся на солнечном свете или при повышении температуры, что видно по исчезновению зеленой окраски экстрагента. Продукт окисления – дифенилкарбодиазон – не образует комплексов с ионами металлов, но растворяется в органических растворителях, окрашивая их в коричневый цвет. Для очистки экстрагента используется тот факт, что продукт окисления не растворяется в щелочных водных растворах.

В табл. 1 приведены значения констант экстракции некоторых катионов металла дитизоном в хлороформе.

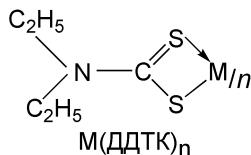
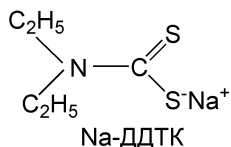
Таблица 1

Константы экстракции ионов металла в виде первичных дитизонатов в хлороформе

Катион	$lgK_{ex}$	Катион	$lgK_{ex}$
$Ag^+$	6,00	$Cu^{2+}$	6,50
$Cd^{2+}$	0,53	$Ni^{2+}$	-2,92
$Co^{2+}$	-1,49	$Zn^{2+}$	0,64

Диэтилдитиокарбамат натрия (Na-ДДТК) представляет собой белое кристаллическое вещество, растворимое в воде. Диэтилдитиокарбаминовая кислота ( $pK_a = 3,40$ ) в водном растворе неустойчива, разлагается на диэтиламин и сероуглерод. В связи с этим растворы Na-ДДТК хранят в слабощелочной среде при  $pH \sim 9$ , а экстракцию проводят из растворов, имеющих  $pH \sim 4$  и выше. В качестве разбавителей используют хлороформ и четыреххлористый углерод. Для реагента в виде кислоты константы распределения имеют значения:  $lgK_D = 2,39$  в хлороформе,  $lgK_D = 3,37$  в четыреххлористом углероде.

Диэтилдитиокарбамат-ион имеет в своем составе два донорных атома серы и образует незаряженные хелаты со многими ионами металлов (*Bi, Fe, Cu, Ni, Co, Pb*). Ион металла координируется к обоим атомам серы, образуя четырехчленные хелатные циклы.



Избирательность реагента можно повысить, используя в качестве маскирующих веществ ЭДТА, цианиды, органические оксикислоты.

### *Экстракция комплексных металлосодержащих кислот*

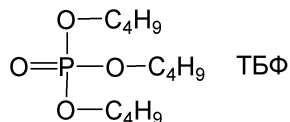
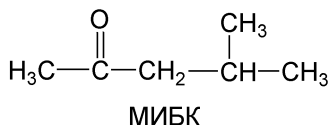
В минеральных кислотах в присутствии таких анионов ( $A^-$ ), как  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NCS^-$ ,  $NO_3^-$ , ряд катионов  $M^{m+}$  образуют комплексные кислоты общей формулы  $H_nMA_{m+n}$ , где  $m$  – заряд катиона, а  $n = 1, 2$ . Например:  $HFeCl_4$ ,  $HSbCl_6$ ,  $HAuBr_4$ ,  $H_2CdI_4$ . В водных растворах комплексные металлокислоты обладают свойствами минеральных кислот. Анионы металлогалогеновых кислот имеют большие размеры и вследствие экранирования иона металла галогенид-ионами слабо гидратированы, особенно если они однозарядные.

Нейтральные экстрагенты, обладающие достаточно выраженным сродством к иону водорода, извлекают в органическую фазу из кислых сред металлосодержащие кислоты по *гидратно-сольватному механизму*. Гидратированный в первой гидратной оболочке ион водорода в процессе экстракции сольватируется во второй оболочке основными молекулами экстрагента, при этом образуется крупный гидрофобный органический катион. При взаимодействии его с анионом комплексной металлосодержащей кислоты получаются ионные ассоциаты состава  $[H_3O^+(H_2O)_p(S)_q]_n[MA_{m+n}^-]$ , где  $p$  – гидратное число,  $q$  – сольватное число,  $S$  – экстрагент. Значения гидратного и сольватного чисел зависят от условий экстракции и основности экстрагента.

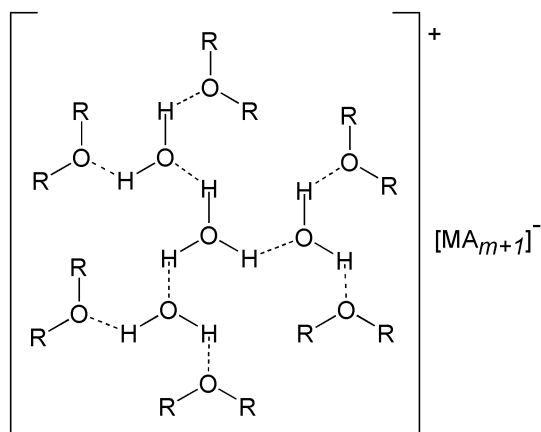
Движущей силой экстракции в этом случае является сольватация иона водорода, анион лишь соэкстрагируется, хотя его природа оказывает влияние на эффективность экстракции. Чем меньше заряд аниона и больше его размер, тем легче извлечь комплексную металлокислоту в органическую фазу. Чем прочнее комплексный анион,

тем шире интервал по концентрации лиганда и кислотности среды, в котором экстракция идет количественно.

Для экстракции комплексных металлокислот используют растворители, обладающие донорными свойствами: эфиры, кетоны, спирты, эфиры фосфорной кислоты, амины. Например, для  $HFeCl_4$  в качестве экстрагентов используют метилизобутилкетон (МИБК) и трибутилфосфат (ТБФ).



Одна из возможных структур извлекаемого эфиром ионного ассоциата приведена ниже:



### *Техника разделения методом экстракции*

Операции экстракции, реэкстракции и промывки проводят в делительной воронке с хорошо пришлифованным краном и пробкой. *Резиновые пробки использовать нельзя!* Желательно, чтобы носик воронки был по возможности короче и имел скошенный срез.

При использовании экстракции для обнаружения и идентификации катионов, когда разделение не требуется, можно использовать пробирки с притертыми пробками. К анализируемому раствору в

пробирке добавляют все необходимые реагенты и экстрагент, закрывают пробирку пробкой и встряхивают в течение 2–3 минут. После расслаивания наблюдают окраску органического слоя.

### *Методика работы с делительной воронкой*

Делительную воронку, проверенную на герметичность, аккуратно закрепляют в лапке штатива: на шлиф воронки надевают кусочек резины и закручивают винт лапки так, чтобы воронка не выпала, но и не очень сильно, чтобы не раздавить шлиф. *Закрывают кран делительной воронки*, и только после этого помещают в нее, стараясь не попадать на шлиф, все необходимые реагенты и экстрагент, закрывают пробкой. Придерживая пробку указательным пальцем, энергично встряхивают или перевертывают воронку непрерывно в течение 2–3 мин. Для нивелирования перепада давления эмульсии дают возможность сообщаться с атмосферой, периодически вынимая из воронки пробку. По окончании встряхивания делительную воронку закрепляют в штативе, фазам дают возможность расслоиться, далее разделяют их. Для этого вынимают из воронки пробку и осторожно открывают кран. При заедании крана не нужно прилагать дальнейших усилий, необходимо повернуть кран в обратном направлении и повторить попытку его открывания. Сливание нижней фазы прекращают при появлении границы раздела в канале крана. Если в носике осталась жидкость, ее удаляют касанием скошенной части воронки внутренней поверхности пробирки, в которую проводился слив, или с помощью жгутика из фильтровальной бумаги.

Если плотность разбавителя больше плотности воды, то органическая фаза находится снизу, а если плотность разбавителя меньше плотности воды, то органическая фаза располагается сверху. Если информация о плотности разбавителя недоступна, то, для того чтобы определить месторасположение органической фазы, к содержимому делительной воронки можно добавить немного разбавителя и посмотреть, какая фаза увеличивается по объему. В контрольной задаче в качестве разбавителя используется хлороформ, плотность которого равна  $1,49 \text{ г/см}^3$ , поэтому органическая фаза всегда находится снизу. Метилизобутилкетон ( $\rho = 0,80 \text{ г/см}^3$ ) или трибутилфосфат ( $\rho = 0,98 \text{ г/см}^3$ ) применяются без разбавителя, органическая фаза в этих случаях располагается сверху.

После разделения слоев водную фазу промывают небольшим количеством органического растворителя, для того чтобы собрать мелкие капли экстракта, которые могли остаться на стенках сосуда или на поверхности водного раствора. Органическую фазу промывают подходящим водным раствором.

Пробирки и делительные воронки по ходу работы и в конце занятия ополаскивают небольшим количеством ацетона, остатки которого смывают водой, после чего моют синтетическим моющим средством, вымытую посуду ополаскивают дистиллированной водой.

*Для отмыwania посуды от органики нельзя использовать хромовую смесь. Во время работы органические растворы держать только в вытяжном шкафу. Отработанные органические растворы сливать в специальные емкости в вытяжном шкафу.*

## КОНТРОЛЬНАЯ ЗАДАЧА ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Цели работы – ознакомление с некоторыми закономерностями экстракционных процессов и приобретение навыков работы, выполнение систематического анализа смеси катионов.

Для ознакомления с основными закономерностями экстракции незаряженных хелатов перед выполнением контрольной задачи проводят три предварительных эксперимента.

### *1. Экстракция ацетилацетоната железа(III)*

Путем визуального сравнения интенсивности окраски экстрактов изучают зависимость распределения  $Fe^{3+}$  от кислотности водной фазы при экстракции 2,0 М раствором ацетилацетона в хлороформе.

*Выполнение эксперимента.* В две пробирки помещают по 2 мл растворов соляной кислоты с концентрациями 1,0 моль/л и 0,10 моль/л. В каждую из пробирок добавляют по капле раствора железа(III) с концентрацией 1,0 мг/мл и 1 мл 2,0 М раствора ацетилацетона в хлороформе, содержимое пробирок энергично встряхивают 2–3 мин.

После расслаивания цвет водной и органической фаз заносят в лабораторный журнал, делают вывод о том, при какой концентрации  $HCl$  в водной фазе экстракция протекает более эффективно.

Дома в лабораторный журнал вносят уравнение экстракции железа(III) в виде ацетилацетоната, для подтверждения сделанного вывода о зависимости полноты экстракции от кислотности водной фазы вычисляют коэффициенты распределения и степень извлечения железа(III) ацетилацетоном из 1,0 и 0,10 М раствора соляной кислоты. Для расчета используют значение константы экстракции железа(III) ацетилацетоном в бензоле.

## 2. Экстракция металлов в виде дитизонатов

*Выполнение эксперимента.* В пробирки отбирают по капле растворов  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  с концентрациями 1,0 мг/мл. В пробирки, содержащие  $Ag^+$  и  $Hg^{2+}$ , добавляют по 2 мл 0,10 М раствора азотной кислоты, в пробирку с  $Cu^{2+}$  – 2 мл цитратного буфера с  $pH = 3,0$ , в пробирку с  $Zn^{2+}$  – 2 мл ацетатного буфера с  $pH = 5,5$ . Проводят экстракцию 1 мл  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствора дитизона в хлороформе.

В лабораторный журнал записывают цвет экстракта для каждого катиона и уравнение экстракции.

*Экстракты оставляют в качестве «свидетелей» для идентификации катионов при выполнении контрольной задачи.*

## 3. Маскирование серебра(I) при экстракции дитизоном

Для повышения избирательности при экстракционном разделении элементов используют маскирование. В качестве маскирующих веществ применяют ЭДТА, галогенид-, цианид-, тиосульфат-ионы.

*Выполнение эксперимента.* В пробирку отбирают каплю раствора  $Ag^+$  с концентрацией 1,0 мг/мл, добавляют 2 мл 1,0 М раствора хлорида натрия в 0,10 М растворе соляной кислоты, проводят экстракцию 1 мл  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствора дитизона в хлороформе. Фиксируют цвет органической фазы. Затем в ту же пробирку добавляют 2 мл 0,10 М раствора ацетата натрия и содержимое пробирки встряхивают. Отмечают цвет экстракта. Наблюдения записывают в лабораторный журнал.

Дома вносят в лабораторный журнал уравнение экстракции, вычисляют коэффициенты распределения серебра(I) и степень его извлечения дитизоном в хлороформе из а) 0,10 М раствора соляной кислоты, б) 1,0 М раствора хлорида натрия в 0,10 М растворе соляной кислоты, в) после добавления к последнему раствору равного объема 0,10 М раствора ацетата натрия. Для расчетов используют значение константы экстракции серебра(I) дитизоном в хлороформе (табл. 1), для учета комплексообразования в водной фазе необходимы константы образования хлоридных комплексов серебра.

#### *Рекомендации по выполнению контрольной задачи*

Перед выполнением контрольной задачи внимательно изучают технику экстракционного разделения и схему систематического анализа данной смеси катионов (схема 2).

Необходимо помнить, что полнота разделения элементов и надежность их идентификации в большой степени зависят от кислотности водной фазы и техники экстракции. После установления экстракционного равновесия следует всегда контролировать значение  $pH$  водной фазы (по универсальной индикаторной бумаге).

*Пробирки, используемые по ходу анализа, при помещении в них растворов должны обязательно маркироваться: тип фазы, ее возможный состав. Все наблюдения по мере их поступления обязательно записывают в лабораторный журнал.*

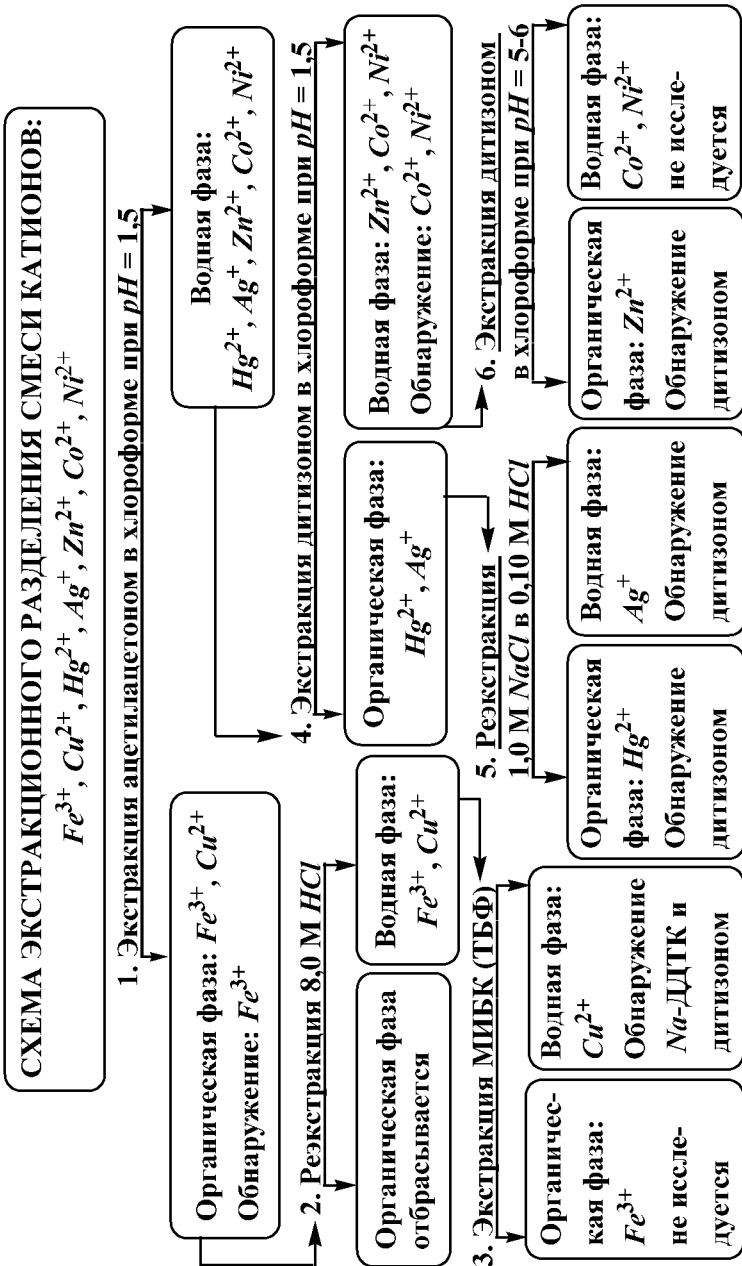
#### *Методика анализа*

Анализируемый раствор получают в пробирку объемом 5 мл с притертой пробкой, доводят его объем до 4 мл цитратным буфером с  $pH = 1,5$  и перемешивают. Для выполнения анализа отбирают 1 мл получившегося раствора, разбавляют водой до 4–5 мл и помещают в делительную воронку.

##### *1. Экстракция ацетилацетоном в хлороформе при $pH = 1,5$*

В делительную воронку с разбавленным, как описано выше, анализируемым раствором добавляют 4–5 мл 2,0 М раствора ацетилацетона в хлороформе и проводят экстракцию.





После расслаивания фазы разделяют, сливая органическую фазу в маркированную пробирку. К оставшейся в делительной воронке водной фазе добавляют равный объем 2,0 М раствора ацетилацетона в хлороформе, проводят повторную экстракцию. Фазы разделяют, органическую фазу сливают в ту же пробирку, что и после первой экстракции. Операцию экстракции и разделения фаз повторяют.

Водную фазу после трехкратной экстракции сливают в маркированную пробирку и оставляют для дальнейшего анализа. В водной фазе могут содержаться  $Hg^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ . В органическую фазу извлекаются  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$ . *О присутствии  $Fe^{3+}$  в анализируемом растворе свидетельствует оранжевая окраска органической фазы.*

### *2. Реэкстракция железа и меди 8,0 М раствором HCl*

Экстракт, содержащий ацетилацетонаты железа(III) и меди(II), помещают в делительную воронку и промывают 4–5 мл цитратного буфера с  $pH = 1,5$ . После разделения органическую фазу помещают в делительную воронку, а водную фазу отбрасывают.

Проводят реэкстракцию  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$ , для чего к экстракту в делительной воронке добавляют 5 мл 8,0 М раствора соляной кислоты и энергично встряхивают ее содержимое. После расслоения фазы разделяют, органическую фазу отбрасывают.

*Водная фаза может содержать  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$ , поэтому после отделения железа(III) ее используют для обнаружения меди.* Если  $Fe^{3+}$  в анализируемом растворе отсутствует (при экстракции ацетилацетоном органическая фаза не имела оранжевой окраски), то операция удаления железа исключается. Реэкстракт промывают 5 мл хлороформа и сразу приступают к обнаружению меди.

### *3. Отделение железа(III) экстракцией ТБФ или МИБК*

При наличии  $Fe^{3+}$  его отделяют экстракцией 5 мл метилизобутилкетона или трибутилфосфата. Органическую фазу, содержащую железо(III), отбрасывают. Водную фазу перед обнаружением меди промывают 5 мл хлороформа.

*Обнаружение  $Cu^{2+}$  в виде диэтилдитиокарбамата.* В пробирку помещают 2 мл водной фазы, нейтрализуют ее концентрированным

раствором аммиака до  $pH = 4-11$  (по универсальной индикаторной бумаге), прибавляют 1 мл 1,0 %-го раствора диэтилдитиокарбамата натрия (*Na*-ДДТК), 2–3 мл хлороформа и проводят экстракцию.

*В присутствии  $Cu^{2+}$  органическая фаза приобретает желто-коричневую окраску.* Следует отметить, что определению меди мешает целый ряд катионов, среди которых железо, никель, кобальт, образующие с *Na*-ДДТК окрашенные комплексы. Если перечисленные ионы присутствуют в следовой концентрации, то даже в отсутствие меди органический слой окрашивается в слабый зеленовато-желтый цвет. В присутствии меди в зависимости от ее количества цвет экстракта меняется от желтого до коричневого. Для того чтобы сделать правильный вывод о наличии или отсутствии меди, следует сравнить окраску полученного экстракта с окраской «свидетеля» – диэтилдитиокарбамата меди(II) в хлороформе.

*Приготовление «свидетеля»:* каплю раствора меди(II) с концентрацией 1,0 мг/мл разбавляют водой до 2 мл, прибавляют по каплям концентрированный раствор аммиака до  $pH = 4-11$ , 1 мл 1,0 %-го раствора *Na*-ДДТК, 2–3 мл хлороформа и проводят экстракцию.

*Обнаружение  $Cu^{2+}$  в виде дитизоната.* В пробирку помещают 1 мл водной фазы, добавляют по каплям концентрированный раствор аммиака до  $pH = 1-4$  (если  $pH > 4$ , то величину  $pH$  регулируют 0,10 М раствором соляной кислоты), после чего проводят экстракцию 1 мл  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствора дитизона в хлороформе. Дитизонат меди(II) образуется достаточно медленно, поэтому в ходе экстракции необходимо достаточно продолжительное встряхивание.

*Красно-фиолетовая окраска экстракта свидетельствует о присутствии меди.* В нейтральных растворах или при недостатке дитизона первичный дитизонат меди(II) легко превращается во вторичный, имеющий желто-коричневую окраску.

#### 4. Экстракция дитизоном в хлороформе при $pH = 1,5$

Водную фазу, оставшуюся после отделения  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$ , промывают 4–5 мл хлороформа и делают пробу на присутствие  $Ag^+$  и  $Hg^{2+}$ . Для того чтобы окраска дитизона не мешала обнаружению катионов серебра и ртути, сначала к водному раствору прибавляют 4–5 капель

$5 \cdot 10^{-4}$  М раствора дитизона в хлороформе и проводят экстракцию. Если органическая фаза окрашивается в оранжевый цвет, то добавляют еще 4–5 мл  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствора дитизона и проводят экстракцию. Органическую фазу сливают в маркированную пробирку.

К водной фазе в делительной воронке добавляют 4–5 мл  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствора дитизона и проводят повторную экстракцию. Органические экстракты объединяют.

Экстракцию повторяют до тех пор, пока окраска экстрагента изменяется (окраску органической фазы в делительной воронке смотреть не на просвет, а на белом фоне). Последнюю порцию органической фазы отбрасывают.

*В объединенном экстракте* могут находиться  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ . Водную фазу сливают в маркированную пробирку и оставляют для дальнейшего анализа. *В водной фазе* могут присутствовать  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ .

#### *5. Реэкстракция серебра 1,0 М раствором NaCl в 0,10 М HCl*

Органическую фазу, содержащую  $Ag^+$  и  $Hg^{2+}$ , промывают в делительной воронке 4–5 мл цитратного буфера с  $pH = 1,5$ . Далее к экстракту добавляют 3–4 мл 1,0 М раствора хлорида натрия в 0,10 М соляной кислоте и встряхивают содержимое воронки в течение 30 с.

Органическую фазу сливают в маркированную пробирку и оставляют для *обнаружения ртути*. Водную фазу промывают 4–5 мл хлороформа и используют для *обнаружения серебра*.

*Обнаружение серебра(I)*. К реэкстракту в делительной воронке прибавляют равный объем 0,10 М раствора ацетата натрия и проводят экстракцию 1–2 мл  $1 \cdot 10^{-4}$  М раствора дитизона в хлороформе.

*В присутствии Ag(I) органический слой окрасится в желтый или желто-оранжевый цвет*. В присутствии избытка серебра может образоваться вторичный дитизонат, имеющий пурпурную окраску. В кислой среде в присутствии избытка дитизона вторичный дитизонат серебра легко переходит в первичный.

*Обнаружение ртути(II)*. Органическую фазу, оставшуюся после реэкстракции серебра, промывают 4–5 мл 1,0 М раствора хлорида натрия в 0,10 М соляной кислоте. К 2–3 мл органической фазы при-

бавляют 5–6 мл воды, 2–3 капли 2,0 М раствора гидроксида натрия и проводят реэкстракцию избытка дитизона.

Водную фазу отбрасывают. Органическую фазу промывают еще раз 5–6 мл воды с добавлением 2–3 капель 2,0 М раствора  $NaOH$ .

*В присутствии  $Hg(II)$  органическая фаза приобретает оранжевую окраску. Данный вывод пока можно рассматривать только как предварительный.* Изменение окраски органической фазы на цвет разбавленного дитизона или слабое желтое окрашивание совершенно точно свидетельствуют об отсутствии ртути.

Загрязнение реактивов затрудняет идентификацию ртути. Для удаления из экстракта избытка дитизона необходима щелочная среда, в этих условиях большое количество металлов образуют окрашенные дитизонаты. Экстракция дитизоната ртути проходит даже в среде минеральной кислоты, поэтому для устранения мешающего влияния примесей органическую фазу промывают 5–6 мл 0,20 М раствора  $HCl$  и наблюдают изменение окраски экстракта.

*Если  $Hg^{2+}$  отсутствует, то экстракт окрашивается в цвет разбавленного дитизона, в присутствии ртути оранжевая окраска становится несколько темнее.*

#### *б. Экстракция дитизоном в хлороформе при $pH = 5-6$*

Водную фазу, которая может содержать  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$ , делят на три части и используют для обнаружения данных катионов.

*Обнаружение кобальта(II).* К 1 мл раствора приливают равный объем насыщенного раствора роданида калия в ацетоне. *В присутствии  $Co^{2+}$  раствор окрасится в синий цвет.*

*Обнаружение никеля(II).* К 1 мл раствора прибавляют по каплям концентрированный раствор аммиака до  $pH = 5-10$  и 5–6 капель 1,0 %-го раствора диметилглиоксима в этаноле. *В присутствии  $Ni^{2+}$  образуется красный осадок или появляется красное окрашивание.*

*Обнаружение цинка(II).* Оставшийся раствор помещают в делительную воронку, добавляют по каплям 2,0 М раствор гидроксида натрия до  $pH = 3-6$ , по 2 мл ацетатного буфера с  $pH = 5,5$  и 0,50 М

раствора тиосульфата натрия. Встряхивают содержимое воронки с 2–3 мл  $1 \cdot 10^{-4}$  М раствора дитизона в хлороформе не менее 2–3 мин.

*Появление пурпурно-красной окраски органической фазы свидетельствует о присутствии  $Zn^{2+}$ .* Однако если медь(II), ртуть(II), серебро(I) не были удалены из раствора количественно, то органическая фаза будет окрашена в цвет, отличный от цвета дитизоната цинка. К тому же, к числу мешающих катионов относятся кобальт(II) и никель(II), которые в условиях определения частично экстрагируются, окрашивая органическую фазу в красно- и серо-фиолетовый цвет соответственно. В результате экстракт может иметь окраску, по которой сложно сделать вывод о присутствии или отсутствии цинка. Для устранения мешающего влияния перечисленных выше ионов, если они присутствуют в небольших концентрациях, используют маскирование тиосульфат-ионами. Если цвет экстракта не позволяет сделать однозначный вывод о наличии цинка, то используется различное отношение дитизонатов к разбавленным кислотам. Дитизонат цинка легко разлагается разбавленной соляной кислотой, тогда как дитизонаты кобальта и никеля устойчивы к ее действию.

Если цвет экстракта не соответствует окраске дитизоната цинка, то проводят реэкстракцию цинка(II), для чего экстракт сначала промывают 2–3 мл ацетатного буфера с  $pH = 5,5$  с добавлением 2–3 мл 0,50 М раствора тиосульфата натрия, затем встряхивают с 4–5 мл 0,010 М раствора соляной кислоты в течение минуты. Органическую фазу отбрасывают.

Водную фазу промывают 4–5 мл хлороформа, затем добавляют по каплям 2,0 М раствор  $NaOH$  до  $pH = 3-6$  и проводят экстракцию цинка 2–3 мл  $1 \cdot 10^{-4}$  М раствора дитизона в хлороформе. *Пурпурно-красная окраска экстракта доказывает присутствие  $Zn^{2+}$ .*

### *Представление результатов*

В отчете фиксируют все наблюдения, в том числе и противоречивые. В конце отчета записывают вывод о качественном составе анализируемого раствора, лабораторный журнал для проверки правильности выполнения контрольной задачи показывают преподавателю.

Для окончательной сдачи контрольной задачи дома следует дополнить отчет о работе уравнениями экстракции и расчетами для предварительных опытов. Органические экстрагенты и их комплексы с металлами изображают в виде структурных формул, указывают место присоединения иона металла и типы связей с лигандом.

## ХРОМАТОГРАФИЯ КАК МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ И ИДЕНТИФИКАЦИИ

Хроматография – эффективный и универсальный метод разделения, идентификации и определения компонентов сложных смесей как органической, так и неорганической природы. Такие достоинства, как универсальность, экспрессность и чувствительность, делают хроматографию важнейшим аналитическим методом. Хроматографию с успехом применяют в научных и прикладных целях в самых разных областях науки и практики.

В основе хроматографического разделения лежит различие коэффициентов распределения компонентов смеси между неподвижной фазой, обладающей большой удельной поверхностью, и подвижной фазой, протекающей через неподвижную фазу. Необходимо, чтобы компоненты анализируемой смеси растворялись в подвижной фазе и имели умеренное сродство к неподвижной фазе, проявляющееся в установлении равновесного распределения компонентов между фазами. Чтобы было возможным разделение компонентов смеси, коэффициенты распределения компонентов должны различаться.

Таким образом, компоненты смеси, перемещаясь с подвижной фазой относительно неподвижной, в зависимости от силы взаимодействия с неподвижной фазой, двигаются с разной скоростью и за одно и то же время проходят разное расстояние, занимая разное положение (зону) на хроматограмме. Хроматография является эффективным методом разделения, потому что равновесия между фазами устанавливаются многократно: компоненты смеси переносятся потоком подвижной фазы и в то же время разделяются.

В качестве подвижной фазы может служить газ или жидкость, в качестве неподвижной – твердое вещество (сорбент) или жидкость, закрепленная на твердом носителе.

По агрегатному состоянию подвижной фазы хроматографические методы делят на газовую и жидкостную хроматографию.

По механизму разделения, т. е. по характеру взаимодействия компонентов смеси с неподвижной фазой, хроматографические методы подразделяют на следующие виды:

- 1) *адсорбционная хроматография* – разделение основано на различии в адсорбируемости компонентов твердым адсорбентом;
- 2) *распределительная хроматография* – разделение основано на различии в растворимости компонентов смеси в неподвижной и подвижной фазах;
- 3) *гель-проникающая хроматография* – разделение основано на различии в размерах или форме молекул компонентов смеси;
- 4) *хемосорбционная хроматография* – в основе лежит образование химических связей между компонентами смеси и сорбентом.

К методам хемосорбционной хроматографии относятся:

- 1) *ионообменная хроматография* – разделение основано на различии в способности компонентов смеси к ионному обмену,
- 2) *осадочная хроматография* – разделение основано на образовании различных по растворимости осадков между компонентами смеси и сорбентом,
- 3) *адсорбционно-комплексобразовательная хроматография* – разделение основано на образовании координационных соединений различной прочности в фазе или на поверхности адсорбента,
- 4) *окислительно-восстановительная хроматография* – разделение основано на различной способности компонентов смеси вступать в окислительно-восстановительные реакции.

По способу выполнения хроматографические методы делятся на следующие виды:

- 1) *колоночная хроматография* – разделение веществ проводится в колонке, заполненной сорбентом;
- 2) *бумажная хроматография* – разделение веществ проводится на специальной бумаге;



3) *тонкослойная хроматография* – разделение веществ проводится в тонком слое сорбента.

В колоночной и тонкослойной хроматографии разделение компонентов осуществляется по любому из приведенных выше механизмов, в бумажной хроматографии – в основном, по распределительному и хемосорбционному механизмам.

### *Бумажная хроматография*

Бумажный вариант методов хроматографического анализа отличается простотой, наглядностью и с успехом может быть использован для разделения, идентификации и количественного определения малых количеств веществ самой разнообразной природы. В методе бумажной хроматографии неподвижной фазой является целлюлозная фильтровальная бумага или закрепленный на ней слой растворителя или реагента. Перемещение растворителя, являющегося подвижной фазой, между волокнами бумаги происходит за счет капиллярных или диффузионных сил. По направлению движения растворителя различают восходящую, нисходящую, двумерную и круговую бумажную хроматографию.

Для разделения и идентификации неорганических ионов на бумаге применяют методы хемосорбционной хроматографии. В этом случае бумага пропитывается (импрегнируется) раствором реагента (осадителя, комплексообразователя, окислителя, восстановителя) и называется модифицированным сорбентом.

### *Тонкослойная хроматография*

Тонкослойная хроматография (ТСХ) – распространенный метод хроматографического анализа небольших количеств веществ самой разнообразной природы. К достоинствам метода следует отнести простоту, наглядность и быстроту, поэтому ТСХ часто используют как предварительный этап при разработке методик в колоночной жидкостной хроматографии.

В ТСХ разделение компонентов осуществляется в тонком слое сорбента, нанесенного на твердую плоскую подложку. Пластины для ТСХ можно изготавливать самостоятельно, либо использовать

пластины заводского изготовления, имеющие достаточно широкий ассортимент как по типу сорбента и размерам его зерен, так и по материалу подложки (стекло, алюминиевая фольга или полимерная пленка). Для закрепления сорбента применяют гипс, крахмал, силикагель и другие вещества, которые способны удерживать зерна сорбента на подложке. Слой сорбента должен быть равномерным по толщине в любом месте хроматографической пластинки.

В основе разделения веществ методом ТСХ лежит различие в степени сорбции-десорбции разделяемых компонентов на неподвижной фазе (сорбенте). Адсорбция компонентов осуществляется за счет ван-дер-ваальсовых сил (физическая сорбция) или химического взаимодействия адсорбента и адсорбата (ионный обмен, хемосорбция). Разделение веществ в ТСХ может осуществляться и по распределительному механизму, когда подвижная и неподвижная фазы – это несмешивающиеся друг с другом жидкости. Коэффициенты распределения компонентов в этом случае определяются как отношение растворимостей веществ в неподвижной и подвижной фазах.

Количественной величиной, характеризующей удерживание веществ в ТСХ, является коэффициент удерживания  $R_f$ . Этот параметр зависит как от свойств разделяемых веществ, состава подвижной фазы и сорбента, так и от условий хроматографирования.

*Коэффициент удерживания  $R_f$  – это отношение расстояния, пройденного центром зоны вещества  $l$ , к расстоянию от линии старта до фронта растворителя  $L$ :*

$$R_f = l/L.$$

Из величин расстояний  $l$ ,  $L$  и диаметра пятна  $d$  можно оценить число теоретических тарелок  $N$  и высоту  $H$ , эквивалентную теоретической тарелке, которая является мерой эффективности разделения:

$$N = 16 (l/d)^2; \quad H = L/N.$$

При подборе состава подвижной фазы и типа сорбента руководствуются тем, что значения  $R_f$  компонентов должны находиться в пределах 0,05–0,85, и разделение двух веществ возможно, если разность их коэффициентов удерживания  $\Delta R_f \geq 0,1$ .

*Силикагель* является наиболее распространенным сорбентом и представляет собой гидратированную кремниевую кислоту, образующуюся при действии минеральных кислот на силикат натрия с последующей сушкой полученного золя. После размалывания золя используют фракцию определенной зернистости (часто 5–20 мкм). Силикагель является полярным сорбентом, у которого в качестве активных центров выступают *ОН*-группы. Он легко сорбирует на поверхности воду и образует водородные связи.

*Оксид алюминия* является слабоосновным сорбентом и используется, в основном, для разделения веществ слабоосновного и нейтрального характера. Недостатками пластин на основе оксида алюминия являются обязательная активация поверхности перед использованием в сушильном шкафу при температуре 100–150 °С и низкая, по сравнению с силикагелем, адсорбционная емкость слоя.

*Кизельгур* – сорбент из природных минералов (диатомовые земли). Сорбент обладает гидрофильными свойствами, но более низкой адсорбционной емкостью слоя по сравнению с силикагелем.

Тонкослойные пластины с нанесенной *целлюлозой* эффективны для разделения сложных органических молекул. Адсорбент представляет собой, в основном, шарики целлюлозы диаметром до 50 мкм, закрепленные на носителе крахмалом.

В *ионообменных* хроматографических пластинках в качестве адсорбента используют ионообменные смолы, содержащие четвертичные аммониевые основания или активные сульфогруппы, участвующие в ионном обмене. Тонкослойная хроматография на такого типа пластинках проводится с подвижными фазами, содержащими сильные кислоты или щелочи. Данные пластинки эффективны для разделения высокомолекулярных и амфотерных соединений.

Вышеперечисленные сорбенты являются наиболее распространенными, но помимо них существует множество веществ, используемых как сорбенты. К ним относятся крахмал, сульфат кальция, тальк и т. д. В то же время даже указанные сорбенты для придания им новых сорбционных свойств могут быть модифицированы в результате пропитки реактивами, например, нитратом серебра. Такое разнообразие сорбентов позволяет использовать ТСХ для разделения огромного числа веществ различной природы.

В качестве *подвижной фазы* используют либо чистые растворители (этилацетат, бензол, толуол, метанол и т. п.), либо их смеси.

Подбор подвижной фазы проводится по следующим правилам.

1. Разделяемые компоненты должны иметь сравнительно небольшую растворимость в подвижной фазе, так как если растворимость вещества высокая, то они будут перемещаться вместе с фронтом растворителя, при низкой растворимости – оставаться на старте. В распределительной хроматографии растворимость веществ в подвижной фазе должна быть выше, чем в неподвижной.

2. Состав подвижной фазы должен быть постоянным и легко воспроизводимым.

3. Подвижная фаза не должна вызывать химические изменения разделяемых компонентов.

4. В выбранной подвижной фазе вещества должны иметь различные значения  $R_f$  и распределяться по всей длине хроматограммы.

5. При выборе подвижной фазы необходимо учитывать природу разделяемых веществ. Так, при хроматографировании веществ, имеющих основные свойства, подвижная фаза не должна обладать кислотными свойствами, и наоборот.

По направлению движения растворителя различают *восходящую, нисходящую, двумерную и радиальную* ТСХ. Метод восходящей тонкослойной хроматографии наиболее распространен и основан на том, что фронт растворителя поднимается по пластине под действием капиллярных сил. Для этого метода используется наиболее простое оборудование, так как в качестве хроматографической камеры можно использовать любую емкость с плоским дном и плотно закрывающейся крышкой, в которую свободно помещается хроматографическая пластинка. Метод имеет ряд своих недостатков. Так, поднятие фронта растворителя по пластинке происходит неравномерно: в нижней части скорость движения растворителя самая высокая, а по мере поднятия фронта уменьшается. Связано это с тем, что в верхней части камеры насыщенность парами растворителя меньше, поэтому растворитель с хроматографической пластинки испаряется интенсивнее, следовательно, уменьшается его концентрация,

и скорость движения замедляется. Для устранения этого недостатка внутрь хроматографической камеры вставляют кусочек фильтровальной бумаги, поднимаясь по которому подвижная фаза насыщает парами камеру по всему объему.

### *Техника нанесения исследуемых растворов*

Нанесение исследуемого вещества – простая операция, но вместе с тем она сильно влияет на результаты хроматографирования. В ТСХ принято использовать ~ 1 %-ные растворы, хотя чувствительность метода позволяет определять вещества с гораздо меньшими концентрациями. Если в исследуемой смеси неизвестна общая концентрация компонентов, то сначала необходимо определить, какое количество исследуемого раствора достаточно для получения качественных хроматограмм. Для этого на пластину наносят несколько пятен анализируемой смеси, равные по размеру, но различающиеся количеством вещества (например, 1, 2, 5 мкл). После хроматографирования изучают форму и размеры зон. При правильно подобранной концентрации форма пятен разделенных компонентов такая же, как и форма пятна, нанесенного на линию старта. Если пятна разделенных компонентов имеют размеры гораздо большие, чем пятно на старте, то нанесенное количество вещества слишком велико. Появление «хвостов», неправильная форма зоны говорят о чрезмерном количестве нанесенного на пластину вещества, но это может быть и следствием неудачного выбора подвижной фазы. Размер пятна зависит от полярности растворителя и его температуры кипения. Подбором количества вещества и системы растворителей можно добиться разделения на одной пластине до десяти компонентов.

Анализируемые вещества с помощью капилляров наносят на «линию старта», которая располагается на расстоянии 1–2 см от нижнего края пластины. Это связано с тем, чтобы при опускании пластины в камеру не происходило растворения образцов в подвижной фазе, а все нанесенное вещество подверглось хроматографированию. Размер наносимого пятна не должен превышать 1–2 мм, расстояние между пятнами должно быть 0,5–1 см. Нанесение на пластины исследуемых веществ не должно сопровождаться разрушением сорбента, *капля должна наноситься касанием, а не надавливанием капилляра на слой сорбента.*

После нанесения исследуемых веществ на пластинку необходимо добиться полного удаления растворителя, так как даже его небольшое содержание в исследуемом веществе может повлиять на разделение. Удаление растворителей обычно проводят естественной сушкой пластин в течение 3–5 мин.

По окончании разделения исследуемых веществ пластины сушат. Если подвижная фаза имеет в своем составе только низкокипящие компоненты, то достаточно сушки пластины в течение 3–5 мин на воздухе. Если же в состав подвижной фазы входят высококипящие жидкости (спирты, вода, органические кислоты и т. п.), то пластины сушат на воздухе не менее 10 мин или помещают их в сушильный шкаф. Высушенная пластина является первичной хроматограммой исследуемых веществ.

### *Идентификация веществ*

Для идентификации разделенных веществ в ТСХ используются следующие методы: если вещества окрашены, то пластинку рассматривают в видимом свете; если они бесцветные, то – в ультрафиолетовом свете или зоны компонентов выявляют опрыскиванием пластин специфическими веществами (обработка серной кислотой, оксихинолином, параами иода и т. п.). Если качество хроматограммы хорошее (отсутствие «хвостов», хорошее разделение), то вычисляют значения  $R_f$ . При этом если пятно имеет симметричную форму и небольшой размер, то величину  $R_f$  рассчитывают до второго знака после запятой. Если же пятно размыто и имеет неправильную форму, то за центр его зоны принимают положение максимума интенсивности, значение  $R_f$  для него вычисляют с точностью до первого знака после запятой.

*Величины  $R_f$  в сочетании с окраской и формой пятен используют для идентификации компонентов. Однако, необходимо помнить, что значения  $R_f$  являются количественной характеристикой компонентов для строго определенных условий хроматографирования. При проведении исследований смесей предполагаемого состава применяют метод хроматографирования со «свидетелем».*

Достоинство ТСХ состоит и в том, что после хроматографирования каждое разделенное вещество можно в дальнейшем исследовать другими методами. Для этого необходимо снять соответствующий компоненту слой сорбента, элюировать из него вещество и исследовать его с помощью ИК-, УФ-спектроскопии, ЯМР и т. д.

## КОНТРОЛЬНАЯ ЗАДАЧА РАЗДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ТСХ И ИХ ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Хроматографическое разделение элементов в виде внутрикомплексных соединений на тонких слоях сорбентов предусматривает сочетание метода ТСХ с экстракцией, что в ряде случаев приводит к их более эффективному разделению.

Предлагаемая контрольная задача подразумевает экстракционное извлечение меди(II), кобальта, никеля в виде диэтилдитиокарбаматов, разделение хелатов методом ТСХ и их идентификацию.

Разделение внутрикомплексных соединений проводится на пластинках «*Sorbfil*» (сорбент – силикагель, размер зерна – 5–17 мкм, толщина слоя – 100 мкм), в качестве подвижной фазы используется толуол. Разделение хелатов в тонком слое сорбента осуществляется, в основном, по механизму адсорбции.

### *Методика анализа*

В маленькую пробирку получают анализируемый раствор, в состав которого могут входить нитраты меди(II), кобальта и никеля.

*1. Экстракционное извлечение ионов меди(II), кобальта и никеля в виде диэтилдитиокарбаматов*

В четыре пробирки с притертыми пробками помещают последовательно по 1–2 капли растворов соли меди(II), кобальта, никеля с концентрацией 1,0 мг/мл и анализируемой смеси. В каждую пробирку добавляют воду до объема ~1 мл, 2–4 капли 0,10 М раствора ацетата натрия и 5–6 капель 1,0 %-го раствора диэтилдитиокарбамата натрия. Затем добавляют 1 мл хлороформа и проводят экстракцию.

## 2. Разделение диэтилдитиокарбаматов меди(II), кобальта и никеля методом ТСХ

Пластины размером 10×10 см расчерчивают простым карандашом на три части по вертикали (параллельно нанесенному сорбенту) и разрезают ножницами. Берут 1/3 часть пластины, на ней карандашом *слегка намечают* стартовую линию на расстоянии 1–2 см от нижнего края и точками места, куда будут наноситься анализируемая смесь и «свидетели». Анализируемую смесь обычно наносят в центр стартовой линии. Расстояние между пятнами и от края пластин должно быть 5–10 мм.

В сухие маленькие стаканчики аккуратно (без капель водной фазы) отбирают с помощью капиллярных пипеток по 5–10 капель экстрактов, содержащих диэтилдитиокарбаматы меди, кобальта, никеля и их смесь. На стартовую линию *осторожным прикосновением* стеклянных капилляров (1–3 раза) наносят диэтилдитиокарбаматы меди, кобальта, никеля и их смесь. При этом пятна компонентов должны иметь одинаковый размер ~ 2–4 мм.

После высыхания пластину помещают в камеру для хроматографирования. Во время разделения камера должна быть герметично закрыта. После подъема фронта растворителя примерно на 2/3 по высоте пластину достают, отмечают на ней простым карандашом линию фронта и высушивают в вытяжном шкафу.

## 3. Идентификация катионов

После высыхания пластины замечают окраску пятен, обводят окрашенные зоны простым карандашом и рассчитывают значения  $R_f$  (см. с. 58). По значениям  $R_f$ , окраске и форме зон идентифицируют компоненты анализируемой смеси.

### *Представление результатов*

В лабораторный журнал заносят характеристики хроматографических зон «свидетелей» и компонентов смеси ( $R_f$ , окраска, форма). Для одного из «свидетелей» вычисляют число теоретических тарелок  $N$  и высоту, эквивалентную теоретической тарелке  $H$  (см. с. 58). Хроматограмма прикладывается к отчету.