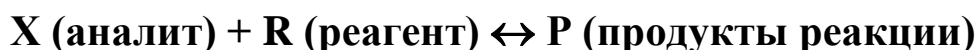


КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Химический анализ (определение химического состава) веществ имеет целью обнаружение, идентификацию, разделение и определение химических элементов и их соединений. Идентификация компонентов и определение качественного состава вещества является предметом качественного анализа. В качественном химическом анализе аналитический сигнал получают в результате проведения аналитической реакции. Аналитическая реакция протекает между анализируемым компонентом и аналитическим реагентом с образованием продуктов реакции: Аналитическим сигналом может быть изменение цвета, выпадение или растворение осадка, выделение газообразных продуктов, окрашивание пламени и др.



Аналит – определяемый компонент, входящий в состав пробы

➤ **Требования к аналитическим реакциям:**

- 1) Высокая скорость реакции;
- 2) Видимый аналитический сигнал
- 3) Практически необратима ($K_p > 10^6$), равновесие в сторону продуктов;
- 4) Высокая избирательность реакции;
- 5) Высокая чувствительность;
- 6) Стехиометричность реакции (без побочных реакций со знанием состава продуктов).

Чувствительность реакций обнаружения Cu^{2+} с использованием различных реагентов

Cu^{2+}			
реагент	NH_4OH	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	1,4 – ДФТСК
чувствительность (г/мл)	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$
Наблюдаемый эффект	Ярко-синее крашивание раствора	Коричневый осадок	Зелёное окрашивание

Химические реактивы по чистоте классифицируют на следующие группы:

- 1) Технические «Т» – до 2% примесей;
Чистые «Ч» – до 2% примесей;
 - 2) Чистые для анализа «ЧДА» – до 1% примесей;
 - 3) Химически чистые «ХЧ» – менее 1% примесей;
 - 4) Высоко эталонно чистые «ВЭЧ» – $0,01 \cdot 10^{-5}$ % примесей;
 - 5) Особо чистые «ОсЧ» – $0,01 \cdot 10^{-5}$ % примесей;
- Обычно в химическом анализе используют реактивы марки «хч» и «чда»

➤ **Способы выполнения аналитических реакций**

I. «Сухие» способы (пирохимические)

- 1) Окрашивание пламени;
- 2) Образование «окрашенных перлов» (сплавнение с SiO_2 и плавнем);
- 3) Образование «металлических корольков» (восстановление металлов на древесном угле);
- 4) Метод растирания Флавицкого.

II. «Мокрый» способ – анализ раствора

- 1) Растворимость в воде S (г/л);
- 2) Растворимость в кислотах;
- 3) Растворимость в щелочах и карбонатах.

**Методы химического анализа в зависимости от содержания
аналита в пробе**

	m, г	V, мл
Макроанализ	1 – 10	10 – 100
Полумикроанализ	0,05 – 0,5	1 – 10
Микроанализ	10^{-3} – 10^{-6}	0,1 – 0,0001
Ультрамикроанализ	10^{-6} – 10^{-9}	10^{-7} – 10^{-9}

Техника разделения и идентификации катионов в полумикрометоде качественного анализа



- Реакции разделения и идентификации катионов проводят в цилиндрических или конических пробирках емкостью 2-5мл, на предметном стекле, на фильтровальной бумаге.
- Полумикроанализ включает в себя следующие способы выполнения аналитических реакций:
 - 1) Капельный анализ (анализ на фильтровальной бумаге);
 - 2) Микрорентгенофлуоресцентный анализ (МРФА) - анализ с помощью микроскопа по форме образующихся кристаллов);
 - 3) Пробирочный метод
 - 4) Экстракционные реакции

ДРОБНЫЙ АНАЛИЗ (Н. А. ТАНАНАЕВ)

Дробный метод анализа основан на исследовании состава вещества с применением дробных реакций и опирается на классификацию катионов, основанную на положении элемента, образующего катион, в периодической системе Д.И. Менделеева. В соответствии с этой классификацией различают катионы s-, p-, d- элементов

Дробная реакция – в отдельных порциях раствора определяют каждый аналит с использованием специфических или селективных реакций. Дробная реакция включает в себя 2 стадии:

- 1 стадия – устранение действия мешающих ионов
- 2 стадия – создание условий и определение аналита селективной (характерной) реакцией.

КАТИОНЫ S¹ – ЭЛЕМЕНТОВ

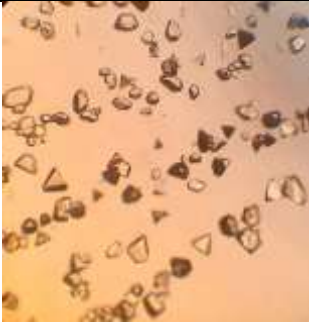
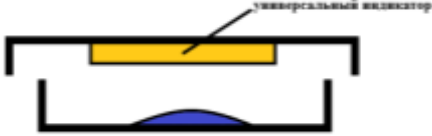
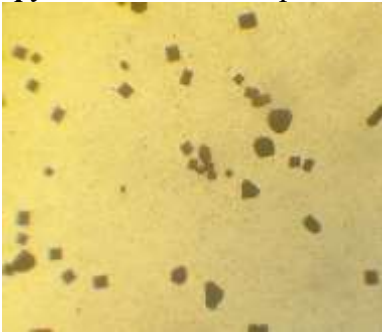
Химико – аналитические свойства S¹ – катионов



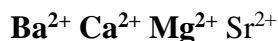
(т.к. $r(\text{K}^+) \approx r(\text{NH}_4^+) = 0, 133 \text{ н.м.}$)

- Кислотно – основные реакции не характерны;
 - ОВР не характерны;
 - Комплексообразование не характерно.
- Реакции обнаружения – осаждение катионов крупными анионами

КАТИОН	РЕАГЕНТЫ	МВИ
Na ⁺	<ul style="list-style-type: none"> • Цинкуранилацетат в ледяной CH₃COOH $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8 + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Na}^+ + 9\text{H}_2\text{O}$ $\rightarrow \text{NaZn}[(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9] \cdot 9\text{H}_2\text{O} \downarrow + \text{H}^+$	<p style="text-align: center;">Выполняется с помощью МК.</p> <p style="text-align: center;">Наносятся на предметное стекло капля соли натрия и</p>

	 <p>Мешают обнаружению: многозарядные ионы (переводятся в раствор с помощью $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) $m_{\min} = 0,125$ мкг</p>	<p>реагента, после соединяются мостиком. В микроскопе необходимо рассмотреть кристаллы с формой октаэдра или тетраэдра.</p>
<p>NH_4^+</p>	<ul style="list-style-type: none"> Щёлочи (6 н) $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  <ul style="list-style-type: none"> Реактив Несслера $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ в KOH $2[\text{HgI}_4]^{2-} + \text{NH}_3 + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Hg}_2\text{ONH}_2]\text{I} \downarrow + 7\text{I}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ Удаление NH_4^+ из системы <ol style="list-style-type: none"> Термическое разложение ($\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{HCl} \uparrow$); Связывание NH_4^+ ($\text{pH} \geq 9$) $(4\text{NH}_4^+ + 6\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightarrow (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 (\text{уротропин}) + 10\text{H}_2\text{O})$ <ul style="list-style-type: none"> К пробе добавляется $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ф/ф} + \text{формалин}$ 	<p>Реакция проводится в газовой камере (чашка Петри). На нижнюю крышку чашки капается 2 капли соли аммония и 2 капли 6н щёлочи. На верхнюю чашку Петри помещаем полоску универсального индикатора, смоченного водой. Присутствие OH^- определяем появлению зеленой окраски универсального индикатора.</p>
<p>K^+</p>	<ul style="list-style-type: none"> Гексанитрокобальтат (III) натрия (нестойкий раствор) $2\text{K}^+ + \text{Na}^+ + [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} \rightarrow \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \downarrow$ Мешают обнаружению: многозарядные ионы, NH_4^+ $m_{\min} = 0,8$ мкг Гексанитрокупрат (II) натрия – свинца ($\text{pH} = 7$) $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6] + 2\text{KCl} \rightarrow \text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6] \downarrow + 2\text{NaCl}$ Мешают обнаружению: многозарядные ионы, NH_4^+  <p>$m_{\min} = 1,5$ мкг</p>	<p>$\text{pH} = 5 - 7$</p> <ul style="list-style-type: none"> Выполняется пробирочным методом После удаления ионов аммония и многозарядных ионов, добавляють раствор уксусную кислоту до $\text{pH} = 7$ и 3 кап свежеприготовленного раствора кобальтинитрита натрия. Образуется осадок желтого цвета $\text{pH} = 5 - 7$ Выполняется с помощью МК. Наносятся на предметное стекло капля соли калия и реагента, после соединяются. В микроскопе необходимо рассмотреть кристаллы с формой квадрата.

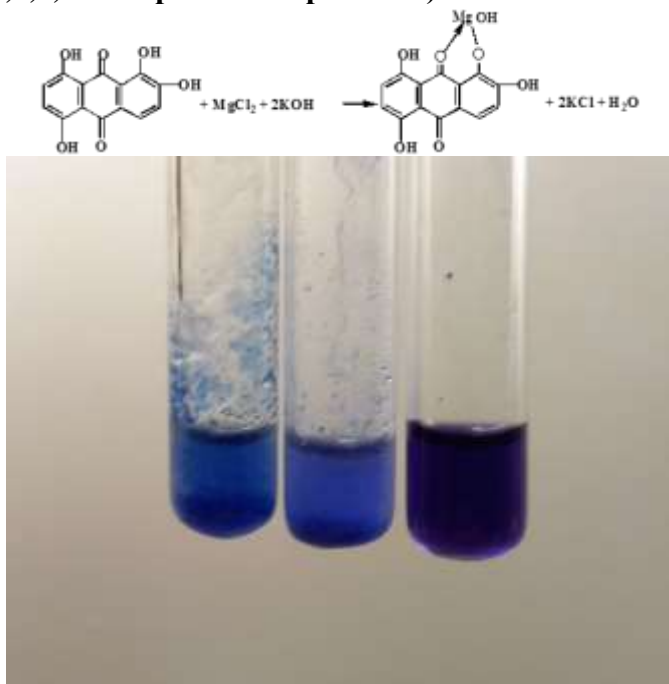
КАТИОНЫ S²⁻ – ЭЛЕМЕНТОВ



- Кислотно – основные реакции характерны только для Mg^{2+} ;
- ОВР не характерны;
- С сильными кислотами: SO_4^{2-} (BaSO_4 осадок, CaSO_4 частично, в растворе $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Sr}^{2+}$)
 - Со слабыми кислотами осадки (осаждение);
 - Гидролизу практически не подвергаются;
 - Комплексообразование характерно.

Mg^{2+}

- **Хинализарин в щелочной среде (1,2,5,8 – тетраоксиантрахинон)**



Васильково – синий осадок

- Хинализарин в щелочной среде имеет фиолетовое окрашивание.
- Для выполнения в 3 пробирки необходимо к 3 каплям хинализарина добавить 3 капли бн щёлочи, затем добавить: в пробирку №1- 3кап. соли Mg; в пробирку №2 - 3кап. анал. р-ра; в пробирку №3- 3кап. воды дист. Сравнивают окраску пробы №2 с фиолетовой окраской хинализарина в щелочной среде №3 и окраской пробирки №1 с васильково-синим осадком хинализарината магния.

Ba^{2+}

- **Сульфат – ионы**
 $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$ (нерастворим в H^+ и OH^- !)
Мешают обнаружению: Ca^{2+} и Pb^{2+} (растворим в OH^- !)
- **Хромат и дихромат – ионы**
 $\text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaCrO}_4 \downarrow$ (жёлтый)
 $2\text{Ba}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{BaCrO}_4 \downarrow$ (жёлтый) + 2H^+
Мешают обнаружению: Ca^{2+} и Pb^{2+}

- Белый нерастворимый осадок.
- Условие: $\text{pH} = 5$ (CH_3COOH), так как CrO_4^{2-} хватит для осаждения Ba^{2+} , но не хватит для осаждения Ca^{2+} , чтобы их отделить, нужно воспользоваться центрифугированием: ($\text{Ba}^{2+} + \text{Ca}^{2+} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)

Ca^{2+}

- **Сульфат – ионы**
 $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow$ (гипс)



- **Пробирочный способ**
 $(3\text{к}) \text{Ca}^{2+} + (1\text{к}) \text{SO}_4^{2-} + (3\text{кап}) \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- Выполняется с помощью МК. На предметное стекло Наносятся капля анал. р-ра (соли кальция) и капля реагента (сульфата), капли соединяются стеклянной палочкой. Образующиеся кристаллы имеют форму снежинок.



В спирте растворимость осадка понижается

КАТИОНЫ Р – ЭЛЕМЕНТОВ



- В воде окружены гидратными оболочками;
- Имеют небольшой радиус, от этого сильное ПД (высокое ПД – поглощение видимого света, поэтому бесцветные);
 - Вступают в реакции осаждения;
- С анионами слабых кислот образуют малорастворимые соединения;
- Гидратированные катионы в кислой среде находятся в виде катионов, а щелочной в виде гидроксидов (характеристика амфотерности);
 - В реакции комплексообразования вступают очень хорошо.

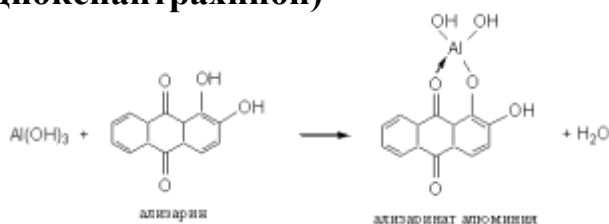
Общие реакции катионов р – элементов

	Al^{3+}	Pb^{2+}	Bi^{3+}	$\text{Sn}^{2+} \text{ Sn}^{4+}$ <i>находятся в сильно кислой среде (HCl конц.)</i>
<i>NaOH (2н)</i>	$\text{Al}(\text{OH})_3$ ПР= $3,2 \cdot 10^{-34}$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$ ПР= $7,9 \cdot 10^{-16}$	BiOOH ПР= $4 \cdot 10^{-10}$	$\text{Sn}(\text{OH})_2$ ПР= $6,3 \cdot 10^{-27}$
<i>NaOH (6н)</i>	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ $\beta_4=10^{33}$	$[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$ $\beta_3=10^{14}$	$[\text{Bi}(\text{OH})_4]^-$ $\beta_4=10^{35}$	$[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ $\beta_3=10^{25}$
<i>NH₄OH (2н)</i>	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	BiOOH	$\text{Sn}(\text{OH})_2$
<i>NH₄OH (6н)</i>	Н/Р	Н/Р	Н/Р	Н/Р

Реакции дробного обнаружения катионов р – элементов

Al^{3+}


- Ализарин (Als) в аммиачной среде (1,2 – диоксиантрахинон)







Мешают обнаружению: многозарядные ионы:



- Капельная реакция: на фильтровальную бумагу нанести каплю анал. р-ра, сверху

	маскировка $K_4[Fe(CN)_6]$	каплю $K_4[Fe(CN)_6]$, по периметру обвести раствором аммиака и ализарина. Образуется осадок красно – оранжевого цвета «Алюминиевый лак» $m_{min} = 0,5$ мкг
Pb^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> • Сульфат – ионы $Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 \downarrow$ (нерастворим в H^+) $PbSO_4 \downarrow + 3OH^- \rightarrow [Pb(OH)_3]^- + SO_4^{2-}$ Мешают обнаружению: Ba^{2+} (нерастворим в OH^-) • Хлорид и йодид – ионы $Pb^{2+} + 2Hal^- \rightarrow PbHal_2 \downarrow$ (растворим в OH^-) Мешают обнаружению: $Ag^+ Bi^{3+} Hg_2^{2+}$ • Хромат и дихромат – ионы $Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4 \downarrow$ (жёлтый) $2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2PbCrO_4 \downarrow$ (жёлтый) + $2H^+$ Мешают обнаружению: Ba^{2+} (нерастворим в OH^-)  <ul style="list-style-type: none"> • Дитизон в CCl_4 (Dz) $Pb^{2+} + C_6H_5-N=N-C \begin{array}{l} \diagup SH \\ \diagdown N-NH-C_6H_5 \end{array} \rightarrow C_6H_5-N=N-C \begin{array}{l} \diagup S-Pb/2 \\ \diagdown N-NH-C_6H_5 \end{array} + H^+$ <p style="color: red;">Окрашивание нижнего слоя четыреххлористого углерода в интенсивный красный цвет дитизоната свинца - $Pb(Dz)_2$</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • $PbCrO_4 \downarrow$ растворим в щелочах и азотной кислоте. (хлорид и сульфат свинца – м/р соединения) <p>Реакция обнаружения с Dz является</p>

		экстракционной и осуществляется в щелочной среде: $[Pb(OH)_3]^- + 2Dz \rightarrow Pb(Dz)_2$
Bi^{3+}	<ul style="list-style-type: none"> Гидролиз $BiCl_3 + 2H_2O \rightarrow BiOHCl_2 \downarrow + 2HCl$ $BiOHCl_2 + H_2O \rightarrow Bi(OH)_2Cl \downarrow + 2HCl$ $Bi(OH)_2Cl \rightarrow BiOCl \downarrow (\text{хлорид висмутила}) + H_2O$  $K_s(BiOCl) = 7 \cdot 10^{-9}$ Хромат и дихромат – ионы $2Bi^{3+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightarrow (BiO)_2Cr_2O_7 \downarrow (\text{жёлтый}) + 2H^+$  Йодид – ионы $Bi^{3+} + 3I^- \rightarrow BiI_3 \downarrow (\text{чёрный осадок, растворим в избытке иодида})$ $BiI_3 + I^- \rightarrow [BiI_4]^- (\text{ярко-желтый раствор})$ $[BiI_4]^- + H_2O \rightarrow BiI_3 \downarrow$ $[BiI_4]^- + H_2O \rightarrow BiOI \downarrow + 3I^- + 2H^+$ Тиокарбамид (тиомочевина) $Bi^{3+} + nCS(NH_2)_2 \rightarrow [Bi[CS(NH_2)_2]_n]^{3+} (\text{ярко – жёлтый раствор})$ (устойчивые соединения при $n = 3, n = 9$)  	Пробирочная реакция $BiOCl$ н/р в H_2O , но растворим в кислотах <ul style="list-style-type: none"> Дихромат висмутила н/р в щелочах, растворим в сильных кислотах. $K_s(BiI_3) = 8,1 \cdot 10^{-19}$ $\beta_4([BiI_4]^-) = 10^{15}$ Ни один р – катион не вступает в реакцию с тиомочевинной с образованием комплексов.
Sn^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> Нитрат висмута в щелочной среде $pH > 9$ $[SnCl_4]^{2-} + 3OH^- \rightarrow [Sn(OH)_3]^- + 4Cl^-$ 	<ul style="list-style-type: none"> Добавить Sn^{2+} и бн $NaOH$ до

<ul style="list-style-type: none"> • Sn^{2+} легко окисляется на воздухе до Sn(IV). 	$[\text{Sn}(\text{OH})_3]^- + 2\text{Bi}^{3+} + 9\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Bi}^{\circ} \downarrow + 3[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$  <p>Мешают обнаружению: Pb^{2+} (но образуется серый осадок и не сразу)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Хлорид железа (III) и красная кровяная соль $[\text{SnCl}_4]^{2-} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + [\text{SnCl}_6]^{2-}$ $2\text{Fe}^{2+} + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow + 2\text{K}^+$ Синий осадок получил название «Турнбулева синь» 	растворения осадка, затем 1 каплю Bi^{3+} и наблюдаем мгновенное почернение ($\text{Bi}^{\circ} \downarrow$).
--	---	--

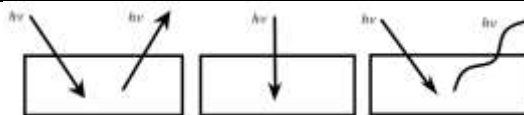
КАТИОНЫ d – ЭЛЕМЕНТОВ



- ОВР характерны только для катионов с незаполненными электронными уровнями;
 - Гидролизу подвергаются не сильно (*только Fe^{3+} и Cu^{2+}*);
- В сильных кислотах существуют в виде катионов (*дают осадки с HCl только Ag^+ и Hg^{2+}*), со слабыми кислотами образуют малорастворимые соединения. Со щелочами образуют гидроксиды или основные соли, некоторые проявляют амфотерность;
- Реакции комплексообразования характерны (чаще всего окрашенные).

Окраска аквакомплексов катионов d – элементов

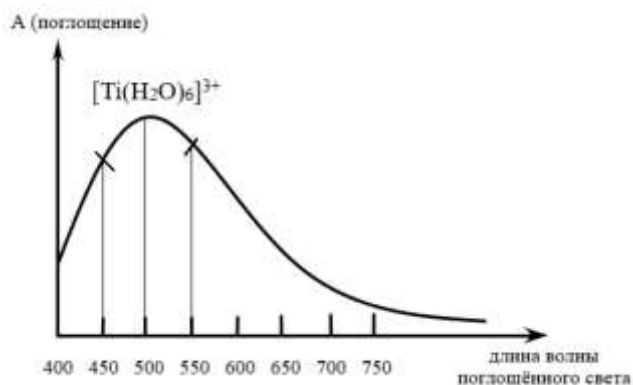
катион	строение внешней электронной оболочки	окраска аквакомплексов
Cr^{3+}	$3d^3$	серо – синие, серо – зелёные
Mn^{2+}	$3d^5$	бесцветные (твёрдые соли розоватые)
Fe^{2+}	$3d^6$	(твёрдые соли светло – зелёные)
Fe^{3+}	$3d^5$	желтоватые (из – за оттягивания железом электронной плотности)
Co^{2+}	$3d^7$	октаэдрическая форма $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ розовый тетраэдрическая форма $\text{Co}[(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$ голубой
Ni^{2+}	$3d^8$	октаэдрическая форма зелёный тетраэдрическая форма жёлтый
Cu^{2+}	$3d^9$	голубой (твёрдые соли зеленоватые)
Zn^{2+}	$3d^{10}$	бесцветные
Cd^{2+}	$4d^{10}$	бесцветные
Ag^+	$4d^{10}$	бесцветные
Hg^{2+}	$5d^{10}$	бесцветные



- Свет полностью отражается, поэтому окрашивание белое;
- Свет полностью поглощается, поэтому окрашивание чёрное;
- Свет частично поглощается и частично отражается, поэтому окрашивание цветное.









- Окраска вещества зависит от длины волны отражённого света;
- Дополнительные цвета в видимой области:

длина волны поглощаемого света, нм	окраска поглощаемого света	наблюдаемая окраска
400	фиолетовый	жёлто – зелёная
450	синий	жёлтая
500	сине – зелёный	красная
550	зелёный	пурпурная
600	жёлтый	синяя
650	оранжево – красный	сине – зелёная
700	красный	зелёно – синяя
750	тёмно – красный	зелёно – синяя

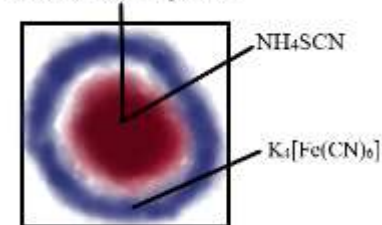
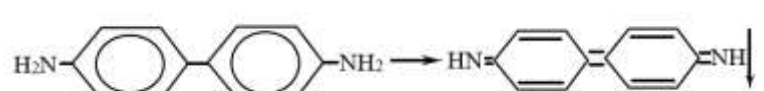




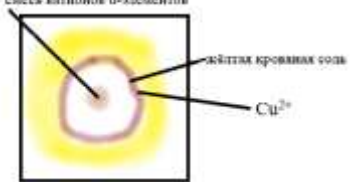
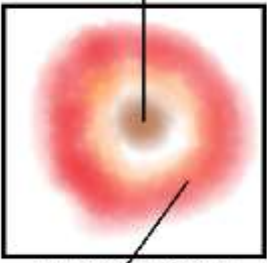
- Окраска раствора определяется длиной волны отраженного света 400нм, 650-750нм: окраска аквакомплекса Ti(III) – пурпурного цвета

Общие реакции катионов d – элементов

	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
NaOH 2 н	Cr(OH) ₃ болотный K _s =6,3·10 ⁻³¹ 	Mn(OH) ₂ Белый (буреет)K _s =1,9·10 ⁻¹³ 	Fe(OH) ₂ грязный K _s =8·10 ⁻¹⁶ 	Fe(OH) ₃ бурый K _s =6·10 ⁻³⁸ 	Zn(OH) ₂ белый K _s =1,4·10 ⁻¹⁷ 	Co(OH) ₂ розовый K _s =1·10 ⁻¹⁷ 	Ni(OH) ₂ бирюзовый K _s =2·10 ⁻¹⁵ 	Cu(OH) ₂ голубой K _s =2·10 ⁻²⁰ 
NaOH 6 н избыток	[Cr(OH) ₄] ³⁻ Ярко-зелёный β ₄ =10 ²⁹	Н/Р MnO(OH) ₂ бурый	Н/Р Fe(OH) ₃ K _s =6·10 ⁻³⁸	Н/Р Fe(OH) ₃ K _s =6·10 ⁻³⁸	[Zn(OH) ₄] ²⁻ бесцветный β ₄ =10 ¹⁵	Н/Р (Co(OH) ₃) бурый K _s =1·10 ⁻⁴⁵	Н/Р Ni(OH) ₂ бирюзовый K _s =2·10 ⁻¹⁵	Н/Р Cu(OH) ₂ голубой K _s =2·10 ⁻²⁰
NH₄OH 2 н	Cr(OH) ₃ болотный K _s =6,3·10 ⁻³¹	Mn(OH) ₂ розоватый K _s =1,9·10 ⁻¹³	Fe(OH) ₂ грязный K _s =8·10 ⁻¹⁶	Fe(OH) ₃ бурый K _s =6·10 ⁻³⁸	Zn(OH) ₂ белый K _s =1,4·10 ⁻¹⁷	CoONO ₃ синий	Ni(OH) ₂ бирюзовый K _s =2·10 ⁻¹⁵	Cu(OH) ₂ голубой K _s =2·10 ⁻²⁰
NH₄OH конц.	Н/Р Cr(OH) ₃ болотный K _s =6,3·10 ⁻³¹	Н/Р MnO(OH) ₂ бурый	Н/Р Fe(OH) ₃ K _s =6·10 ⁻³⁸	Н/Р	[Zn(NH ₃) ₄] ²⁻ прозрачный β ₄ =10 ¹⁵	[Co(NH ₃) ₆] ³⁻ Грязно-жёлтый β ₆ =10 ⁴	[Ni(NH ₃) ₆] ²⁻ сиреневый β ₆ =10 ⁸	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁻ Ярко-синий β ₄ =10 ¹²

КАТИОНЫ d – ЭЛЕМЕНТОВ

Fe ²⁺	<ul style="list-style-type: none"> Гексацианоферрат (III) калия $Fe^{2+} + K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow KFe[Fe(CN)_6] \downarrow$ Синий осадок с названием «Турнбулева синь» $m_{min} = 0,5$ мкг 	<ul style="list-style-type: none"> Проводится в слабокислой среде, с помощью капельного метода. Растворяется в щелочах, но не в кислотах.
Fe ³⁺	<ul style="list-style-type: none"> Тиоцианат – ионы (NH₄SCN, KSCN) $Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow Fe(CN)_3 \downarrow$ (крово-красный) <i>Мешают обнаружению:</i> Co²⁺ (синий осадок), Cu²⁺ (бурый осадок). Гексацианоферрат (II) калия $Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6] \downarrow$ Тёмно – синий осадок с названием «Берлинская лазурь» 	<ul style="list-style-type: none"> $\beta_3(Fe(SCN)_3) = 10^{4,63}$ pH = 2 – 3. (2н H₂SO₄) Применяется дробное обнаружение с капельным методом: аналитическая проба Fe³⁺  <p style="font-size: small;">(края обработали 2н серной кислотой)</p>
Cr ³⁺	<p style="text-align: center;"><i>Дробная реакция обнаружения</i></p> <ul style="list-style-type: none"> Окисление Cr³⁺ в щелочной среде перекисью $[Cr(OH)_4]^- + H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 8H_2O$ При добавлении к пробе, содержащей все d – катионы, концентрированной щелочи и перекиси, часть катионов осаждается (Fe(OH)₃, MnO(OH)₂, Co(OH)₃, Cu(OH)₂, Ni(OH)₂), а хромат и тетрагидроксоцинкат ионы переходят в раствор, Для того, чтобы обнаружить хромат – ионы, необходимо их идентифицировать: 1) Осаждение с помощью катионов бария $Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4 \downarrow$ (жёлтый) 2) Бензидин в СН₃СООН  <p>Реакция проводится при участии окислителей (хромат – иона), в результате образуется продукт окисления сине-голубого цвета – «бензидинова синь»</p>	<ul style="list-style-type: none"> Реакция выполняется в щелочной среде pH > 10 в присутствии перекиси водорода. Содержимое пробирки нагревается на водяной бане до прекращения выделения пузырьков кислорода. После отделения осадка центрифугированием в растворе над осадком определяем хромат – ионы уксуснокислым раствором бензидина капельным методом: 

<p>Mn^{2+}</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Висмутат натрия $NaBiO_3$ в кислой среде $pH=0-2$ $5NaBiO_3 + 14H^+ + 2Mn^{2+} \rightarrow 2MnO_4^- + 5Bi^{3+} + 7H_2O$ Перманганат-ионы окрашивают раствор в малиновый цвет («Малиновый хвостик») <i>проба(2кап)+6нHNO₃(4кап)+вода(6кап)+несколько кристалликов висмутата натрия</i> 	
<p>Cu^{2+}</p>	<p>Дробная реакция обнаружения При добавлении к пробе, содержащей все d – катионы, избытка раствора аммиака, часть катионов осаждается ($Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$, $Cr(OH)_3$), а катионы меди, никеля, кобальта и цинка образуют аммиачные комплексы и переходят в раствор, Для того, чтобы обнаружить катионы меди, необходимо их идентифицировать с помощью капельного метода.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Аммиак $Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (ярко – синий) • Гексацианоферрат (II) калия ($pH = 4 - 6$) $Cu^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Cu_2[Fe(CN)_6] \downarrow$ (коричневый) • Йодид – ионы ($pH = 4 - 5$) $2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI \downarrow$ (телесный) + $I_2 \downarrow$ (бурый) 	<ul style="list-style-type: none"> • Капельный метод:  (края обработаны уксусной кислотой) <p>Идентифицировать йод можно крахмалом.</p>
<p>Ni^{2+}</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Реактив Чугаева (диметилглиоксим H_2Dm) в аммиачной среде! $2 \begin{array}{c} H_3C-C=NOH \\ \\ H_3C-C=NOH \end{array} + Ni^{2+} + 2NH_3 \rightarrow \begin{array}{c} O \cdot \cdot H-O \\ \quad \quad \\ H_3C-C=N \quad Ni \quad N=C-CH_3 \\ \quad \quad \\ H_3C-C=N \quad N=C-CH_3 \\ O \cdot \cdot H-O \end{array} + 2NH_4^+$ <p>Осадок диметилглиоксимата никеля - $Ni(Dm)_2 \downarrow$ розового цвета Мешают обнаружению: Fe^{2+}, окрашенные гидроксиды.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Капельный метод: аммиачный раствор d-катионов  диметилглиоксим

<p>Co²⁺</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Тиоцианат ионы NH₄SCN (pH = 5) $Co^{2+} + 3SCN^- \xrightarrow{\text{избыток}} [Co(SCN)_4]^{3-}$ (синий) Мешают обнаружению: Fe³⁺, Cu²⁺ <p><i>Анализируемая проба(3к)+H₂O(4к)+NH₄SCN+амиловый спирт</i></p> <p><i>Дробная реакция обнаружения</i></p> <p>Если в растворе присутствуют катионы железа (III), маскировку железа(III) проводят переводом красного роданидного комплекса в более устойчивый бесцветный фторидный комплекс [FeF₆]⁻ идентифицировать кобальт можно следующим образом: $[Fe(CN)_6]^{3-} + 6F^- \text{ (избыток)} \rightarrow [FeF_6]^- + 3SCN^-$</p> <p><i>проба(5кап)+H₂O(5кап)+NH₄SCN тверд +NaF тверд. + NH₄SCN тверд +4-5кап амиловый спирта</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • SnCl₂ (твёрдая соль) в присутствии Fe³⁺, Cu²⁺ <ol style="list-style-type: none"> 1) Fe³⁺ → Fe²⁺ (красного роданидного комплекса не образуется) 2) Cu²⁺ → CuSCN↓ (образуется осадок телесного цвета) <p><i>проба(5кап)+H₂O(5кап)+NH₄SCN тверд +SnCl₂ тверд + NH₄SCN тверд + амиловый спирт</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • $\beta_3([Co(SCN)_3]^{3-}) = 10^2$ • Растворим комплекс в амиловом спирте. • Твёрдые соли NaF или SnCl₂ добавляем до полного обесцвечивания растворов мешающих катионов.
<p>Zn²⁺</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Дитизон в CCl₄ pH>9 $Zn^{2+} + C_6H_5-N=N-C \begin{array}{l} \text{SH} \\ \text{N-NH-C}_6H_5 \end{array} \longrightarrow C_6H_5-N=N-C \begin{array}{l} \text{S-Zn}_2 \\ \text{N-NH-C}_6H_5 \end{array} + H^+$	<ul style="list-style-type: none"> • Окрашивание верхнего водного и нижнего слоя четыреххлористого углерода в интенсивный малиновый цвет дитизоната цинка. 