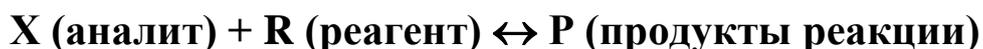


## КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

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  $\text{Cu}^{2+}$  с использованием различных реагентов**

$\text{Cu}^{2+}$			
реагент	$\text{NH}_4\text{OH}$	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	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  $\text{SiO}_2$  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**

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

## **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) Микрокристаллоскопия (МК) - 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 S<sup>1</sup> – ЭЛЕМЕНТОВ**

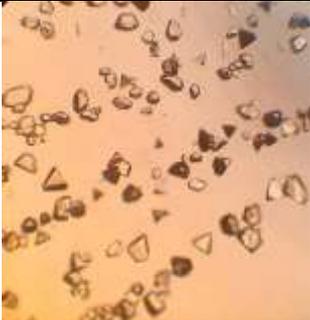
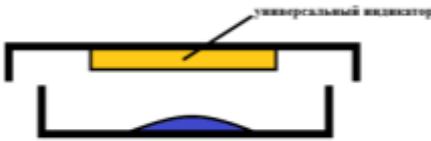
#### *Химико – аналитические свойства S<sup>1</sup> – катионов*



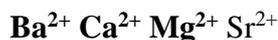
(т.к.  $r(\text{K}^+) \approx r(\text{NH}_4^+) = 0, 133 \text{ н.м.}$ )

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

КАТИОН	РЕАГЕНТЫ	МВИ
Na <sup>+</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Цинкуранилацетат в ледяной CH<sub>3</sub>COOH</li> </ul> $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8 + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Na}^+ + 9\text{H}_2\text{O}$ $\rightarrow \text{NaZn}[(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9] \cdot 9\text{H}_2\text{O} \downarrow + \text{H}^+$	<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><b>Мешают обнаружению:</b> многозарядные ионы (переводятся в раствор с помощью <math>(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3</math>)  <math>m_{\min} = 0,125</math> мкг</p>	<p>реагента, после соединяются мостиком.  В микроскопе необходимо рассмотреть кристаллы с формой октаэдра или тетраэдра.</p>
<p><math>\text{NH}_4^+</math></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Щёлочи (6 н)  <math display="block">\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}</math>  </li> <li>Реактив Несслера <math>\text{K}_2[\text{HgI}_4]</math> в <math>\text{KOH}</math>  <math display="block">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}</math> </li> <li>Удаление <math>\text{NH}_4^+</math> из системы <ol style="list-style-type: none"> <li>Термическое разложение (<math>\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{HCl} \uparrow</math>);</li> <li>Связывание <math>\text{NH}_4^+</math> (<math>\text{pH} \geq 9</math>)  <math>(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})</math> <ul style="list-style-type: none"> <li>К пробе добавляется <math>\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ф/ф} + \text{формалин}</math></li> </ul> </li> </ol> </li> </ul>	<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 <math>\text{OH}^-</math> определяем появлению зеленой окраски универсального индикатора.</p>
<p><math>\text{K}^+</math></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Гексанитрокобальтат (III) натрия (нестойкий раствор)  <math display="block">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</math> <p><b>Мешают обнаружению:</b> многозарядные ионы, <math>\text{NH}_4^+</math>  <math>m_{\min} = 0,8</math> мкг</p> </li> <li>Гексанитрокупрат (II) натрия – свинца (<math>\text{pH} = 7</math>)  <math display="block">\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}</math> <p><b>Мешают обнаружению:</b> многозарядные ионы, <math>\text{NH}_4^+</math></p>  <p><math>m_{\min} = 1,5</math> мкг</p> </li> </ul>	<p><math>\text{pH} = 5 - 7</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Выполняется пробирочным методом  После удаления ионов аммония и многозарядных ионов, добавляють раствор уксусную кислоту до <math>\text{pH} = 7</math> и 3 кап свежеприготовленного раствора кобальтинитрита натрия. Образуется осадок желтого цвета</li> <li><math>\text{pH} = 5 - 7</math></li> <li>Выполняется с помощью МК.  Наносятся на предметное стекло капля соли калия и реагента, после соединяются.  В микроскопе необходимо рассмотреть кристаллы с формой квадрата.</li> </ul>

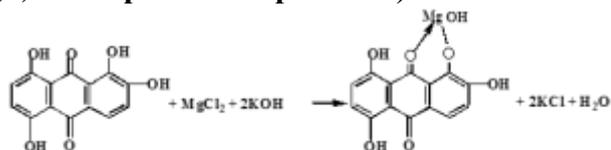
**КАТИОНЫ S<sup>2-</sup> – ЭЛЕМЕНТОВ**



- Кислотно – основные реакции характерны только для  $\text{Mg}^{2+}$ ;
- ОВР не характерны;
- С сильными кислотами:  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{BaSO}_4$  осадок,  $\text{CaSO}_4$  частично, в растворе  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Sr}^{2+}$ )
  - Со слабыми кислотами осадки (осаждение);
  - Гидролизу практически не подвергаются;
  - Комплексообразование характерно.

$\text{Mg}^{2+}$

- **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 - 3 кап. соли Mg; в пробирку №2 - 3 кап. анал. р-ра; в пробирку №3 - 3 кап. воды дист. Сравнивают окраску пробы №2 с фиолетовой окраской хинализарина в щелочной среде №3 и окраской пробирки №1 с васильково-синим осадком хинализарината магния.

$\text{Ba}^{2+}$

- **Сульфат – ионы**  
 $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$  (нерастворим в  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ !)  
*Мешают обнаружению:*  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  (растворим в  $\text{OH}^-$ !)
- **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) +  $2\text{H}^+$   
*Мешают обнаружению:*  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$

- Белый нерастворимый осадок.
- Условие:  $\text{pH} = 5$  ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), так как  $\text{CrO}_4^{2-}$  хватит для осаждения  $\text{Ba}^{2+}$ , но не хватит для осаждения  $\text{Ca}^{2+}$ , чтобы их отделить, нужно воспользоваться центрифугированием: ( $\text{Ba}^{2+} + \text{Ca}^{2+} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )

$\text{Ca}^{2+}$

- **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.

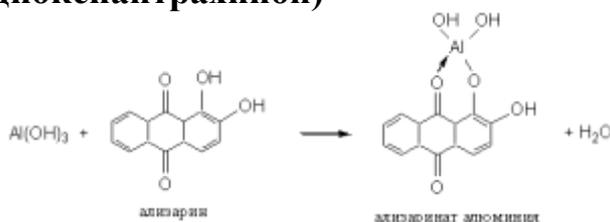
### Общие реакции катионов р – элементов

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

### Реакции дробного обнаружения катионов р – элементов

$Al^{3+}$

- Ализарин (Al<sub>3</sub>) 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"> <li> <b>Сульфат – ионы</b>  <math>Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 \downarrow</math> (нерастворим в <math>H^+</math>)  <math>PbSO_4 \downarrow + 3OH^- \rightarrow [Pb(OH)_3]^- + SO_4^{2-}</math>  <b>Мешают обнаружению:</b> <math>Va^{2+}</math> (нерастворим в <math>OH^-</math>!)         </li> <li> <b>Хлорид и йодид – ионы</b>  <math>Pb^{2+} + 2Hal^- \rightarrow PbHal_2 \downarrow</math> (растворим в <math>OH^-</math>)  <b>Мешают обнаружению:</b> <math>Ag^+ Bi^{3+} Hg_2^{2+}</math> </li> <li> <b>Хромат и дихромат – ионы</b>  <math>Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4 \downarrow</math> (жёлтый)  <math>2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2PbCrO_4 \downarrow</math> (жёлтый) + <math>2H^+</math>  <b>Мешают обнаружению:</b> <math>Va^{2+}</math> (нерастворим в <math>OH^-</math>!)         </li> </ul>  <ul style="list-style-type: none"> <li> <b>Дитизон в <math>CCl_4</math> (Dz)</b>  <math display="block">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^+</math> <p style="color: red;">Окрашивание нижнего слоя четыреххлористого углерода в интенсивный красный цвет дитизоната свинца - <math>Pb(Dz)_2</math></p> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li> <math>PbCrO_4 \downarrow</math> растворим в щелочах и азотной кислоте. (хлорид и сульфат свинца – м/р соединения)         </li> </ul> <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"> <li><b>Гидролиз</b>  <math>BiCl_3 + 2H_2O \rightarrow BiOHCl_2 \downarrow + 2HCl</math>  <math>BiOHCl_2 + H_2O \rightarrow Bi(OH)_2Cl \downarrow + 2HCl</math>  <math>Bi(OH)_2Cl \rightarrow BiOCl \downarrow (\text{хлорид висмутила}) + H_2O</math></li> </ul>  <p style="text-align: center;"><math>K_s(BiOCl) = 7 \cdot 10^{-9}</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li><b>Хромат и дихромат – ионы</b>  <math>2Bi^{3+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightarrow (BiO)_2Cr_2O_7 \downarrow (\text{жёлтый}) + 2H^+</math></li> </ul>  <ul style="list-style-type: none"> <li><b>Йодид – ионы</b>  <math>Bi^{3+} + 3I^- \rightarrow BiI_3 \downarrow (\text{чёрный осадок, растворим в избытке иодида})</math>  <math>BiI_3 + I^- \rightarrow [BiI_4]^- (\text{ярко-желтый раствор})</math>  <math>[BiI_4]^- + H_2O \rightarrow BiI_3 \downarrow</math>  <math>[BiI_4]^- + H_2O \rightarrow BiOI \downarrow + 3I^- + 2H^+</math></li> <li><b>Тиокарбамид (тиомочевина)</b>  <math>Bi^{3+} + nCS(NH_2)_2 \rightarrow [Bi[CS(NH_2)_2]_n]^{3+} (\text{ярко – жёлтый раствор})</math> (устойчивые соединения при <math>n = 3, n = 9</math>)</li> </ul> 	<p>Пробирочная реакция</p> <p><math>BiOCl</math> н/р в <math>H_2O</math>, но растворим в кислотах</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Дихромат висмутила н/р в щелочах, растворим в сильных кислотах.</li> <li><math>K_s(BiI_3) = 8,1 \cdot 10^{-19}</math>  <math>\beta_4([BiI_4]^-) = 10^{15}</math></li> </ul> <p>Ни один р – катион не вступает в реакцию с тиомочевинной с образованием комплексов.</p>
$Sn^{2+}$	<ul style="list-style-type: none"> <li><b>Нитрат висмута в щелочной среде <math>pH &gt; 9</math></b>  <math>[SnCl_4]^{2-} + 3OH^- \rightarrow [Sn(OH)_3]^- + 4Cl^-</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Добавить <math>Sn^{2+}</math> и бн <math>NaOH</math> до</li> </ul>

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

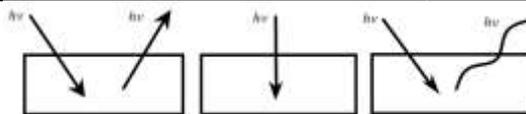
### КАТИОНЫ d – ЭЛЕМЕНТОВ



- ОВР характерны только для катионов с незаполненными электронными уровнями;
  - Гидролизу подвергаются не сильно (*только  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$* );
- В сильных кислотах существуют в виде катионов (*дают осадки с  $\text{HCl}$  только  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hg}^{2+}$* ), 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**

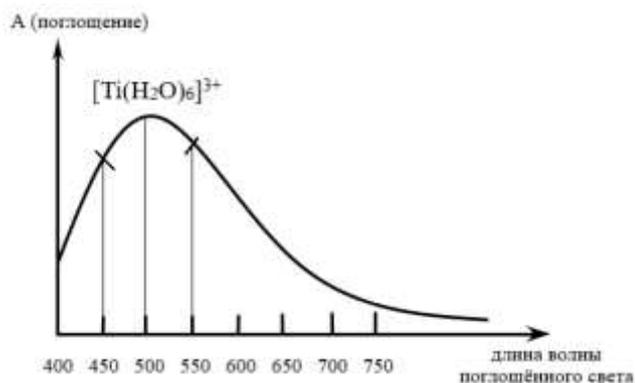
катион	строение внешней электронной оболочки	окраска аквакомплексов
$\text{Cr}^{3+}$	$3d^3$	серо – синие, серо – зелёные
$\text{Mn}^{2+}$	$3d^5$	бесцветные (твёрдые соли розоватые)
$\text{Fe}^{2+}$	$3d^6$	(твёрдые соли светло – зелёные)
$\text{Fe}^{3+}$	$3d^5$	желтоватые (из – за оттягивания железом электронной плотности)
$\text{Co}^{2+}$	$3d^7$	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
$\text{Ni}^{2+}$	$3d^8$	октаэдрическая форма зелёный тетраэдрическая форма жёлтый
$\text{Cu}^{2+}$	$3d^9$	голубой (твёрдые соли зеленоватые)
$\text{Zn}^{2+}$	$3d^{10}$	бесцветные
$\text{Cd}^{2+}$	$4d^{10}$	бесцветные
$\text{Ag}^+$	$4d^{10}$	бесцветные
$\text{Hg}^{2+}$	$5d^{10}$	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

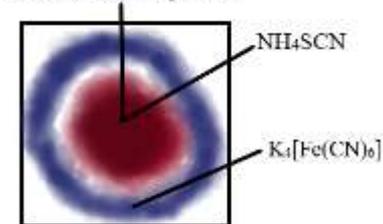
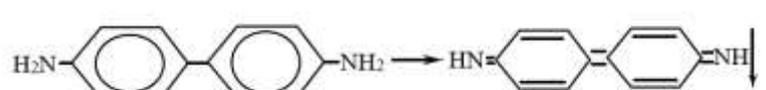
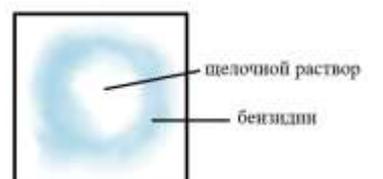


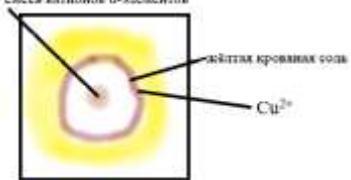
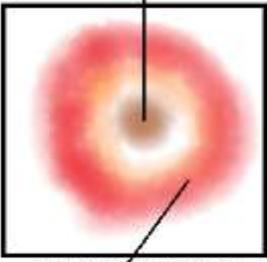
- Окраска раствора определяется длиной волны отраженного света 400нм, 650-750нм: окраска аквакомплекса Ti(III) – пурпурного цвета

### Общие реакции катионов d – элементов

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

## КАТИОНЫ d – ЭЛЕМЕНТОВ

Fe <sup>2+</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Гексацианоферрат (III) калия  <math>Fe^{2+} + K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow KFe[Fe(CN)_6] \downarrow</math>                      Синий осадок с названием «Турнбулева синь»  <math>m_{min} = 0,5</math> мкг</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Проводится в слабокислой среде, с помощью капельного метода.</li> <li>Растворяется в щелочах, но не кислотах.</li> </ul>
Fe <sup>3+</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Тиоцианат – ионы (NH<sub>4</sub>SCN, KSCN)  <math>Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow Fe(CN)_3 \downarrow</math> (крово-красный)                      Мешают обнаружению: Co<sup>2+</sup> (синий осадок), Cu<sup>2+</sup> (бурый осадок).</li> <li>Гексацианоферрат (II) калия  <math>Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6] \downarrow</math>                      Тёмно – синий осадок с названием «Берлинская лазурь»</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\beta_3(Fe(SCN)_3) = 10^{4,63}</math></li> <li>pH = 2 – 3. (2н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</li> <li>Применяется дробное обнаружение с капельным методом:                      аналитическая проба Fe<sup>3+</sup></li> </ul>  <p style="font-size: small;">(края обработали 2н серной кислотой)</p>
Cr <sup>3+</sup>	<p style="text-align: center;"><i>Дробная реакция обнаружения</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Окисление Cr<sup>3+</sup> в щелочной среде перекисью  <math>[Cr(OH)_4]^- + H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 8H_2O</math>                      При добавлении к пробе, содержащей все d – катионы, концентрированной щелочи и перекиси, часть катионов осаждается (Fe(OH)<sub>3</sub>, MnO(OH)<sub>2</sub>, Co(OH)<sub>3</sub>, Cu(OH)<sub>2</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub>), а хромат и тетрагидроксоцинкат ионы переходят в раствор, Для того, чтобы обнаружить хромат – ионы, необходимо их идентифицировать:</li> <li>1) Осаждение с помощью катионов бария  <math>Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4 \downarrow</math> (жёлтый)</li> <li>2) Бензидин в CH<sub>3</sub>COOH</li> </ul>  <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"> <li>Реакция выполняется в щелочной среде pH &gt; 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:</li> </ul> 

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

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