

*Аналитическая химия.*

**Лекция №5**

*«Катионы 1, 2  
аналитических групп».*

## Общая характеристика группы.

К первой аналитической группе относятся катионы  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ .

Калий и натрий входят в первую группу периодической системы химических элементов Д.И.Менделеева и обладают ярко выраженными металлическими свойствами. Их ионы имеют законченные восьми электронные оболочки.

Большинство солей калия, натрия, аммония и их гидроксиды хорошо растворимы в воде.

Гидроксиды калия и натрия- сильные щелочи, которые в водных растворах полностью ионизированы.

Соли калия и натрия, образованные слабыми кислотами, подвергаются гидролизу, и растворы их имеют  $pH > 7$ .

Их соли, образованные сильными кислотами, не подвергаются гидролизу, их растворы имеют нейтральную реакцию.

Раствор аммиака в воде - слабое основание.  
Соли, образованные им и сильными кислотами, подвергаются гидролизу, и растворы их имеют  $\text{pH} < 7$ .

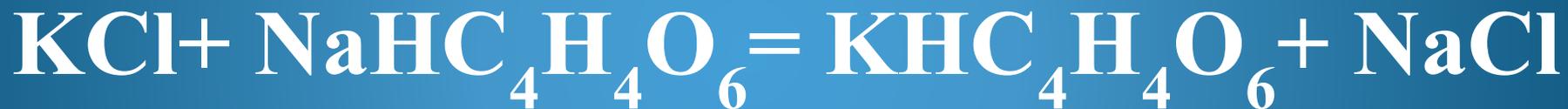
Соли аммония разлагаются при нагревании, поэтому могут быть удалены прокаливанием.

Большинство солей катионов первой аналитической группы хорошо растворимы в воде.

**Группового реагента, осаждающего все катионы группы, не имеется.**

## ЧАСТНЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНА $K^+$

**1. Гидротартрат натрия или винная кислота** дает с растворами солей калия белый кристаллический осадок:



Осадок растворяется при добавлении растворов сильных кислот и щелочей, разбавлении дистиллированной водой и при нагревании.

**2. Гексанитро- (111) кобальтат натрия** дает с катионами  $K^+$  желтый осадок комплексной соли гексанитро – (111) кобальтата калия – натрия



Осадок растворим в сильных кислотах.

Присутствие щелочей мешает реакции, так как щелочи, разлагая реактив, образуют темно бурый осадок гидроксида кобальта  $Co(OH)_3$ .

### 3. Микрокристаллоскопическая реакция.

Гексанитро–(11) купрат натрия-свинца с катионами калия образует кубические кристаллы черного или коричневого цвета:



Реакцию проводят при pH 6- 7.

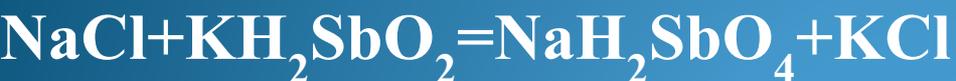
Этой реакции мешают ионы аммония, т. к. они образуют с реактивом черные кристаллы, как и катионы  $\text{K}^+$ .

## *4. Окрашивание пламени.*

В присутствии катионов  $K^+$  бесцветная часть пламени окрасится в бледно-фиолетовый цвет.

Все реакции фармакопейны.

**1. Дигидроантимонат калия** образует с катионами натрия белый кристаллический осадок дигидроантимоната натрия:



Концентрация раствора натрия должна быть достаточной, поэтому разбавленные растворы упаривают. Среда раствора должна быть слабощелочной или нейтральной. Кислоты разлагают дигидроантимонат калия с образованием белого аморфного осадка метосурьмяной кислоты:



Реакцию надо вести на холоде.

## **2. Гексагидроксостибнат калия** $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$

образует с ионом Na белый кристаллический осадок гексагидроксостибната (V) натрия:



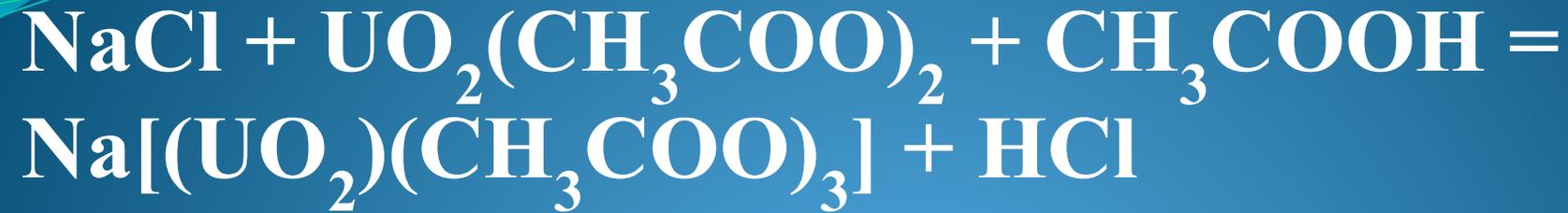
Обнаружение иона  $\text{Na}^+$  проводят в нейтральном или слабощелочном растворе, т.е. кислоты разлагают реагент.

Реакцию проводят на холоде, протирают стенки пробирки стеклянной палочкой.

### *3. Микрорентгенофлуоресцентная реакция.*

Раствор уранилацетата  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  с катионами натрия дает правильной тетраэдрической или октаэдрической формы кристаллы натрийуранилацетата  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot \text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

## *4. Окрашивание пламени.*



В присутствии катионов натрия бесцветная часть пламени окрашивается в желтый цвет.

Все реакции фармакопейны.

## ЧАСТНЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНА NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

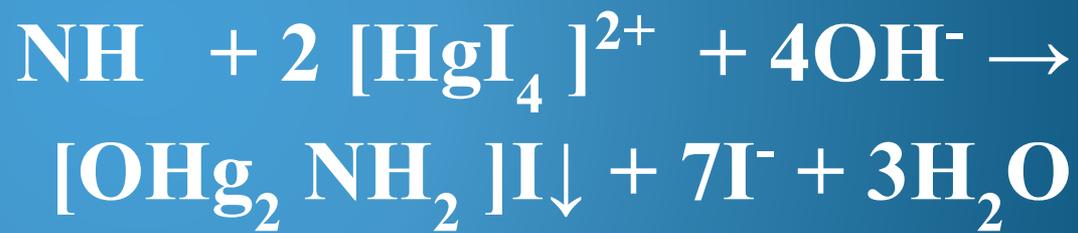
**1. Щелочи разлагают** соли аммония с выделением газообразного аммиака:



Наблюдается выделение газа, который обнаруживается по запаху. Выделение аммиака можно обнаружить влажной лакмусовой бумажкой, которую держат над пробиркой. Она окрашивается в синий цвет. Опыт проводят при  $\text{pH} > 9$ , в нагретом растворе.

**2. Реактив Несслера** образует с

катионами аммония красно- бурый осадок:



Реакция очень чувствительна.

## *Условия проведения опыта*

При выполнении опыта необходимо брать избыток реактива Несслера, так как осадок растворим в солях аммония.

Открытию катиона  $\text{NH}_4^+$  мешают катионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и др.

В присутствии этих катионов реакцию ведут, добавляя 50% раствор тартрата калия-натрия  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , который с большинством указанных катионов дает комплексные соединения.

## *2. Катионы второй аналитической группы (группа хлороводородной кислоты).*

### *Общая характеристика группы.*

Ко второй группе относятся катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ . Эти элемента находятся в разных группах периодической системы Д. И. Менделеева.

Они имеют либо законченные 18-электронные внешние слои, либо оболочки, содержащие 18+2 электронов в двух наружных слоях, что обуславливает одинаковое отношение их к галогенид-ионам.

## *Групповой реагент – 2 н. хлороводородная кислота.*

Катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  при взаимодействии с ней образуют трудно растворимые в воде и в разбавленных кислотах осадки:



следует избегать избытка и использования концентрированной хлороводородной кислоты, так как могут образоваться растворимые комплексные соединения:



Растворимость хлоридов различна

## **Хлориды**

## **Растворимость**

**(в г/л)**

**Хлорид свинца**

**11,0**

**Хлорид серебра**

**$1,8 \cdot 10^{-3}$**

**Хлорид ртути**

**$2,0 \cdot 10^{-4}$**

При температуре воды  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  растворимость хлорида свинца увеличивается в три раза, в то время как растворимость хлорида серебра и хлорида ртути практически остаётся прежней.

Это свойство используется для отделения катиона  $\text{Pb}^{2+}$  от катионов  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$ .

Хлорид ртути при взаимодействии с раствором аммиака образует хлорид димеркураммония, который неустойчив и разлагается на малорастворимый меркураммоний и металлическую ртуть, которая придаёт осадку чёрный цвет:



Это позволяет отделить катион  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  от катиона  $\text{Ag}^+$ .

Хлорид серебра хорошо растворим по действие аммиака с образованием комплексной соли:



# 1. Частные реакции катионов $\text{Ag}^+$ .

Гидроксиды калия и натрия  $\text{KOH}$  и  $\text{NaOH}$

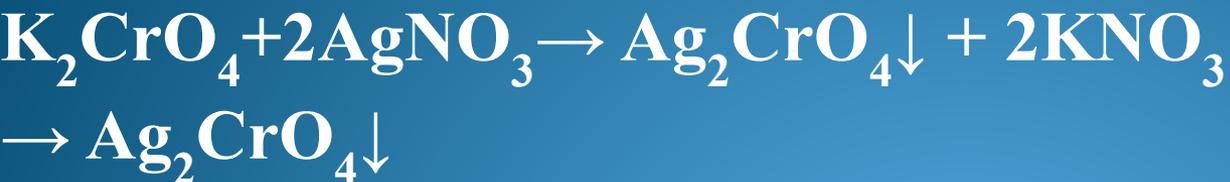
образуют с катионом  $\text{Ag}^+$  бурый осадок оксида серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$ :



Оксид серебра (I) растворяется в растворе аммиака  $\text{NH}_3$ :



**2. Хромат калия  $K_2CrO_4$**  даёт с катионом  $Ag^+$  осадок хромата серебра  $Ag_2CrO_4$  кирпично-красного цвета:



Осадок хромата серебра растворяется в азотной кислоте и растворе аммиака, но не растворяется в уксусной кислоте.

### ***Условия проведения опыта.***

Реакцию следует проводить при pH 6,5-7,5.

В аммиачной и сильноокислой среде осадок не образуется.

Ионы  $Pb^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и др., образующие с Cr осадки, мешают проведению реакции.

Реакция ГФ.

**3. Бромид и йодид калия  $KBr$  и  $KI$  образуют с катионом  $Ag^+$  бледно-жёлтый осадок бромида серебра  $AgBr$  и жёлтый осадок йодида  $AgI$ :**



Реакция ГФ.

**4. Тиосульфат натрия**  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  при взаимодействии с раствором солей серебра образует белый осадок, который быстро желтеет, затем буреет и переходит в черный осадок сульфида серебра:



Реакция ГФ.

## *5. Реакция «серебряного зеркала».*

Фармальдегид с аммиачным раствором нитрата серебра образует осадок металлического серебра.

Реакция ГФ.

# 1. Частные реакции катиона $Pb^{2+}$ .

Гидроксиды  $KOH$  и  $NaOH$  образуют с катионом  $Pb^{2+}$  белый осадок  $Pb(OH)_2$ , растворимый как в кислотах, так и в концентрированных растворах гидроксидов:



При действии избытка гидроксида образуется плюмбит натрия:



## 2. Серная кислота и сульфаты осаждают катионы $Pb^{2+}$

выпадает белый осадок  $PbSO_4$ .



При нагревании сульфатов свинца с растворами гидроксидов образуются плюмбиты:



Сульфат свинца растворяется также в 30% растворе ацетата аммония:



Кислоты азотная и хлороводородная повышают растворимость сульфата свинца, так как ионы  $H^+$  связываются с ионами  $SO$  с образованием аниона  $HSO$



3. Хромат калия  $K_2CrO_4$  и дихромат калия  $K_2Cr_2O_7$  образуют с катионами  $Pb^{2+}$  малорастворимый хромат свинца жёлтого цвета:



Хромат свинца растворим в гидроксидах, и нерастворим в уксусной кислоте. Реакция ГФ

4. Ион  $I^-$  образует с катионом  $Pb^{2+}$

жёлтый осадок:



Осадок растворяется при нагревании, но при охлаждении вновь образуется в виде блестящих золотистых кристалликов.

реакция ГФ

## *Условия проведения опыта.*

Реакцию проводят при рН 3-5.

В избытке KI осадок  $PbI_2$  растворяется, образуя комплексное соединение  $K_2[PbI_4]$ .

Эта реакция катионов  $Pb^{2+}$  позволяет открыть их в присутствии катионов всех аналитических групп.

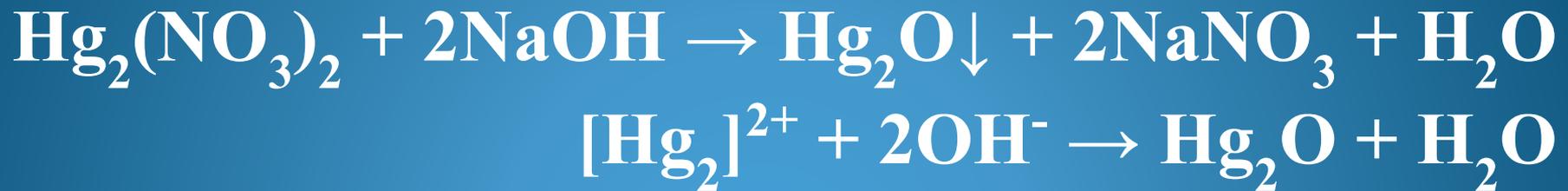
## *Частные реакции катиона $[\text{Hg}_2]^{2+}$*

Растворы солей ртути (I) содержат группировку – Hg – Hg - , при диссоциации образуют сложные катионы  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ ,

в которых ртуть имеет степень окисления  $\text{Hg}^{+1}$ , так как два положительных заряда приходится в этом ионе на два атома ртути.

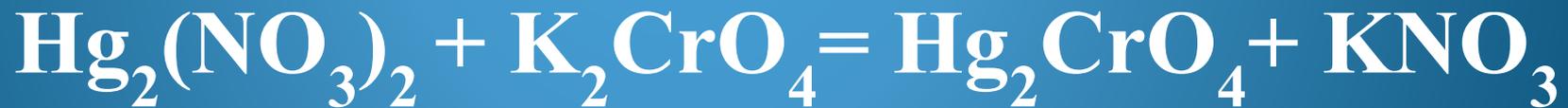
**Все соли ртути ядовиты.**

1. *Гидроксиды* образуют с катионом  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  чёрный осадок оксида ртути (I):



Раствор аммиака с катионом  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  образует хлорид димеркуоаммония  $[\text{Hg}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ .

**2. Хромат калия**  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  даёт с катионами  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  красный осадок  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$ , нерастворимый в гидроксидах и в разбавленной уксусной кислоте, но растворяется в азотной кислоте.



**3. Иодид калия** KI образует с растворами солей ртути (I) осадок  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  грязно-зеленого цвета.



Осадок растворяется в избытке реактива с образованием черного осадка металлической ртути.

Реакция ГФ.

**Качественные  
реакции катионов  
3 и 4 аналитических  
групп.**

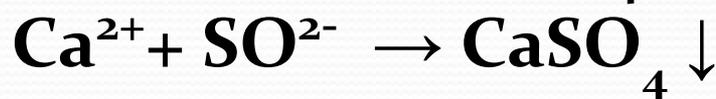
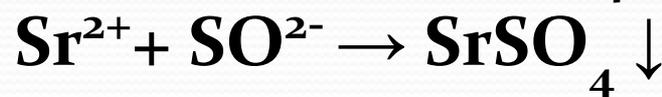
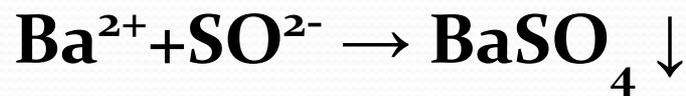
## **Катионы третьей аналитической группы (группа серной кислоты).**

**К третьей группе относятся катионы металлов бария, стронция, кальция. Эти элементы входят во вторую группу периодической системы Д. И. Менделеева.**

**Они имеют законченные 8-электронные внешние слои. Химическая активность их возрастает от кальция к барию.**

**В таком же направлении изменяются и другие свойства, например, растворимость солей, основные свойства гидроксидов и др. Ионы этих элементов в водных растворах бесцветны.**

Сульфат-ион с катионами  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  образует осадки, а с катионами других аналитических групп (в пределах определённых концентраций) осадка не даёт. Разбавленная серная кислота – групповой реагент.



С повышением температуры растворимость солей  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  изменяется мало. Более полное осаждение происходит при стоянии в течение 20 минут.

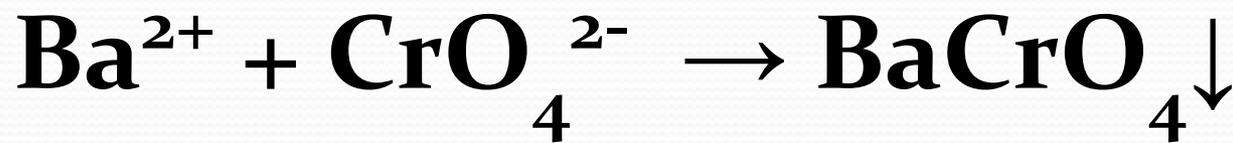
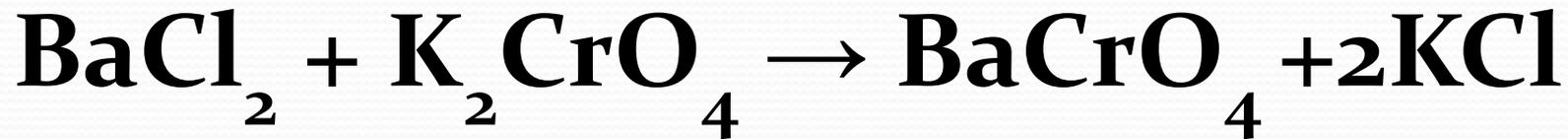
Поскольку произведение растворимости  $\text{CaSO}_4$  равно  $9,1 \cdot 10^{-6}$ , то осаждение ионов  $\text{Ca}^{2+}$  происходит не полностью.

Чтобы не «потерять» катион  $\text{Ca}^{2+}$  при анализе, необходимо проводить проверочные реакции на катион  $\text{Ca}^{2+}$  после осаждения катионов третьей группы этой смесью серной кислоты с этанолом.

Карбонат бария и другие растворимые соли угольной кислоты дают с катионами  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  белые осадки, растворимые в кислотах ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

# Частные реакции катиона $\text{Ba}^{2+}$

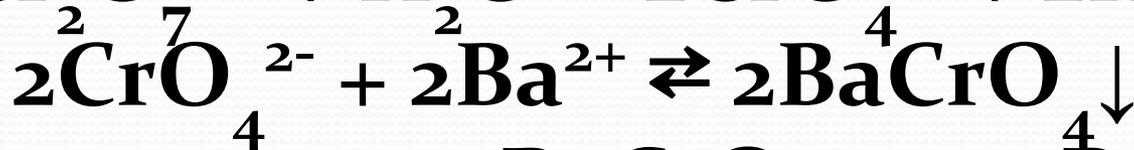
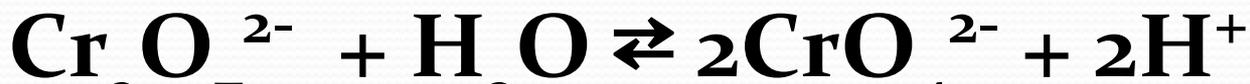
Хромат калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  даёт с катионом  $\text{Ba}^{2+}$  жёлтый осадок хромата бария  $\text{BaCrO}_4$  нерастворимый в уксусной кислоте, но растворимый в сильных кислотах:



## Условия проведения опыта.

1. Реакция проводится в нейтральной или слабокислой среде.
2. Выпадению осадка способствует нагревание.
3. Катионы  $Pb^{2+}$  и др., дающие с хромат-ионом осадки, мешают проведению реакции.
4. Реакция быстрее протекает при нагревании.

2. Дихромат калия  $K_2Cr_2O_7$  даёт с катионом бария также жёлтый осадок хромата бария:



в осадок выпадает  $BaCrO_4$ , а не  $BaCr_2O_7$ , так как в растворе протекает взаимодействие ионов  $CrO_4^{2-}$  с водой.

**Концентрация образующихся при этом ионов  $\text{CrO}$  вполне достаточна для осаждения иона  $\text{Ba}^{2+}$  в виде  $\text{BaCrO}$  (ПР -  $\text{BaCrO}_4$  достигается быстрее, чем ПР  $\text{BaCr}_2\text{O}_7$ ).**

**Кроме того, эта реакция частично смещается справа налево ацетатной буферной смесью.**

**При взаимодействии дихромат – аниона с водой образуются ионы  $\text{H}^+$ , придающие раствору кислую реакцию. Для связывания ионов  $\text{H}^+$  добавляют ацетат натрия:**



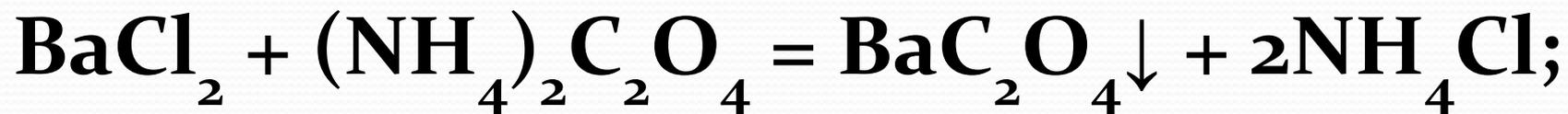
**В образовавшейся уксусной кислоте хромат бария не растворяется.**

## Условия проведения опыта.

1. Реакцию следует проводить при избытке ацетата натрия (для полноты осаждения иона  $Ba^{2+}$ ).
2. Ионы  $Sr^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  в присутствии ацетатного буферного раствора не мешают открытию иона  $Ba^{2+}$ .
3. Катионы  $Sr^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  также дают с дихроматом калия желтые осадки, но они растворимы в уксусной кислоте. Поэтому эту реакцию можно использовать для отделения ионов  $Ba^{2+}$  от ионов  $Sr^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ .

**3. Оксалат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$**   
образует с солями бария осадок,  
растворимый в азотной и  
хлороводородной кислотах.

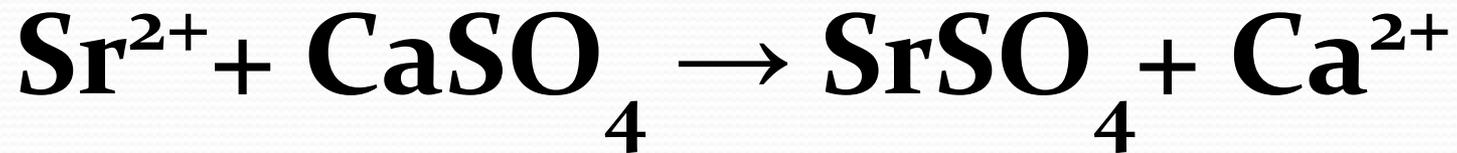
При кипячении осадок  
растворяется в уксусной кислоте:



**4. Окрашивание пламени.** Летучие соли  
бария окрашивают бесцветное пламя в  
жёлто-зелёный цвет. Реакция ГФ

# Частные реакции катиона $\text{Sr}^{2+}$

Гипсовая вода (насыщенный раствор гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) образует с катионом  $\text{Sr}^{2+}$  осадок сульфата стронция  $\text{SrSO}_4$ .



## Условия проведения опыта.

1. Реакция с гипсовой водой может применяться при отсутствии катионов  $Ba^{2+}$ , а также катионов, которые дают труднорастворимые осадки с анионом  $SO_4^{2-}$ .
2. Нагревание ускоряет образование осадка.
3. Так как осадок  $SrSO_4$  появляется не сразу, то следует дать постоять смеси 10-15 мин.

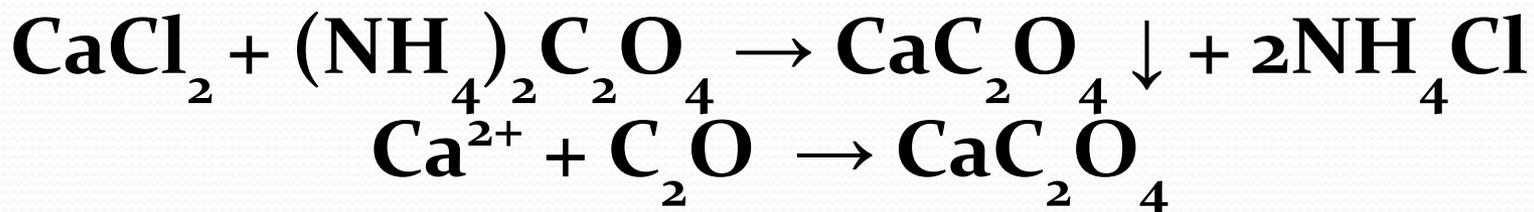
## **2. Окрашивание пламени.**

**Соли стронция окрашивают бесцветное пламя в карминово-красный цвет.**

### **Частные реакции катиона $\text{Ca}^{2+}$**

**Для открытия катиона используют общепроаналитические реакции, из которых можно применить следующие.**

1. Оксалат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (и другие растворимые соли щавелевой кислоты) образует с катионом  $\text{Ca}^{2+}$  белый кристаллический осадок:



**Условия проведения опыта.**

1. В начале осаждение лучше вести при рН 5-6, а затем при рН 7-8.
2. Катионы  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  мешают проведению реакции.

Катионы  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  дают также белые кристаллические осадки с оксалатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , но произведения растворимости этих соединений различны:  $\text{ПР CaC}_2\text{O}_4 = 2,57 \cdot 10^{-9}$ ;

$\text{ПР SrSO}_4 = 5,6 \cdot 10^{-8}$  ;  $\text{ПР BaCrO}_4 = 1,6 \cdot 10^{-7}$ .

Следовательно, осадок оксалата кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  можно считать практически нерастворимым в воде.

**Растворимость оксалатов в уксусной кислоте различная.**

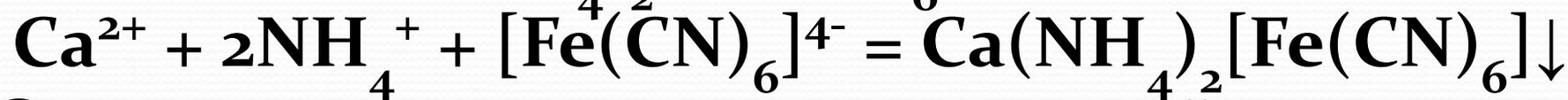
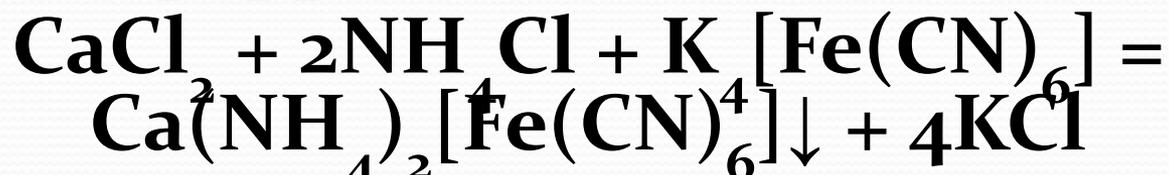
**Оксалат кальция нерастворим, оксалат бария растворяется в уксусной кислоте несколько в большей степени, чем оксалат стронция.**

**Оксалаты бария, стронция, кальция растворимы в сильных минеральных кислотах (соляной и азотной). Реакция ГФ.**

**2.**

**Микрокристаллоскопическая реакция. Разбавленная серная кислота с ионами кальция образует игольчатые кристаллы сульфата кальция в виде пучков или звёздочек.**

3. Гексацианоферрат (II) калия  $K_4[Fe(CN)_6]$  (желтая кровавая соль) с солями кальция в присутствии солей аммония и гидроксида аммония образуется белый кристаллический осадок гексацианоферрата (II) кальция:



Осадок не растворяется в уксусной кислоте.

## **4. Окрашивание пламени.**

**Летучие соли кальция  
окрашивают бесцветное  
пламя горелки в кирпично-  
красный цвет.**

**2. Катионы четвертой аналитической группы (группа гидроксида натрия или калия, растворяющихся в избытке реагента).**

**К четвертой группе относятся катионы  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  и ионы  $As^{3+}$ ,  $As^{+5}$ ,  $Sn^{+4}$ ,  $Sn^{+2}$ .**

**Катионы алюминия имеют законченный восьмиэлектронный внешний слой.**

**Хром является переходным элементом.**

**Он находится в первой половине четвертого периода, в конце чётного ряда этой группы. У хрома идёт достройка  $3d$ -подуровня.**

**Он обладает выраженной способностью к комплексообразованию.**

**Гидратированный гидроксид хрома по своим свойствам очень близок к гидратированному гидроксиду алюминия.**

**Цинк расположен во второй половине четвёртого периода.**

**Ионы цинка имеют законченный 18 электронный внешний слой.**

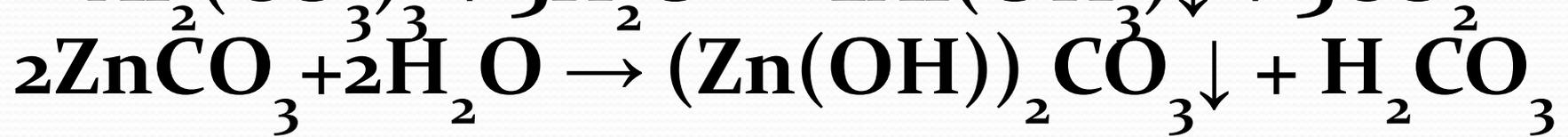
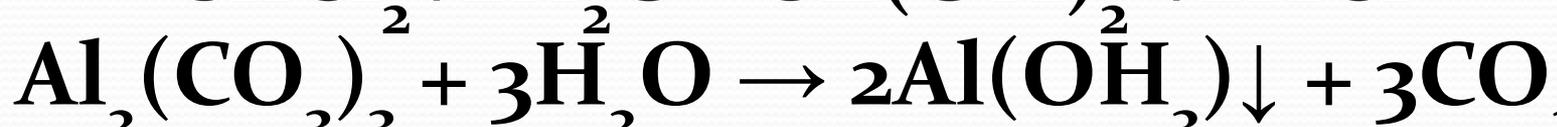
**Алюминий и цинк обладают постоянной, а остальные элементы переменной степенью окисления.**

**Групповым реагентом на катионы четвертой группы является гидроксид натрия или гидроксид калия (в избытке) образующиеся гидроксиды амфотерны, т.е. способны диссоциировать в растворе и по типу основания, и по типу кислоты:**

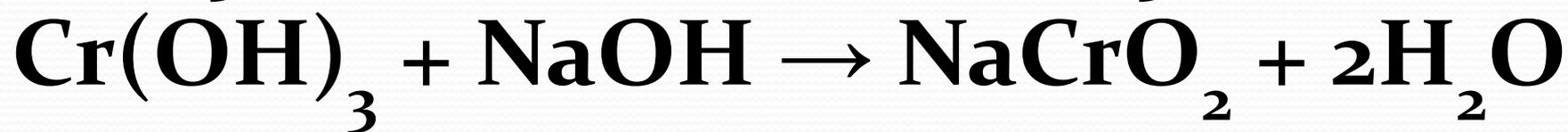
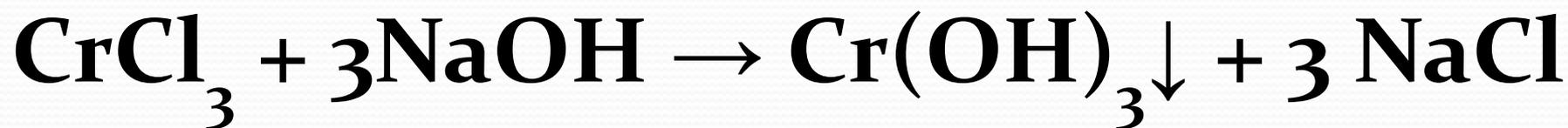


**Хромиты и алюминаты устойчивы только в присутствии избытка гидроксидов.**

**Большинство солей катионов четвёртой группы (в той или иной степени) подвергается гидролизу, например:**



**Гидроксиды NaOH, KOH со всеми катионами четвёртой группы (исключая мышьяк) образуют гидроксиды, растворяющиеся в избытке реагента:**

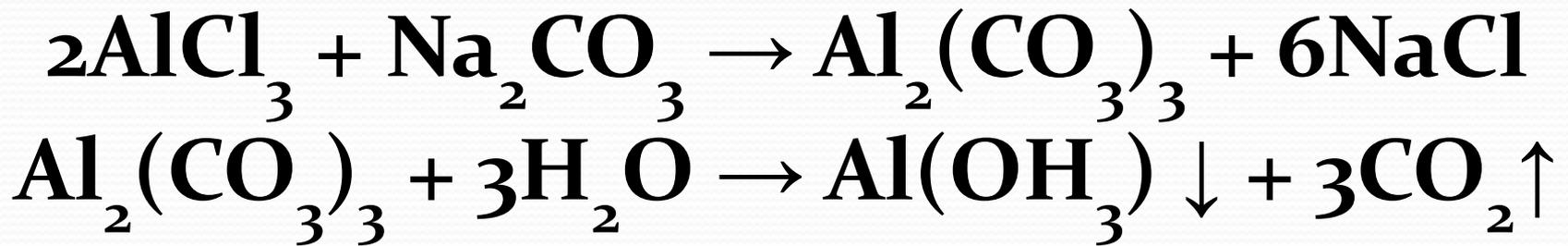


**Обратите внимание на то, что гидроксид хрома в присутствии катионов  $Zn^{2+}$  не растворяется в избытке гидроксида натрия вследствие образования цинката хрома  $Cr_2(ZnO_2)_3 \cdot 3ZnO$ .**

**Это явление носит название соосаждения и может быть использовано при анализе.**

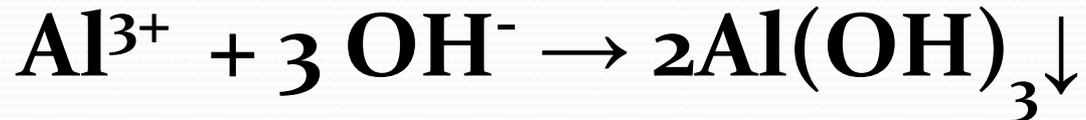
Растворимые карбонаты  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  
 $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  осаждают катионы  
 $\text{Zn}^{2+}$  в виде основных солей, а  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  
 $\text{Sn}^{+4}$ ,  $\text{Sn}^{+2}$  в виде соответствующих  
гидроксидов.

$\text{As}^{+3}$ ,  $\text{As}^{+5}$  осадка не образуют:



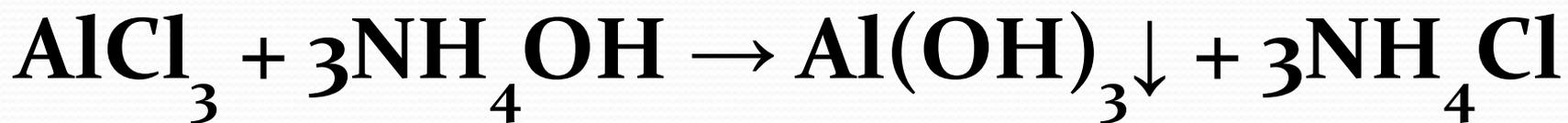
# Частные реакции катиона $Al^{3+}$

1. Раствор аммиака осаждает катиона  $Al^{3+}$



Гидроксид алюминия не растворяется в растворах солей аммония.

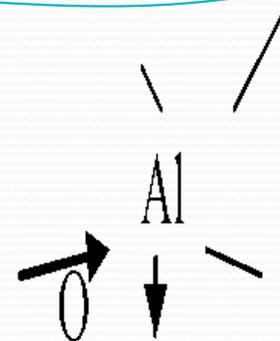
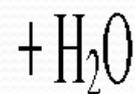
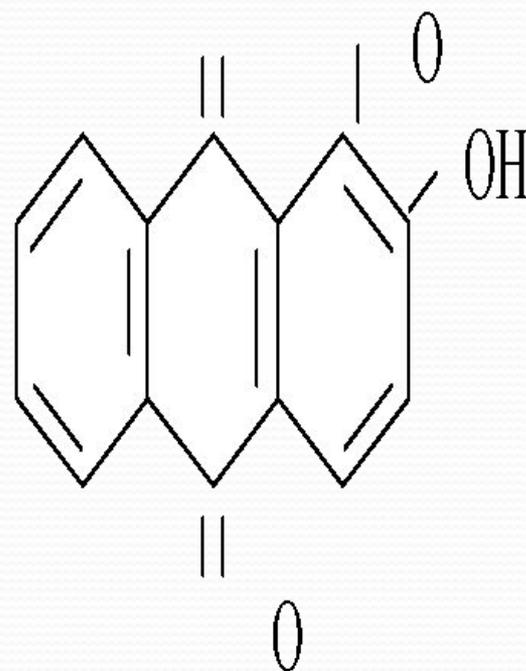
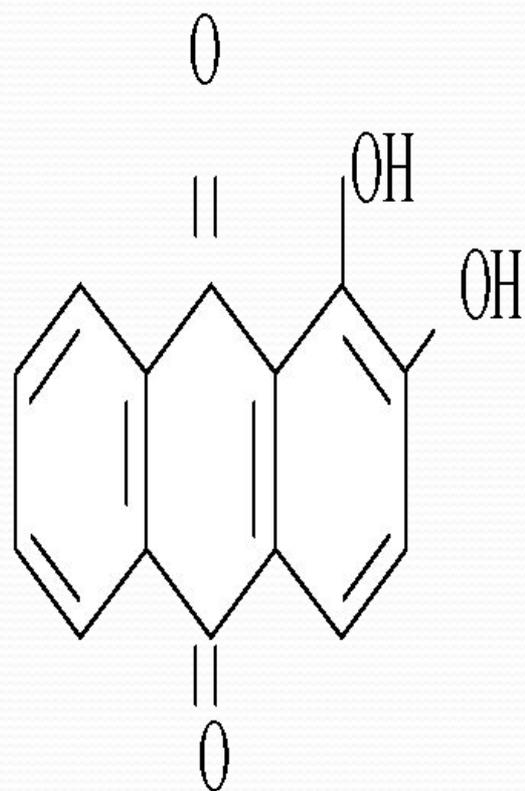
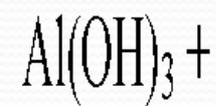
Если алюминий находится в растворе в виде алюмината, то для осаждения его аммиаком необходимо разрушить алюминат, действуя какой-либо минеральной кислотой:



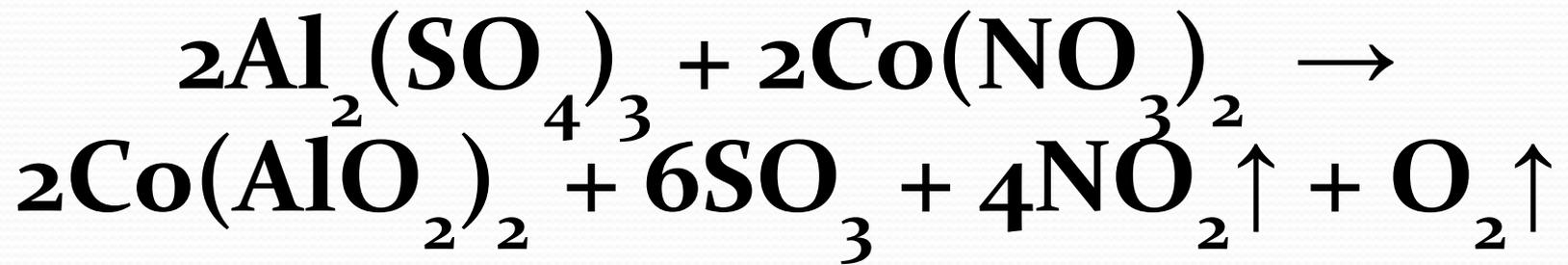
**2. Ализарин (1,2-диоксиантрахион  $C_{14}H_6O_2OH$ ) и некоторые его производные образуют в аммиачной среде с  $Al(OH)_3$  труднорастворимое соединение ярко-красного цвета, называемое алюминиевым лаком. Реакцию выполняют капельным методом на фильтровальной бумаге в присутствии аммиака.**

HO

OH



3. Очень разбавленный раствор нитрата кобальта  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  даёт с катионом  $\text{Al}^{3+}$  алюминат кобальта  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ , имеющий синий цвет, называемый тенаровой синью:

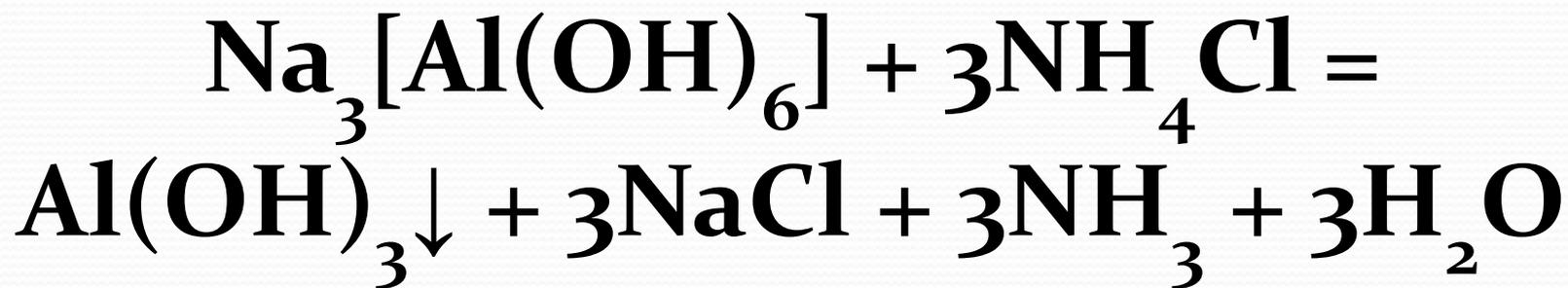


Реакцию проводят сухим путем, на фильтровальную бумагу наносят раствор кобальта, разбавленную азотную кислоту, нитрат кобальта.

Бумагу сжигают, пепел имеет темно-синий цвет. Реакция ГФ

Проведению этой реакции мешают катионы  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ .

4. Кристаллический хлорид аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  осаждает  $\text{Al}(\text{OH})_3$  из щелочного раствора в виде белого аморфного осадка:

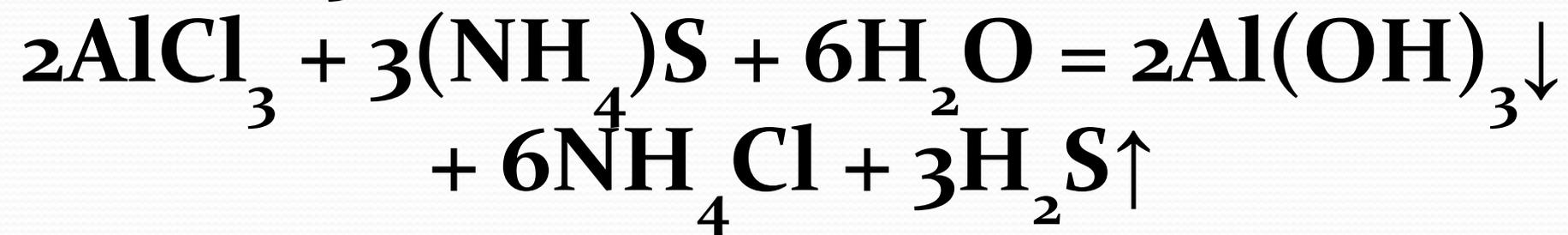


5. Сульфид аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  из

водных растворов осаждает

катион  $\text{Al}^{3+}$  в виде гидроксида

$\text{Al}(\text{OH})_3$  за счет гидролиза:

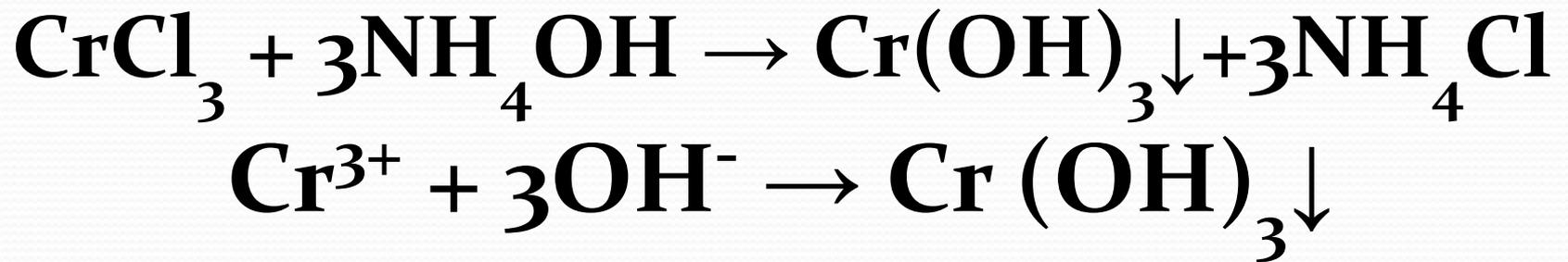


## Частные реакции катиона $\text{Cr}^{3+}$ .

Хром образует два ряда устойчивый солей: соли оксида хрома и соли хромовой и двуххромовой и кислот. Растворы солей, содержащие катион  $\text{Cr}^{3+}$ , имеют зелёную или фиолетовую окраску; растворы, имеющие хромат-ион  $\text{CrO}_4^{2-}$  - жёлтую; дихромат-ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  - оранжевую.

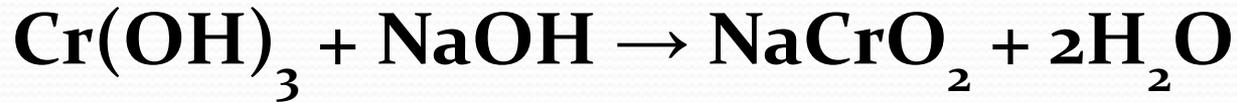
# 1. Водный раствор аммиака

образует с катионом  $\text{Cr}^{3+}$  осадок гидроксида хрома  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  серо-зелёного цвета:



## 2. Реакции окисления катиона $\text{Cr}^{3+}$ пероксидом водорода в щелочной среде.

Окисление в щелочной среде можно проводить пероксидом водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  или пероксидом натрия  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .  
Последовательный ход процесса:



Реакция идет при нагревании.

В присутствии ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  раствор окрашивается в жёлтый цвет.

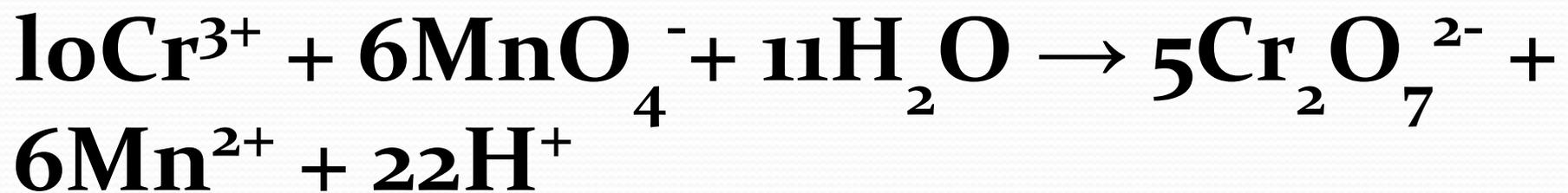
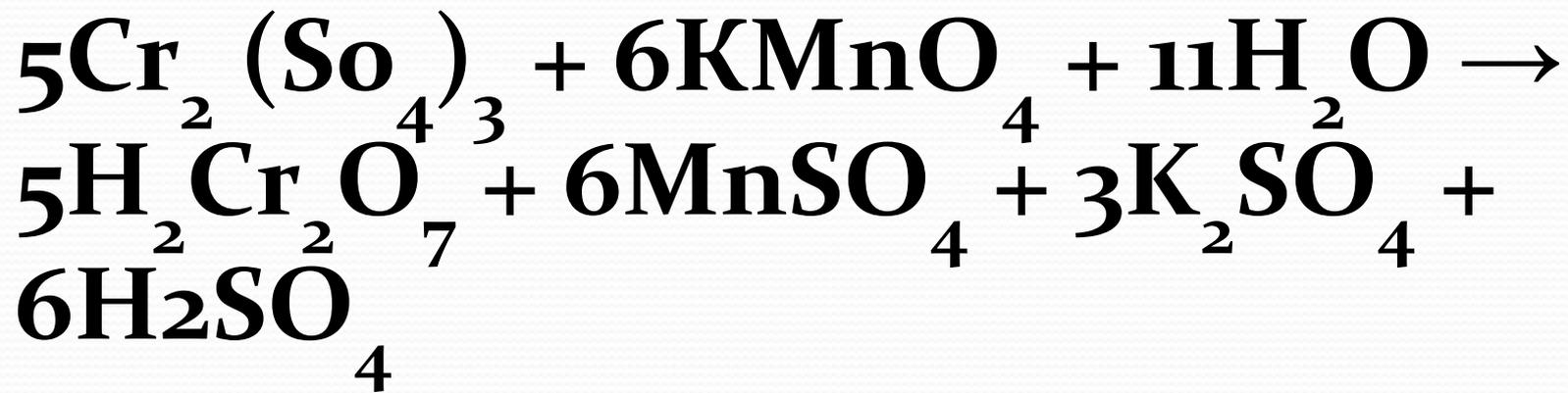
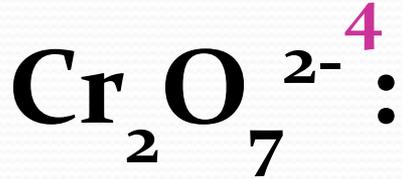
**Окисление должно протекать в щелочной среде. Обнаружение хрома этой реакцией можно проводить в присутствии катионов всех аналитических групп.**

**При добавлении серной кислоты желтые хромат-ионы переходят в оранжевые дихромат-ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .**

**Пероксид водорода превращает ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  в пероксид хрома  $\text{CrO}_5$  или надхромовую кислоту  $\text{H}_2\text{CrO}_6$ , который имеет синий цвет.**

**Если добавить диэтиловый эфир и встряхнуть, то эфирный слой окрашивается в синий цвет. Реакция ГФ.**

3. Окисление катиона  $\text{Cr}^{3+}$  в кислой среде перманганатом калия  $\text{KMnO}_4$  протекает до аниона



При этой реакции малиновая окраска анионов  $\text{MnO}_4^{2-}$  исчезает и появляется оранжевый цвет за счет образования ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , а также бурый осадок гидроксида марганца  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  или марганцоватистой кислоты  $\text{H}_2\text{MnO}_2$ .

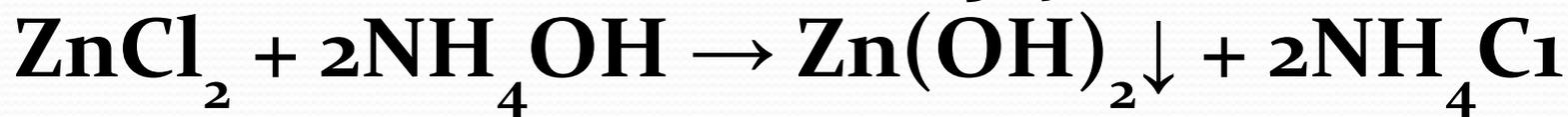
4. Сульфид аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  или натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  осаждают  $\text{Cr}^{3+}$  в виде гидроксида хрома  $\text{Cr}(\text{OH})_3$

серо-зеленого цвета.

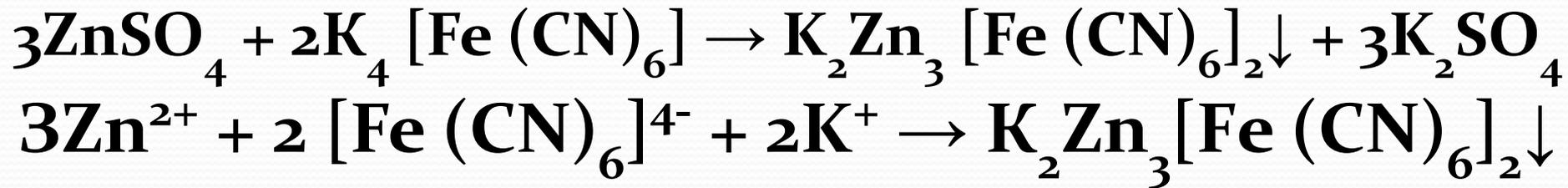


# Частные реакции катиона $Zn^{2+}$

1. Раствор аммиака дает с катионом  $Zn^{2+}$  белый осадок гидроксида цинка  $Zn(OH)_2$ , растворимый в избытке реагента с образованием комплексного соединения — аммиаката цинка  $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$ :

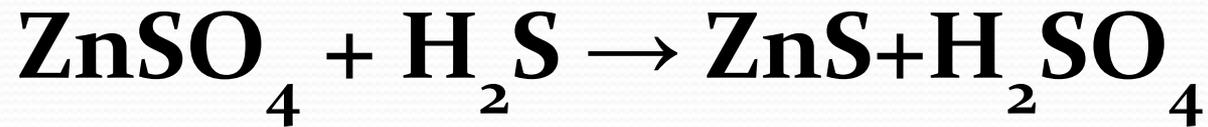


2. Гексациано-(II) феррат калия  $K_4 [Fe (CN)_6]$  образует с катионом  $Zn^{2+}$  белый аморфный осадок двойной соли:



Осадок не растворим в разбавленной соляной кислоте. Реакция ГФ.

3. Сероводород  $\text{H}_2\text{S}$ , сульфид натрия или сульфид аммония образуют с катионом  $\text{Zn}^{2+}$  белый осадок сульфида цинка  $\text{ZnS}$ .

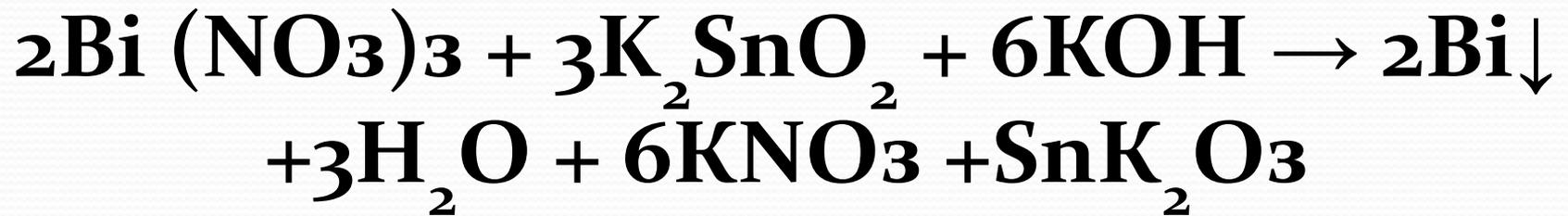
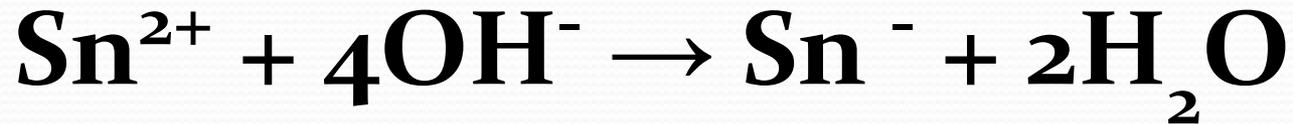
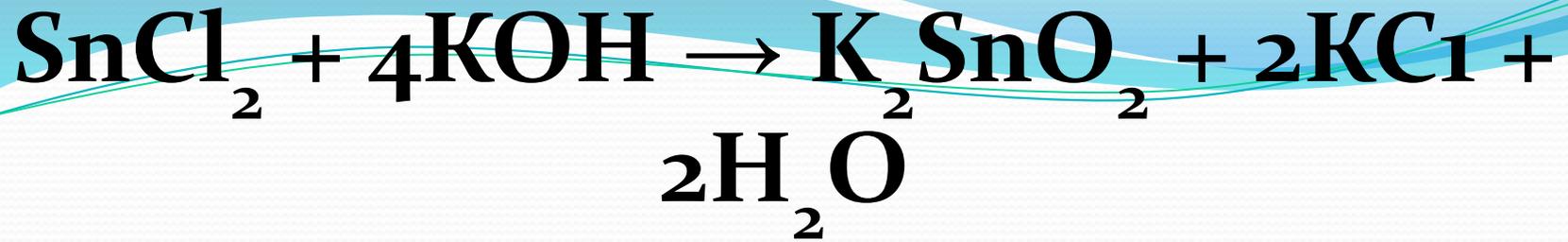


Осадок не растворим в уксусной кислоте и растворим в разбавленной хлороводородной кислоте. Реакция ГФ.

## Частные реакции катиона $\text{Sn}^{2+}$

Олово дает два ряда соединений, в которые входят  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$ .

**1. Восстановление катионом  $\text{Sn}^{2+}$  солей висмута.** Если к щелочному раствору солей, содержащих катион  $\text{Sn}^{2+}$ , прилить небольшое количество раствора нитрата висмута, появляется черный бархатистый осадок металлического висмута:

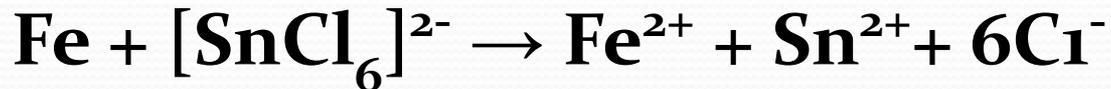
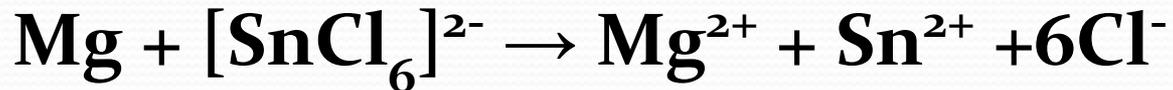


## Условия проведения опыта.

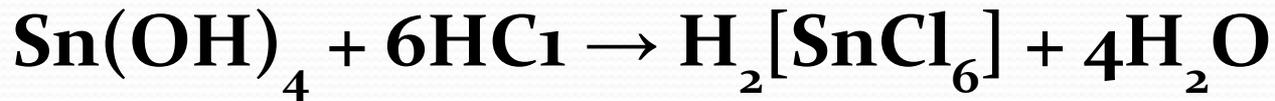
1. К анализируемому раствору прибавляют гидроксид натрия до образования  $\text{Na}_2\text{SnO}_2$ .
2. Если в исследуемом растворе присутствуют ионы  $\text{Sb}^{+3}$ , то открытие катиона  $\text{Sn}^{2+}$  проводят в присутствии анилина.

## Частные реакции $\text{Sn}^{+4}$

1. Металлический магний и металлическое железо восстанавливают  $\text{Sn}^{+4}$  до  $\text{Sn}^{+2}$ :



Ион  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$  образуется в ходе реакции:



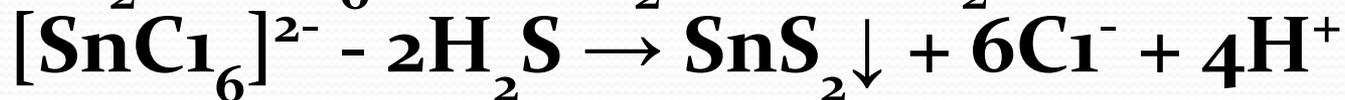
Ионы  $\text{Sn}^{+2}$  определяют путем добавления 1—2 капель раствора нитрата висмута  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ; при наличии в анализируемом растворе катиона  $\text{Sn}^{2+}$  выпадает черный осадок висмута.

## Условия проведения опыта.

1. Магний берется химически чистым.

2. Перед добавлением раствора нитрата висмута  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  смесь обрабатывают раствором гидроксида натрия до образования  $\text{Na}_2\text{SnO}_2$ .

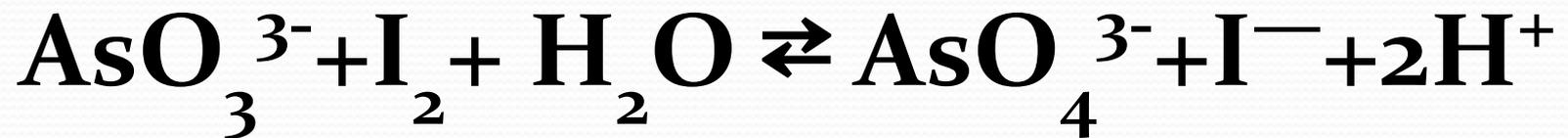
2. Сероводород дает с  $\text{Sn}^{+4}$  желтый осадок  $\text{SnS}_2$



Осадок  $\text{SnS}_2$  растворяется в концентрированной соляной кислоте.

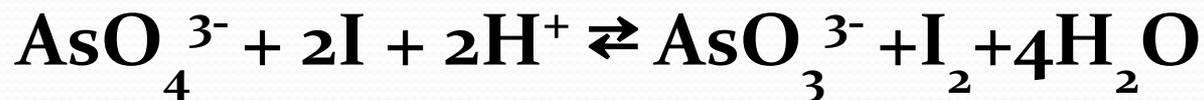
# Частные реакции катиона $As^{3+}$ и $As^{+5}$

1. Раствор иода окисляет арсенит-ион  $AsO_3^{3-}$  до арсенат-ионов  $AsO_4^{3-}$



Так как молекулярный иод восстанавливается до ионного раствор обесцвечивается.

**2. Иодид калия KI окисляется в кислой среде арсенат-анионами до свободного иода, окрашивающего в присутствии крахмала раствор в темно-синий цвет:**



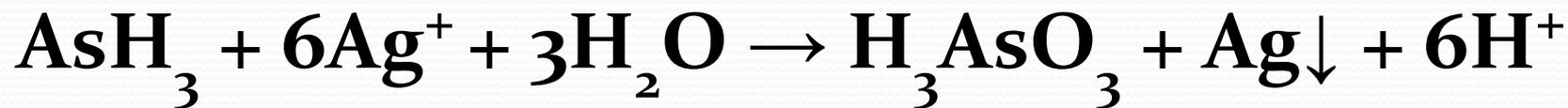
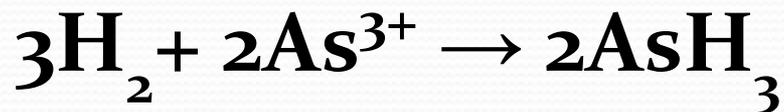
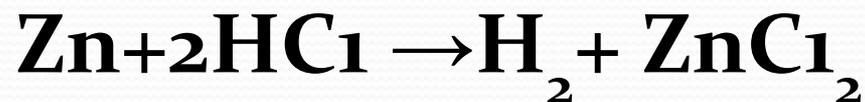
**Условия проведения опыта.**

- 1. Реакцию необходимо проводить в кислой среде при рН 2-3.**
- 2. Для проведения реакции необходимо брать свежеприготовленный раствор KI.**

### 3. Водород в момент выделения

восстанавливает  $As^{3+}$  и  $As^{+5}$  в мышьяковистый водород  $AsH_3$ .

Последующие взаимодействия мышьяковистого водорода с нитратом серебра дают тёмное пятно металлического серебра.



## Условия проведения опыта.

1. Реакцию можно проводить в кислой среде с цинком и в щелочной среде с алюминием.
2. Применяемые реактивы должны быть химически чистыми.
3. Открытию мышьяка этой реакцией мешают ионы  $Sb^{3+}$ .
4. При необходимости определить ионы мышьяка в присутствии ионов сурьмы следует реакцию вести в щелочном растворе в присутствии алюминия.

# Кальций.

Это один из пяти элементов (О, С, Н, N, Са), наиболее распространенных в организме человека (1,5 %).

Основная масса имеющегося в организме кальция находится в костях и зубах.

В состав плотного матрикса кости входит термодинамически и кинетически устойчивая при рН 7,40 форма фосфата кальция - гидроксофосфат кальция  $\text{Ca}_5(\text{Po}_4)_3\text{OH}$ .

# **Фракция внекостного**

**кальция, хотя она составляет  
всего 1 % его общего  
содержания в организме,  
очень важна из-за ее  
воздействия на  
свертываемость крови,  
нервно-мышечную  
возбудимость и сердечную  
мышцу.**

## **Барий.**

**Биогенная роль бария пока изучена мало. Все растворимые в воде и кислотах соли бария весьма ядовиты.**

**Нерастворимый в воде и кислотах сульфат бария хорошо поглощает рентгеновские лучи, поэтому его применяют с целью исследования желудочно-кишечного тракта человека.**

# **Стронций.**

**В организме животных и человека стронций в больших количествах накапливается в костной ткани и влияет на процесс костеобразования.**

**Избыток его вызывает ломкость костей - «стронциевый рахит». Причиной является замена кальция костного вещества стронцием.**

**Извлечь стронций из костей практически невозможно.**

**Повышение радиоактивного фона биосферы может вызвать появление в атмосфере продукта деления тяжелых элементов  $^{90}\text{Sr}$ .**

**Оседая в костях, последний облучает костный мозг и нарушает костномозговое кроветворение.**

## **Алюминий.**

**Содержание алюминия в организме человека невелико, поэтому он относится к микроэлементам.**

**Участвует в построении эпителиальной, соединительной и костной тканей.**

**Ионы  $Al^{3+}$  активируют некоторые пищеварительные ферменты (пепсин, панкреатическую липазу).**

## **Цинк.**

**Обнаружен во всех органах и тканях человека и высших животных.**

**Наиболее богаты цинком печень, поджелудочная и половые железы, гипофиз и надпочечники.**

**Физиологическая функция цинка осуществляется благодаря связи его с ферментами.**

**Высокое содержание цинка в эритроцитах объясняется тем, что большая часть его входит в состав угольной ангидразы (карбоангидразы), участвующей в газообмене и тканевом дыхании.**

**Цинк активирует биосинтез  
витаминов С и В.**

**Установлено стимулирующее  
влияние  $Zn^{2+}$  на фагоцитарную  
активность лейкоцитов.**

**Многие соединения цинка  
используются как вяжущие,  
антисептические средства для  
наружного применения.**

# **Хром.**

**Входит в состав растительных и животных организмов.**

**Биологическая активность хрома объясняется главным образом способностью ионов  $\text{Cr}^{3+}$  образовывать комплексные соединения.**

**Например, ионы  $\text{Cr}^{3+}$  участвуют в стабилизации структуры нуклеиновых кислот.**

**Недостаток  $\text{Cr}^{3+}$  в организме приводит к возникновению резистентности к инсулину.**

**Одним из последствий этого является резкое повышение концентрации глюкозы в крови - гипергликемия.**

**Риск недостаточности  $\text{Cr}^{3+}$  возрастает в старости, во время беременности и при недостаточном питании.**

**Соединения хрома со степенью окисления +6 (в живых организмах не образуются) являются сильными канцерогенами, способными легко проникать через биологические мембраны и вызывать повреждения клеточных структур.**

**Соединения хрома ядовиты и в медицине не применяются.**

## Закрепление.

1. Какие катионы 3 группы дают пирохимическую реакцию?
2. Назовите групповой реактив катионов 3 группы.
3. Чем третья группа катионов отличается от четвертой?
4. Почему при действии группового реактива можно потерять кальций?
5. Перечислите фармакопейные методы качественного анализа катиона кальция.
6. Перечислите фармакопейные методы качественного анализа катиона цинка.
7. Перечислите фармакопейные методы качественного анализа катиона алюминия.
8. Каков характер осадков катионов 4 группы при действии группового реактива?

## Вопросы для самоподготовки:

1. Частные реакции катиона кальция
2. Частные реакции катиона стронция
3. Частные реакции катиона бария
4. Частные реакции катиона хрома
5. Частные реакции катиона алюминия
6. Частные реакции катиона цинка
7. Действие группового реактива третьей и четвертой аналитических групп.

## **Литература:**

**Барковский Е.В. Аналитическая химия: Учеб. Пособ. - Мн.: Высш. шк., 2004.**

**Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика) В 2 кн. - М.: Высшая школа., 2010 г.**