**Хфма гр 5 опи -21**

**Тема: ВТОРАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ**

**Общая характеристика катионов второй группы**

Задание: Составить конспект

Лекция14

Ко второй аналитической группе относятся ионы Са2+, Sr2+ и Ва2+. Образующие их элементы расположены во II группе периодической системы Д. И. Менделеева, называются щелочноземельными и характеризуются химической активностью, растущей от кальция к барию.

Катионы второй аналитической группы бесцветны и водных растворов не окрашивают. Ионы Са2+, Sr2+ и Ва2+ (в отличие от катионов первой группы) образуют малорастворимые в воде карбонаты. Поэтому их осаждают действием карбоната аммония (NH4)2C03, который является групповым реагентом. Из солей кальция, стронция и бария нерастворимы, кроме того, сульфаты, фосфаты и оксалаты. Однако осаждать катионы второй группы в виде этих солей нецелесообразно, так как сульфаты их нерастворимы в сильных кислотах и с большим трудом снова переводятся в раствор, а присутствие в смеси ионов Р04- и С20|~ усложняет анализ. Ионы Са2+ широко распространены в природе, имеют большое агробиологическое значение, участвуют в формировании почвенного плодородия.

Почва обладает поглотительной способностью, под которой понимают свойство обменивать катионы, содержащиеся в твердой фазе, на эквивалентное количество ионов раствора. На поверхности почвенных мелкодисперсных частиц преобладает обменный Са2+, от количества которого в большой степени зависят структура, водно-воздушный режим и другие свойства почвы. Кислые (например, дерново-подзолистые) почвы содержат много обменного Н+, солонцы и солонцеватые почвы — обменного Na+. Улучшение плодородия этих почв достигается внесением соединений кальция. Например, в сильнокислые почвы вносят известняк СаС03, нейтрализующий кислоты, а в солонцеватые — гипс CaS04-2H20. Присутствие в почве небольших количеств этих солей безвредно для растений.

Лекция 15

Тема: Действие на катионы 2 группы группового реагента. Систематический ход анализа.

# Систематический ход анализа катионов I–II групп

При изучении реакций катионов II аналитической группы можно сделать ***следующие выводы:***

а) присутствие иона Ва2+мешает открытию иона Са2+;

б) присутствие иона Са2+не мешает открытию иона Ва2+;

в) ионы Ва2+можно удалить из раствора осаждением в видеBaCrO4.

Исходя из этого, ***систематический ход анализа катионов II группы***должен включать следующие операции, которые выполняются в строго определенной последовательности:

1. обнаружение иона Ва2+;
2. осаждение иона Ва2+(*если обнаружен*);
3. обнаружение иона Са2+.

Катионы II группы мешают обнаружению катионов I группы, поскольку ионы Са2+и Ва2+образуют осадки с некоторыми реагентами, применяемыми при анализе катионов I группы. Следовательно, при проведении систематического анализа смеси катионов I и II аналитических групп необходимо, в первую очередь, разделить катионы на группы действием группового реагента (NH4)2СО3.

Схема разделения ионов I и II аналитических групп и отделения ионов друг от друга внутри II группы при проведении систематического анализа смеси катионов I и II групп представлена на рис. 3.

|  |
| --- |
| *Раствор*:NH4+Na+К+Mg2+Са2+Ва2+ |
| https://studfile.net/html/2706/487/html_LU6YI97Ord.3zNZ/img-XLI3ON.png**+ (NH4)2СО3** |



|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *Раствор*(*I группа*):NH4+Na+К+Mg2+ |  | *Осадок*(*II группа*)*:*ВаСО3↓СаСО3↓ |
|  |  |  | https://studfile.net/html/2706/487/html_LU6YI97Ord.3zNZ/img-9aa8J1.png**+СН3СООН** |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  | *Раствор*(*II группа*)*:*Са2+Ва2+ |
|  |  |  | https://studfile.net/html/2706/487/html_LU6YI97Ord.3zNZ/img-P3aUzy.png**+K2Cr2O7** |



|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  | *Раствор:*Са2+ | *Осадок:*BaCrO4↓ |

Рис. 3. Схема разделения катионов I и II групп и разделения ионов внутри II группы

## «Катионы III аналитической группы»

**Общая характеристика**

В III аналитическую группу входит большое количество катионов, образованных различными элементами:

**а)**s2- (Ве2+) иp1-элементами;

**б)**3d-, 4d- и 5d-элементами;

**в)**f-элементами.

Однако все они имеют общее свойство, отличающее их от катионов I и II групп. Это способность осаждаться в виде сульфидов или гидроксидов при действии ***группового реагента – (NH4)2S в присутствииаммиачного буфера.***Сульфиды катионов III группы, не растворимые в воде, растворяются в разбавленных минеральных кислотах, поэтому они не осаждаются сероводородом из кислых растворов.

Катионы III группы, в отличие от катионов II группы, образуют нерастворимые гидроксиды и растворимые в воде сульфаты. Одним из характерных свойств катионов III группы является их способность образовывать ***комплексные соединения***. Многие из них вступают в реакции***окисления-восстановления.***

Большинство соединений катионов III группы ***окрашено.***Так, солиCr3+имеют сине-зелёную окраску, солиFe3+– жёлтую. Хром и марганец в высших степенях окисления образуют окрашенные анионы:CrO42–– жёлтого цвета,Cr2O72–– оранжевого,MnO4–– малиново-фиолетового. Окрашены также некоторые гидроксиды и все сульфиды, за исключениемZnS.

В химической технологии наиболее часто используются следующие катионы IIIгруппы:Fe2+,Fe3+,Zn2+,Al3+,Cr3+,Mn2+

**Опыт 7. Характерные реакции на ион Al3+**

***Описание 1. Реакция с ализарином.***

В пробирку к 2-3 каплям кислого раствора, содержащего ионы алюминия, добавляют 2-3 капли раствора ализарина (1,2-диоксиантрахинон), твердый ацетат натрия до слабокислой среды и нагревают. Образуется малорастворимое комплексное соединение, ярко-красный хлопьевидный осадок, называемое «алюминиевыми лаками». Реакция протекает по схеме



Комплексы устойчивы в уксуснокислой среде. ***Ализарин***– специфический реактив, позволяющий определятьAl3+в присутствии других катионов. Реакция высокочувствительна – предел обнаружения 0,5 мкг. Мешают катионыZn2+,Mn2+,Cr3+,Fe3+. Для их маскировки используютK4[Fe(CN)6], с которым мешающие ионы образуют нерастворимые в воде гексацианоферраты (II). Реакция выполняется в двух вариантах – как пробирочная и как капельная.

***Описание 2. Реакция с аммиаком.***

К 3-4 каплям раствора, содержащего ионы алюминия, осторожно по каплям добавляют гидроксида аммония до образования белого студенистого осадка гидроксида алюминия.

**Al3+ + 3OH– → Al(OH)3↓.**

Наиболее полное осаждение гидроксида происходит при рН≈5–6.

***Описание 3. Реакция со щелочами.***

Гидроксид натрия (калия) образуют с ионами Al3+ белый осадок гидроксида алюминия Al(OH)3. Наиболее полное осаждение наблюдается в интервале рН 4–7,8. При дальнейшем прибавлении щёлочи амфотерный гидроксид алюминия растворяется с образованием гидроксоалюминатов. Если снова понизить рН среды до значения ≈5, то гидроксоалюминаты разрушаются и снова выпадает осадок Al(OH)3. (Если добавить твердый хлорид аммония и нагреть, вновь образуется осадок гидроксида алюминия). Написать реакции.

**Опыт 8. Характерные реакции на ион Cr3+**

***Описание 1. Реакция с пероксидом водорода.***

К 2-3 каплям раствора, содержащего ионы хрома (3), добавляют по каплям 2М гидроксида натрия до образования осадка гидроксида хрома и далее до его растворения и образования гидроксокомплексов. Затем добавляют 1 каплю 30%-ного или 6-8 капель 3%-ного раствора пероксид водорода и нагревают. Образуется жёлтый раствор хромата

**2Cr(OH)3 + 3H2O2 + 4OH– → 2CrO42– +8H2O.**

При действии H2O2на растворы хроматов образуются различные пероксокомплексы хрома, окраска которых зависит от рН среды. В кислой среде – образуются комплексные соединения голубого, а в нейтральной – фиолетового цвета. В водных растворах пероксидные комплексы хрома неустойчивы, но устойчивы в органических растворителях.

***Описание 2. Реакция с дифенилкарбазидом.***

Дифенилкарбазид (I) взаимодействует с ионамиCr(VI) в сильнокислой среде, при этом появляетсяфиолетовое окрашивание. Предполагается следующий механизм реакции. Сначала ионыCr(VI) окисляют дифенилкарбазид до бесцветного дифенилкарбазона (II), восстанавливаясь при этом доCr3+:



Ионы Cr3+образуют с дифенилкарбазоном (II)красно-фиолето-выевнутрикомплексные соединения.

**Опыт 9. Характерные реакции на ион Fe3+**

***Описание 1. Реакция с гексацианоферратом (II) калия.***

Это наиболее характерная и чувствительная реакция на ионы Fe3+. К 1-2 каплям раствора, содержащего ионы железа(3) и имеющего рН 1-3, добавляют 1-2 капли реагента. В результате которой образуется тёмно-синий осадок «берлинской лазури

**4Fe3+ + 3[Fe(CN)6]4– → Fe4[Fe(CN)6]3↓.**

Реакцию обязательно проводят в кислой среде, т. к. образующиеся комплексы легко разрушаются в щелочной среде с выделением гидроксида железа. Последующее подкисление смеси возвращает окраску.

***Описание 2. Реакция с роданидом аммония (тиоцианатом).***

К 1-2 каплям раствора, содержащего ионы железа (3), добавляют каплю раствора NH4SCN. ИоныFe3+образуют окрашенное в кроваво-красный цвет соединение, состав которого определяется концентрацией роданид-ионов:

**Fe3+ + nCNS– → Fe(CNS)n.**

С увеличением концентрации роданид-ионов окраска усиливается, поэтому реакцию необходимо проводить с избытком *роданида*. Для предотвращения выпадения бурого осадка гидроксида железа следует вести обнаружение в кислой среде.

***Описание 3 Реакция с гидроксидом натрия.***

К 1-2 каплям раствора, содержащего ионы железа(3), добавляют 1каплю щелочи. В результате реакции образуется осадок кирпично-красного цвета. В отличие от гидроксида алюминия, гидроксида хрома(3) и гидроксида цинка не растворяется в избытке щелочи.

**FeCl3+ 3NaOH →**

**Опыт 10. Характерные реакции на ион Fe2+**

***Описание 1. Реакция с гексацианоферратом (III) калия.***

Это наиболее характерная и чувствительная реакция на ионы Fe2+. К 1-2 каплям слабокислого раствора, содержащего ионы железа (2), добавляют 1-2 капли раствора реагента. В результате которой образуется интенсивно-синий осадок «турнбулевой синью»:

**3Fe2+ +2[Fe(CN)6]3– → Fe3[Fe(CN)6]2↓.**

Осадок не растворяется в кислотах, но разлагается в щелочной среде с образованием гидроксидов железа. Реакция очень чувствительна: предел обнаружения составляет 0,05 мкг.

***Описание 2. Реакция с диметилглиоксимом***

К 2-3 каплям раствора, содержащего ионы железа (2), добавляют каплю 20%-ного раствора винной кислоты, 1 каплю диметилглиоксима (H2D) и по каплям раствор аммиака до щелочной реакции. Образуется устойчивое комплексное соединение красного цвета:

**Fe2+ + 2H2D + 3NH3 + H2O → Fe[(HD)2(H2O)(NH3)] + 2NH4+.**

Комплексные соединения Fe2+ с H2D хорошо растворимы в воде. Мешают катионы Ni2+, образующие нерастворимые в воде диметилглиоксиматы никеля. Мешающее влияние ионов Fe3+, образующих в аммиачной среде окрашенный гидроксид,устраняют добавлением лимонной, щавелевой или винной кислоты.

**Опыт 11. Характерные реакции на ион Mn2+**

***Описание 1. Реакция со щавелевой кислотой.***

Щавелевая кислота образует с MnO(OH)2 комплексное соединение состава H[Mn(C2O4)2], окрашенное в малиново-розовый цвет:

**2MnO(OH)2 + 5H2C2O4 → 2H[Mn(C2O4)2] + 2СО2↑ + 6H2O.**

Мешают катионы Fe2+ и Fe3+. Для их маскировки используют NaF.

***Описание 2. Реакции окисления катионов Mn2+ до перманганат-ионов.***

Катионы Mn2+под действием различных окислителей окисляются до перманганат-ионов, окрашенных в малиново-фиолетовый цвет. В качестве окислителей используют висмутат натрияNaBiO3, диоксид свинцаPbO2, персульфат аммония (NH4)2S2O8и др. Окисление висмутатом натрия протекает по схеме:

**2Mn2+ + 5NaBiO3 + 14H+ → 2MnO4– + 5Bi3+ + 5Na+ + 7H2O.**

К 5-6 каплям раствора персульфата аммония прибавляют каплю 2М серной кислоты, 1-2 капли фосфорной кислоты(кон.), 1-2 капли раствора нитрата серебра и нагревают. В нагретую окислительную смесь вносят при помощи стеклянной палочки минимальное количество раствора, содержащего ионы марганца(2) и не содержащего хлорид-ионов, перемешивают и наблюдают красно-фиолетовую окраску раствора.

***Описание 3. Реакция с ПАН (1-(2-пиридилазо)-2-нафтол).***

К 2-3 каплям раствора, содержащего ионы марганца (2). Добавляют 5-7 капель воды, 4-5 капель 0,1%-ного раствора ПАН (структура I), который образует с ионамиMn2+при рН=7‑10 малорастворимые в воде комплексные соединения красно-фиолетового цвета с предполагаемой структуройII:



**Опыт 12. Характерные реакции на ион Zn2+**

***Описание 1. Реакция с дитизоном.***

К 1-2 каплям исследуемого раствора прибавляют 1-2 капли 20%-ного раствора Na2S2O3, 1-2 капли 10%-ного раствораKCNи доводят рН раствора до 4-5 20%-ным раствором уксусной кислоты. Экстрагируют 0,02%-ным раствором дитизона (дифенилтиокарбазон) вCCl4. Образует с ионамиZn2+внутрикомплексные соединения, хорошо растворимые в органических растворителях (CCl4,CHCl3):

**H2Dz + Zn2+ + → Zn(HDz)2 + 2H+.**

Эти соединения в щелочной среде окрашены в красный цвет, причём слой органического растворителя имеет более интенсивную окраску, чем водный.

Мешающие ионы, способные к образованию дитизонатных комплексов (Cd2+,Pb2+,Cu2+), маскируют тиосульфатом, цианидом или осаждают в виде сульфидов.

***Описание 2. Реакция с аммиаком.***

При постепенном добавлении гидроксида аммония к раствору, содержащему ионы Zn2+, выпадает белый осадок гидроксида цинка, который растворяется в избытке аммиака с образованием комплексов:

**Zn(OH)2 + 6NH3 → [Zn(NH3)6](OH)2.**

**Теоретические основы осаждения сульфидов**

Катионы многих элементов (кроме s1- иs2-элементов) образуют малорастворимые сульфиды. Сульфиды могут быть получены при действии на соли металлов сероводорода или сульфидов аммония и щелочных металлов. Растворимость сульфидов закономерно уменьшается по группам сверху вниз (дляp-элементов) и периодам слева направо (дляd-элементов).

Осаждение сульфидов ***сероводородом***включает ряд стадий, каждая из которых характеризуется своей константой равновесия:

**H2S(г) ↔ H2S(ж);**

**H2S ↔ HS– + H+;**

**HS– ↔ S2– + H+;**

**M2+ + S2– ↔ MS(т).**

Суммарная константа равновесия (после ряда преобразований):



Отсюда следует, что осаждение сульфидов типа MSсероводородом определяется значением ПР, которое должно быть меньше 10–21.

Осаждение сульфидов под действием ***сульфида натрия*** или ***сульфида аммония*** осложняется конкурирующими реакциями гидролиза:

**S2– + H2O ↔ HS– +OH– (*если осадитель –*Na2S);**

**NH4+ + S2– + H2O ↔ NH4OH + HS–  (*если осадитель –*(NH4)2S).**

Расчеты показывают, что в этом случае могут осаждаться только те сульфиды типа MS, которые имеют ПР<10–8.

На полноту и возможность осаждения сульфидов большое влияние оказывает***рН среды***. Сульфид-ионы в растворе могут существовать в различных формах: S2–, HS–, H2S, причем концентрация каждой формы зависит от значения рН. В кислой среде преобладают протонированные формы HS– и H2S, а в щелочной – ионы S2–. В реакции осаждения принимают участие ***только ионы S2–,*** доля которых в кислой среде уменьшается. Так, при подкислении раствора H2S 0,3 М раствором HCl концентрация сульфид-ионов резко понижается (примерно в 12·106 раз).

Расчёты показывают, что в сильных кислотах растворимы сульфиды с ПР >> 10–20, а в избытке сильных кислот – с ПР >> 10–24.

***Групповым реагентом***для катионов**III**аналитической группы является***сульфид аммония (NH4)2S***.Эта соль образована слабой кислотой и слабым основанием и в водной среде имеет слабощелочную среду. Поэтому состав осадков, которые образуют катионыIIIаналитической группы, может быть различным в зависимости от того, сульфиды или гидроксиды соответствующих катионов менее растворимы. Так, катионыAl3+иCr3+осаждаются в виде гидроксидов металлов. КатионыMn2+,Fe2+,Co2+,Ni2+,Fe3+,Zn2+образуют сульфиды. Осадки растворимы в кислотах (2 н.HNO3).