



Физико-химический анализ

3 аналитическая группа КАТИОНОВ

Кислотно-основная классификация катионов по группам

	Катионы	Групповой реагент
I	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Отсутствует
II	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}(\text{I}), \text{Pb}^{2+}$	Раствор HCl (2 М)
III	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	Раствор H_2SO_4 (1 М)
IV	$\text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Cr}^{3+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}$	Раствор NaOH или KOH (2М), иногда в присутствии H_2O_2
V	$\text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Bi}^{3+}$	Раствор NaOH (2М) или раствор NH_3 (25%-й)
VI	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Hg}^{2+}(\text{II}), \text{Ni}^{2+}$	Раствор NH_3 (25%-й)

Аналитические реакции катионов третьей группы по кислотно-основной классификации: Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+}

Общая характеристика группы.

К третьей группе катионов относятся ионы двухвалентных металлов Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} . Эти катионы бесцветны.

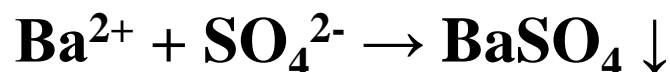
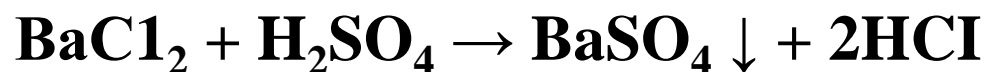
Галогениды, нитраты и ацетаты этих катионов хорошо растворимы в воде. Гидроксиды катионов этой группы являются сильными электролитами и растворимость их уменьшается в последовательности $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Сульфаты бария, стронция и кальция плохо растворимы в воде, поэтому групповым реагентом является серная кислота H_2SO_4 .

Наименее растворим сульфат бария, а наиболее - сульфат кальция. Вследствие этого при добавлении серной кислоты к смеси катионов третьей группы осадок BaSO_4 выделяется моментально, даже из разбавленных растворов, осадок SrSO_4 спустя некоторое время, а CaSO_4 только из концентрированных растворов солей кальция. Осаждение CaSO_4 всегда бывает неполным.

Реакции катиона бария Ba²⁺

1. Разбавленная серная кислота H₂SO₄ и растворимые сульфаты выделяют даже из очень разбавленных растворов осадок сульфата бария:

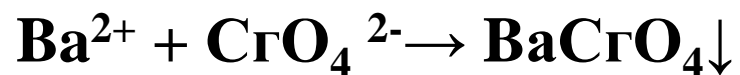
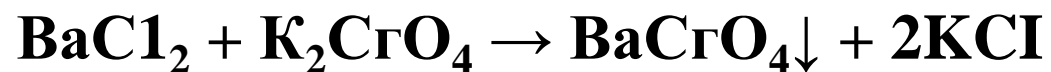


Осадок не растворяется в кислотах и гидроксидах щелочных металлов. За исключением концентрированной серной, в которой он заметно растворяется с образованием гидросульфата бария:



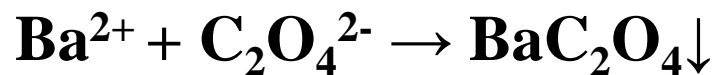
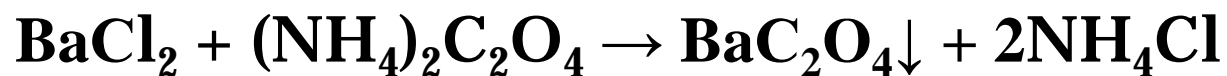
Реакция является **фармакопейной**. При нагревании с раствором карбонатов (сода) сульфат бария превращается в малорастворимый в воде карбонат, который затем растворяют в кислотах.

2. Хромат калия K_2CrO_4 или натрия осаждают из нейтральных или уксуснокислых растворов бариевой соли хромат бария желтого цвета:



Осадок растворяется в минеральных кислотах, но нерастворим в уксусной кислоте.

3. Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ дает белый осадок оксалата бария.



Осадок растворим в соляной и азотной кислотах, а при нагревании в уксусной.

4. Реакция окрашивания пламени.

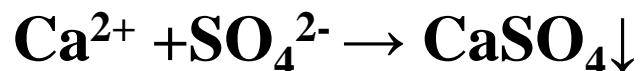
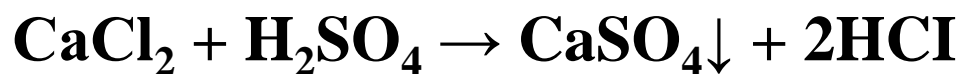
Летучие соли бария окрашивают бесцветное газовое пламя в *желто-зеленый цвет*.

Реакция является **фармакопейной**.



Реакции катиона кальция Ca^{2+}

1. Разбавленная серная кислота H_2SO_4 образует с ионом кальция белый осадок сульфата кальция

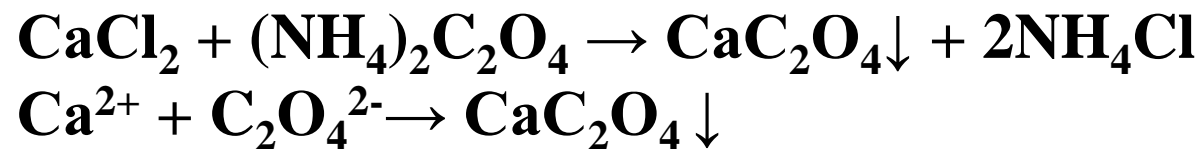


Малорастворимый в воде осадок, который при медленной кристаллизации выделяется в форме игольчатых кристаллов гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Вследствие достаточно высокой растворимости сульфата кальция (2 г/л) осаждение возможно только из достаточно концентрированных растворов солей кальция. Более полное осаждение сульфата происходит при добавлении к раствору этилового спирта.

Осадок не растворим в кислотах и щелочах, но растворяется в насыщенном водном растворе сульфата аммония.

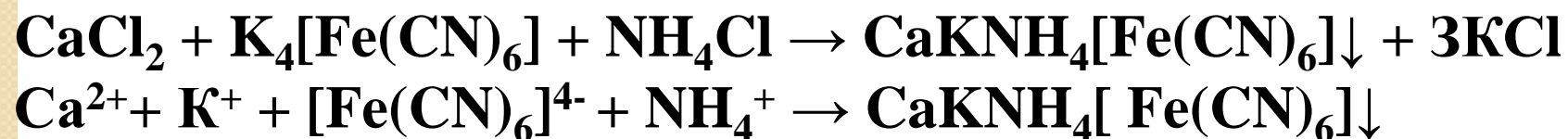
2. Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ дает на холоду в нейтральных, уксуснокислых или слабощелочных растворах белый мелкокристаллический осадок оксалата кальция:



Осадок нерастворим в уксусной кислоте, но легко растворим в минеральных кислотах. Реакцию с оксалатом аммония нельзя проводить в присутствии солей бария, так как ион Ba^{2+} образует с оксалатом аммония белый осадок

Эта реакция наиболее важная качественная реакция на ион Ca^{2+} и является **фармакопейной**.

3. Гексацианоферрат (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ с солями кальция образует в слабощелочной среде белый кристаллический осадок, нерастворимый в уксусной кислоте:



Реакция возможно в аммиачно-буферной смеси (pH = 9)

В присутствии значительных количеств иона Ba^{2+} не рекомендуется применять эту реакцию для открытия ионов Ca^{2+} , так как ион Ba^{2+} при достаточном количестве может дать осадок с $K_4[Fe(CN)_6]$.

4. Реакция окрашивания пламени.

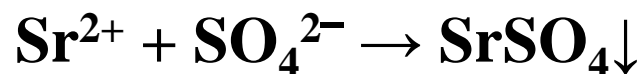
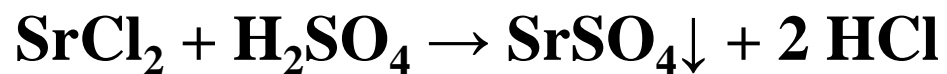
Летучие соли кальция окрашивают бесцветное газовое пламя в *кирпично-красный цвет*.

Реакция является **фармакопейной**.



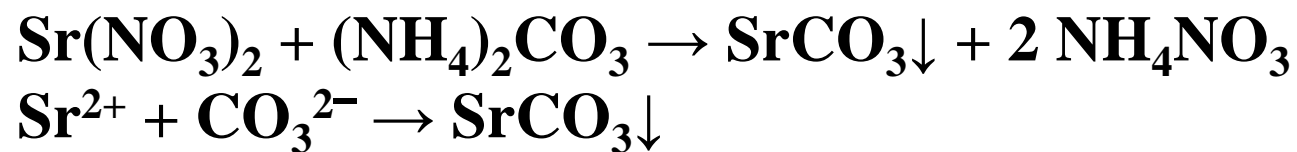
Реакции катиона стронция Sr^{2+}

1. Разбавленная серная кислота H_2SO_4 образует с солями стронция белый аморфный осадок:

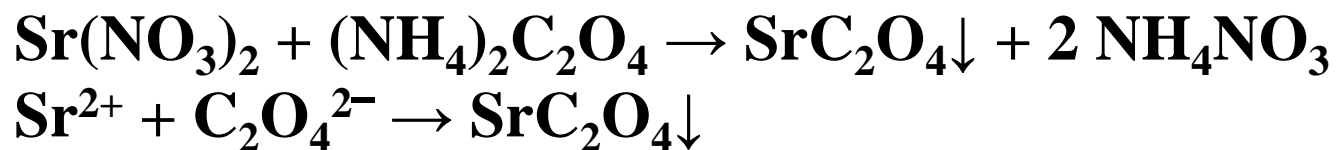


Осадок образуется постепенно.

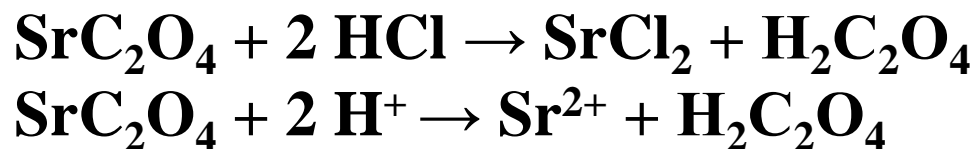
2. Карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при взаимодействии с растворами солей стронция осаждает карбонат стронция в виде белого осадка, растворимого в уксусной, соляной и азотной кислотах:



3. Аммония оксалат $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ с ионами стронция образует белый мелкокристаллический осадок стронция оксалата.



Осадок не растворяется в уксусной кислоте, но растворяется в минеральных кислотах (**HCl, HNO₃**):



4. Реакция окрашивания пламени.

Летучие соли кальция окрашивают бесцветное газовое пламя в *карминово-красный цвет*.

Реакция является **фармакопейной**.

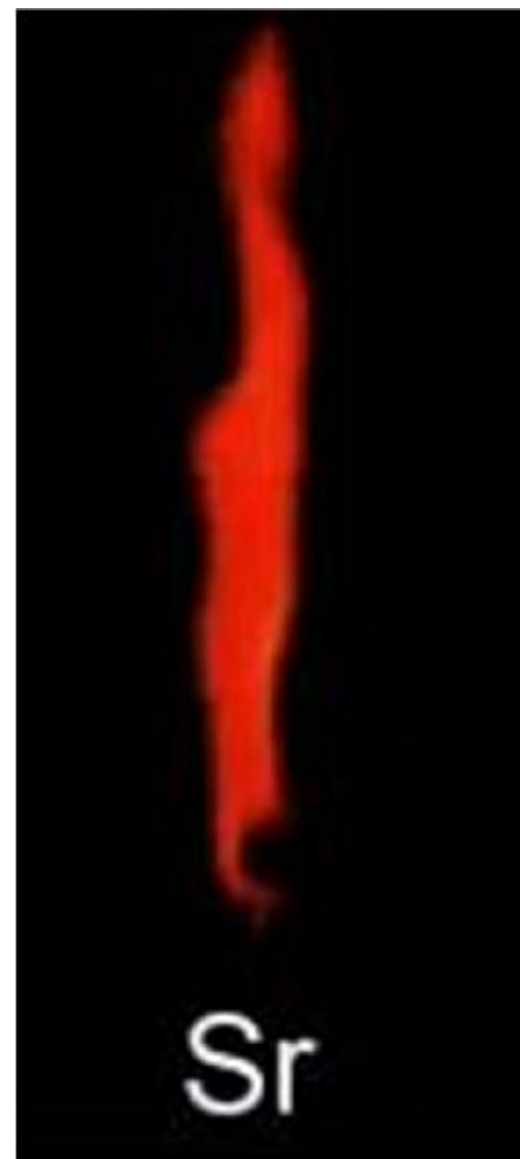


Схема анализа смеси катионов III аналитической группы

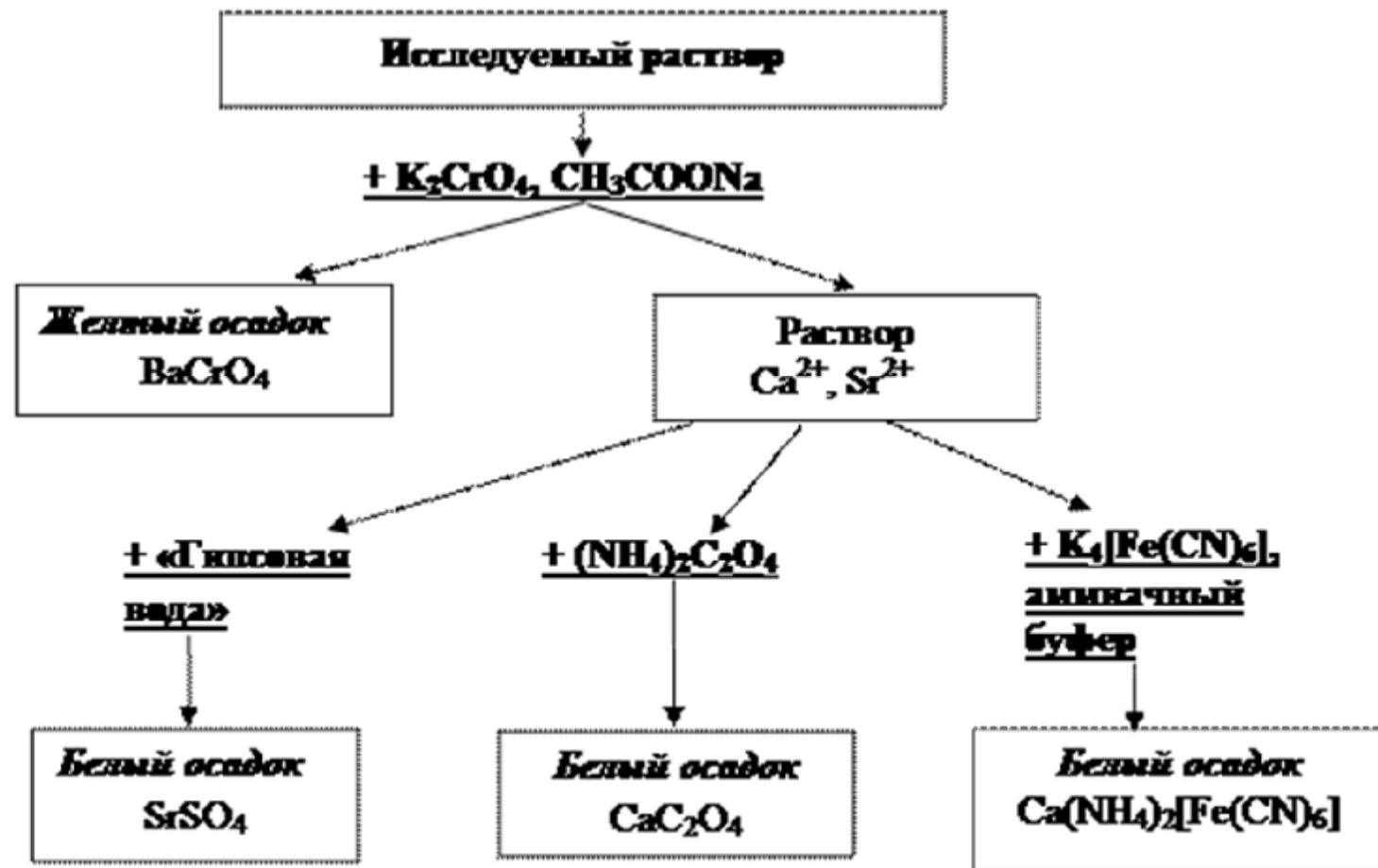


Рис.3. Схема анализа катионов III аналитической группы

Применение и нахождение в природе катионов третьей аналитической группы:

Соединения кальция и бария входят в состав многих фармацевтических препаратов. Сульфат кальция (гипс) применяют при наложении повязок и изготовлении зубных порошков. Хлорид и глюконат кальция используют для лечения при аллергических заболеваниях. Сульфат бария применяется при рентгеноскопических исследованиях желудка и кишечника как контрастное средство ($BaSO_4$ не пропускает рентгеновские лучи) Соли бария и кальция широко распространены в природе. Природная вода содержит в растворе соли кальция, чем обусловлена ее жесткость. Кальций является одним из основных структурных компонентов костей человека и животных. Он необходим для осуществления процесса передачи нервных импульсов, для сокращения скелетных и гладких мышц, кальций участвует в процессе свертывания крови.

