

# Физико-химический анализ

## 6 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 $\text{HCl}$ (2 М)
III	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$	Раствор $\text{H}_2\text{SO}_4$ (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 $\text{NaOH}$ или $\text{KOH}$ (2М), иногда в присутствии $\text{H}_2\text{O}_2$
V	$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Sb}^{5+}$ , $\text{Bi}^{3+}$	Раствор $\text{NaOH}$ (2М) или раствор $\text{NH}_3$ (25%-й)
VI	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}(\text{II})$ , $\text{Ni}^{2+}$	Раствор $\text{NH}_3$ (25%-й)

# Аналитические реакции катионов шестой группы по кислотно-основной классификации: $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$

## Общая характеристика группы.

Хлориды, сульфаты и нитраты этих катионов хорошо растворимы в воде. Растворы солей меди (II) окрашены в голубой цвет, кобальта (II) — в розовый, а никеля (II) — в зеленый.

Гидроксиды катионов этой группы являются труднорастворимыми слабыми электролитами, гидроксиды  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  неустойчивы и разлагаются на соответствующий оксид и воду,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  при нагревании, а  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  при обычной температуре.

Соли катионов шестой аналитической группы подвергаются гидролизу в водных растворах.

Для катионов этой группы характерны реакции комплексообразования. Растворы аммиака осаждают Cu, Hg, Co, Ni, Cd в виде гидроксидов. При избытке аммиака они растворяются, образуют комплексные соединения:  
 $[Cu (NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[Hg (NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[Co (NH_3)_6]^{2+}$ ,  $[Ni (NH_3)_6]^{2+}$

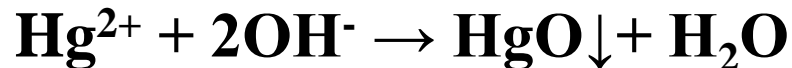
Медь, ртуть и кобальт имеют переменную степень окисления, поэтому для них характерны окислительно-восстановительные реакции. Некоторые из этих реакций используются для открытия отдельных ионов. Например, ион  $Hg^{2+}$  открывают восстановлением его до Hg(I) и затем до свободной ртути действием  $SnCl_2$ .

Групповым реагентом является раствор  $\text{NH}_3$  (25%-й)



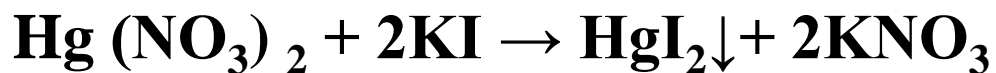
## Реакции катиона ртути (II) $\text{Hg}^{2+}$

1. Гидроксиды щелочных металлов NaOH и KOH осаждают из растворов солей ртути (II) желтый осадок оксида ртути:

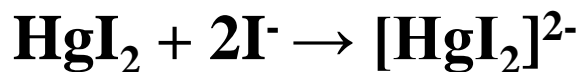


Осадок легко растворим в кислотах. Реакция является фармакопейной.

**2. Иодид калия KI с солями ртути (II) дает красный осадок иодида ртути (II):**

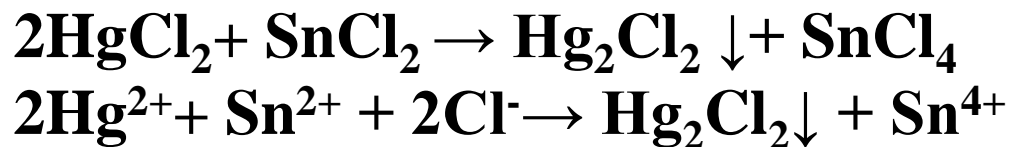


Осадок растворяется в избытке реактива с образованием бесцветной комплексной соли:

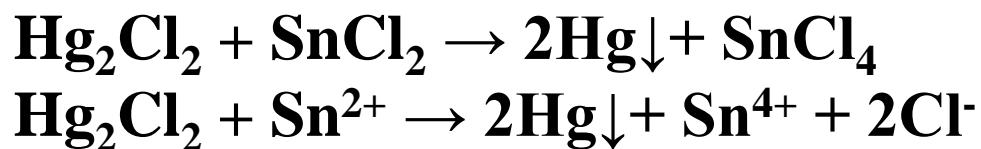


Реакция часто используется для обнаружения ионов  $\text{Hg}^{2+}$ , хотя ионы  $\text{Cu}^{2+}$  мешают определению. Реакция является фармакопейной.

**3. Хлорид олова (II)  $\text{SnCl}_2$  восстанавливает соли ртути (II) до нерастворимого хлорида ртути (I) белого цвета:**



Если реактив брать в избытке, то происходит дальнейшее восстановление ртути до металлической:



Этой реакцией пользуются для обнаружения иона ртути (II).



#### 4. Реакция с сульфид - ионом.

Реакция является фармакопейной.

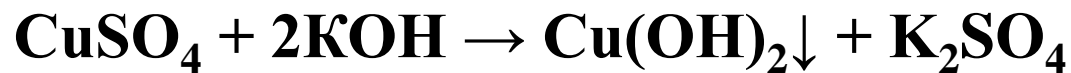
Катионы  $\text{Hg}^{2+}$  осаждаются из водных растворов сульфид – ионом в виде черно- коричневого осадка. Реакция протекает в несколько стадий. Вначале образуется белый осадок, постепенно изменяющий окраску через желто-красную и бурую на черно- коричневую при избытке сульфид – ионов.



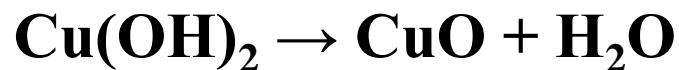
Сульфид ртути (II) не растворяется в разбавленной азотной кислоте, но растворим в царской водке

## Реакции катиона меди (II) $\text{Cu}^{2+}$

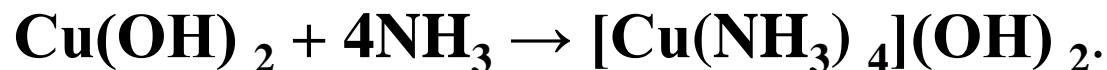
1. Гидроксиды щелочных металлов NaOH и KOH из растворов солей меди (II) выделяют на холоду голубой осадок гидроксида меди (II):



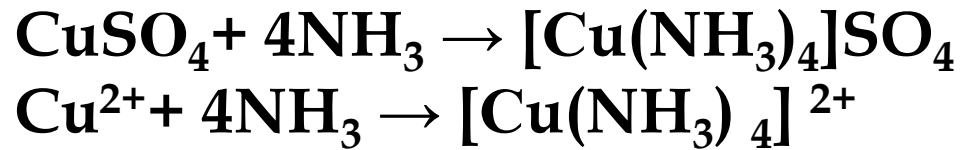
При кипячении смеси раствора с осадком гидроксид меди (II) разлагается, теряя воду:



Осадок растворим в концентрированном растворе аммиака:



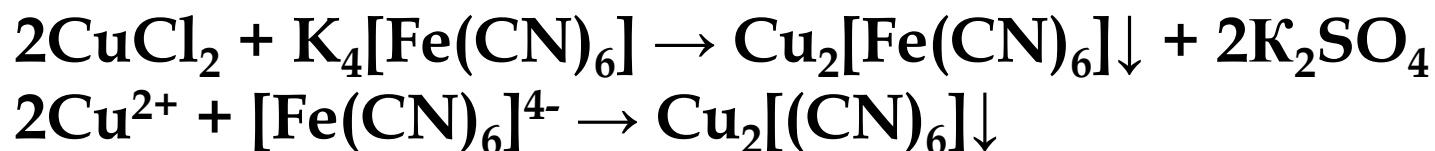
**2. Водный раствор аммиака, взятый в избытке, образует с солями меди (II) комплексное соединение меди (II) ярко - синего цвета:**



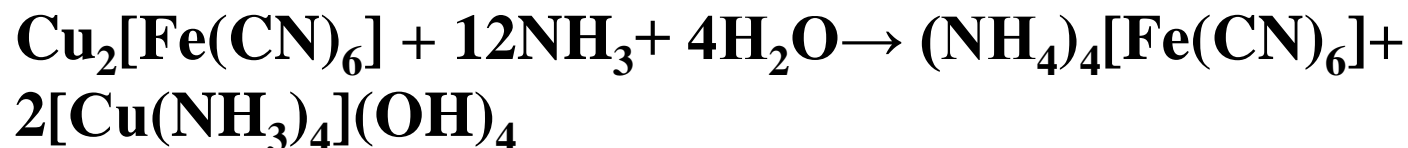
Реакция является наиболее характерной для иона  $\text{Cu}^{2+}$  и чаще всего применяется для его обнаружения. Проведению реакции мешают ионы  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ .

Реакция фармакопейная.

**3. Гексацианоферрат (II) калия.**  $K_4Fe(CN)_6$  осаждает из нейтральных или слабокислых растворов солей меди(II) красно – бурый осадок



осадок не растворяется в разбавленных кислотах, но растворяется в 25% растворе аммиака.

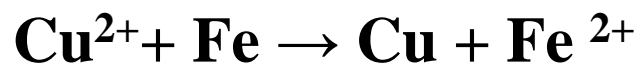
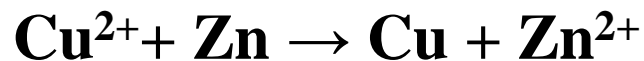


**4. Иодид калия или натрия окисляется солями меди (II) до свободного иода:**



## **5. Восстановления меди (II) до металлической меди.**

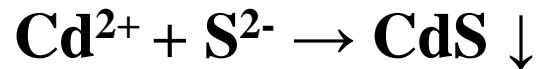
Реакция фармакопейная. Металлы, расположенные в ряду напряжений металлов левее меди, восстанавливают катион  $\text{Cu}^{2+}$  до металлической меди. Чаще для этой цели используют металлический алюминий, цинк, железо.



# Реакции катиона кадмия $\text{Cd}^{2+}$

## 1. Реакция с сульфидом натрия.

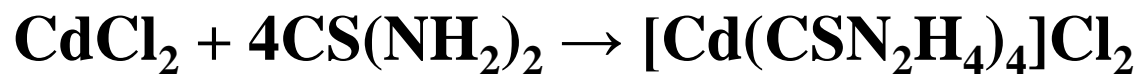
Сульфид натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  в уксуснокислой среде с катионом  $\text{Cd}^{2+}$  дает желтый осадок сульфида кадмия:



Методика: К 3-4 каплям раствора соли кадмия прибавляют 3-4 капли 2моль/л раствора уксусной кислоты и 2 капли раствора сульфида натрия. Наблюдают выделение осадка желтого цвета.

## 2. Реакция с тиомочевинной.

Тиомочевина  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  образует с солями кадмия легко растворимую комплексную соль:

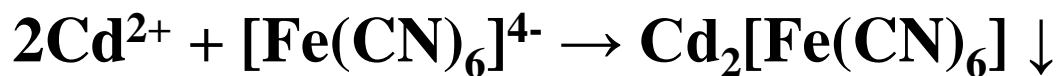


Методика: В пробирку наливают 3-4 капли раствора соли кадмия, добавляют 3-4 кристаллика тиомочевинны, перемешивают стеклянной палочкой, дают постоять 2-3 мин. и добавляют 5-6 капель раствора сульфида натрия. В присутствии катиона  $\text{Cd}^{2+}$  выпадает желто-оранжевый осадок. **Эта реакция позволяет открывать ионы кадмия в присутствии ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , которые дают прочный тиомочевинный комплекс.**



### **3. Реакция с гексацианоферратом (II) калия.**

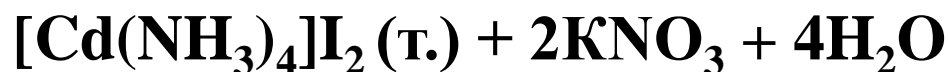
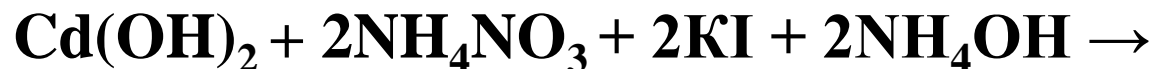
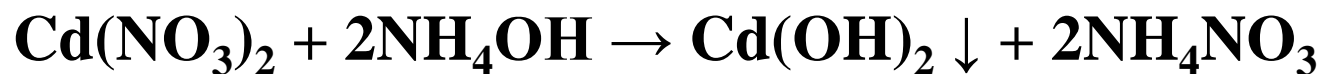
$K_4[Fe(CN)_6]$  с катионами  $Cd^{2+}$  образуют белый осадок, проведению реакции мешают катионы тяжелых металлов:



Методика: К 2-3 каплям раствора соли кадмия прибавляют 2 капли раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$ , образуется осадок белого цвета.

#### 4. Реакция с иодидом калия.

KI в присутствии раствора гидроксида аммония образует белый осадок  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{I}_2$ :



Методика: К 2-3 каплям раствора соли кадмия прибавляют по каплям раствор гидроксида аммония до полного растворения образовавшегося вначале осадка, затем добавляют 3-4 капли 30-40% раствора иодида калия. Выпадает белый осадок иодида тетрааммин кадмия (II).

# Реакции катиона кобальта $\text{Co}^{2+}$

## 1. Реакция с тиоцианатом аммония (калия).

Тиоцианат аммония (калия)  $\text{NH}_4\text{SCN}$  образует с катионами кобальта (II) комплексную соль, сине-голубой окраски, ион  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$  неустойчив и легко распадается в водной среде:

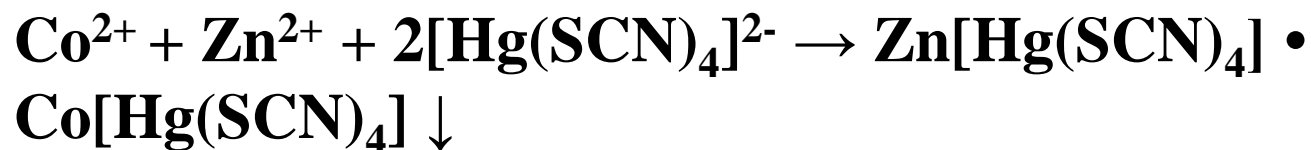


Методика: В пробирку наливают 2-3 капли раствора соли кобальта (II), добавляют 6-10 капель насыщенного раствора соли тиоцианата аммония, 5-6 капель смеси эфира с амиловым спиртом, взбалтывают. Окрашивание верхнего слоя в ярко синий цвет – признак присутствия катиона  $\text{Co}^{2+}$ .

Проведению реакции мешают катионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ .

## 2. Реакция с тетрацианоанатогидраргират (II) аммония.

$(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  с катионом  $\text{Co}^{2+}$  образует синий осадок комплексной соли  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ . Выпадение осадка ускоряется в присутствии катиона цинка:



Наличие катиона  $\text{Cu}^{2+}$  мешает проведению реакции, так как катион  $\text{Cu}^{2+}$  в присутствии катиона  $\text{Zn}^{2+}$  дает оливково-зеленый осадок, кроме того, другие катионы ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) отрицательно влияют на ход реакции.

Методика: К 2-3 каплям раствора  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  прибавляют 2 капли 2 моль/л раствора серной кислоты, 2 капли раствора сульфата цинка и 2 капли раствора соли кобальта. Перемешивают стеклянной палочкой, при наличии катиона  $\text{Co}^{2+}$  выпадает осадок сине-голубого цвета.

### 3. Реакция с нитритом калия.

Катионы кобальта (II) в уксуснокислой среде образуют с нитритом калия желтый кристаллический осадок комплексной соли:

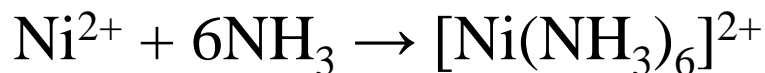


Методика: К 2-3 каплям соли кобальта прибавляют несколько капель 2 моль/л раствора уксусной кислоты до кислой реакции и 1-2 капли раствора нитрита калия. Образуется желтый кристаллический осадок. Нитрит калия следует брать в избытке. В разбавленных растворах осадок появляется при нагревании и стоянии.

# Реакции катиона никеля Ni<sup>2+</sup>

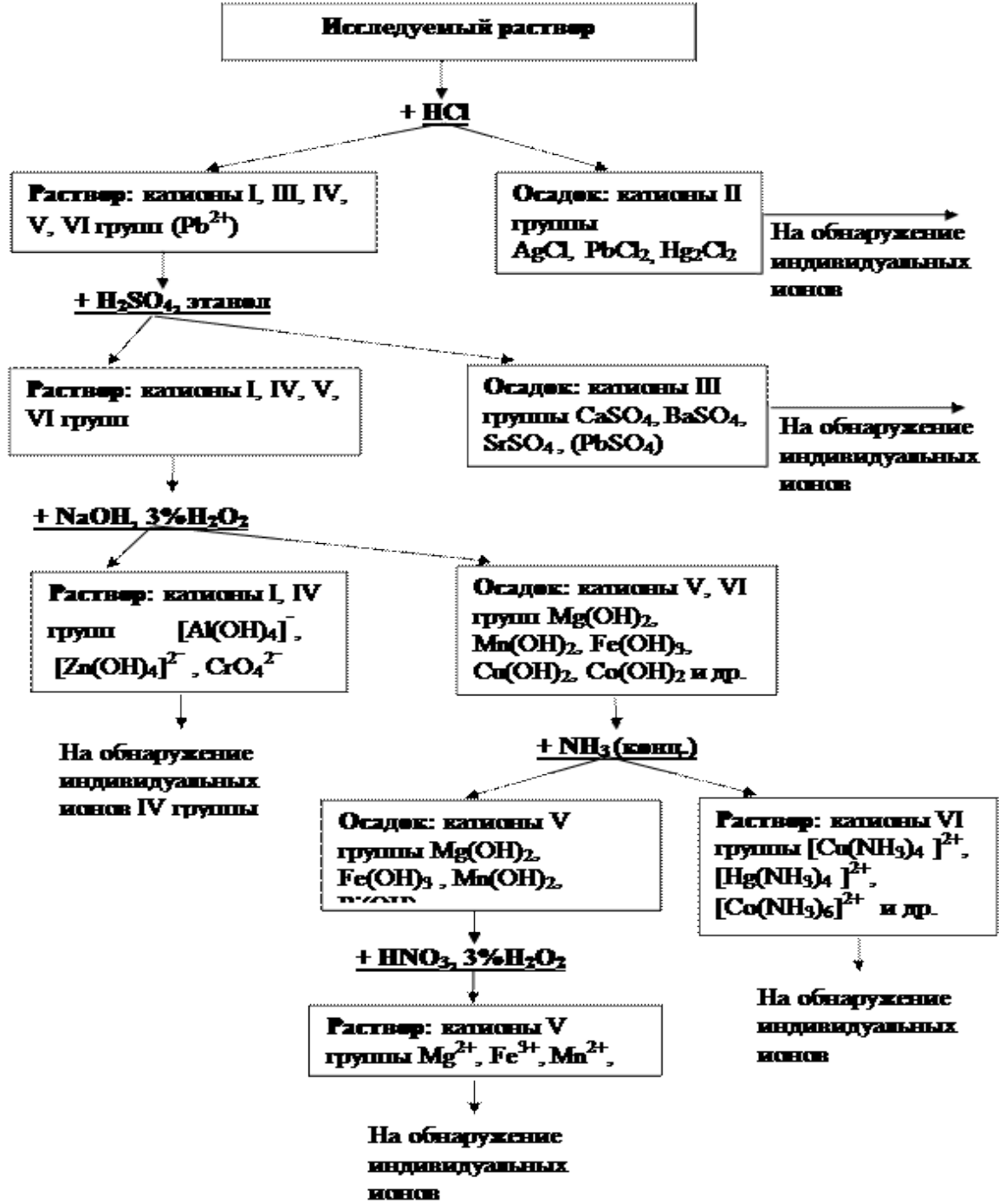
## 1. Реакция с диметилглиоксимом.

Диметилглиоксим (реактив Чугаева) в аммиачной среде образует с катионами никеля (II) осадок внутрикомплексной соли ало-красного цвета:



Методика: В пробирку вносят 4 капли соли никеля, 3-4 капли раствора аммиака до растворения осадка Ni(OH)<sub>2</sub> и несколько капель раствора диметилглиоксима. Если присутствует катион никеля, то раствор окрашивается в интенсивно розовый цвет, а затем образуется красный осадок. При наличии Fe<sup>2+</sup> его предварительно окисляют перекисью водорода до Fe<sup>3+</sup>. Ионы Cu<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> должны быть удалены из раствора, так как они образуют с диметилдиоксином окрашенные соединения.

**Схема  
анализа смеси  
катионов  
I-VI  
аналитической  
группы**



## *Применение катионов меди:*

Медь принадлежит к числу микроэлементов, очень малые количества которых необходимы для нормальной жизнедеятельности живых организмов. Удобрения, содержащие медь, способствуют росту растений на некоторых малоплодородных почвах, повышают их устойчивость против засухи и холода. В человеческом организме медь обнаружена в составе эритроцитов. Она оказывает заметное влияние на повышение сопротивляемости организма к вредному воздействию некоторых факторов внешней среды.



