

Классификация катионов. Первая и вторая аналитическая группа – реакции и ход анализа.

Предмет: Аналитическая химия

Специальность: «Химическая технология и производство»

Курс 1

- **Кислотно-основная классификация** основана на различной растворимости гидроксидов, хлоридов, сульфатов.
- Групповыми реактивами этого метода являются растворы кислот и оснований— хлороводородной кислоты HCl , серной кислоты H_2SO_4 , гидроксидов натрия NaOH или калия KOH (в присутствии пероксида водорода H_2O_2) и аммиака NH_3 .
- **По кислотно-основной классификации катионы делят на шесть аналитических групп**

Кислотно-основная классификация

Группа		Групповой реактив	Растворимость соединений
I	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	-	Хлориды, сульфаты и гидроксиды растворимы в воде
II	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	HCl	Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах
III	$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Сульфаты нерастворимы в воде и кислотах
IV	$\text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn(IV)}$	NaOH (избыток)	Гидроксиды растворимы в избытке щелочи (амфотерны)
V	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb(V)}$	NaOH (NH_4OH)	Гидроксиды нерастворимы в избытке щелочи и аммиаке
VI	$\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$	NH_4OH (избыток)	Гидроксиды растворимы в избытке аммиака

Первая группа катионов

K^+ , Na^+ , NH_4^+

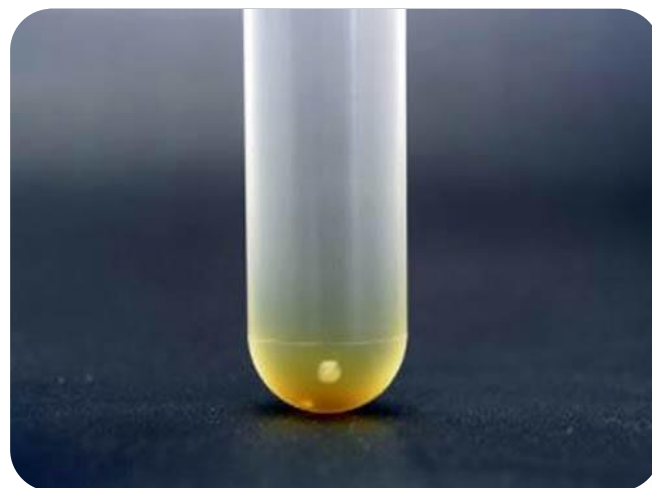
Частные аналитические реакции ионов K^+

- **Окрашивание пламени.**
- Ионы K^+ окрашивают бесцветное пламя в бледно-фиолетовый цвет.



• Гексанитрокобальтат (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ осаждает из нейтрального или слабокислого раствора с катионом K^+ желтый кристаллический осадок $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$:

- $2\text{KCl} + \text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \rightarrow \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\downarrow + 2\text{NaCl}$,
- $2\text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-} \rightarrow \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\downarrow$.

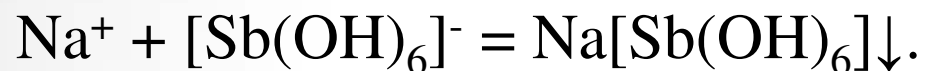
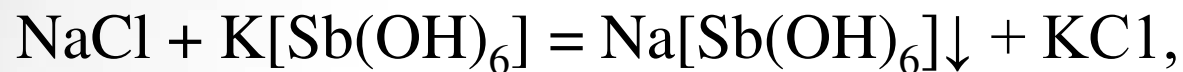


Частные аналитические реакции ионов Na^+

- **Окрашивание пламени.** Соли натрия окрашивают пламя в желтый цвет.



- **Гексагидроксостибат (V) калия** $K[Sb(OH)_6]$ в нейтральной или слабощелочной среде образует с катионом Na^+ медленно образующийся белый кристаллический осадок $Na[Sb(OH)_6]$:



- Осадок растворим в щелочи:



- Кислоты разлагают реактив с образованием аморфного осадка метасурьмяной кислоты $HSbO_3$:



Частные аналитические реакции ионов NH_4^+

- Едкие щелочи NaOH, KOH при добавлении к водному раствору соли аммония выделяют аммиак:
- $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$,
- при нагревании раствор аммиака улетучивается:
 - $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$.

- **Реактив Несслера** (смесь $K_2[HgI_4]$ с KOH) образует с катионом NH_4^+ бурый аморфный осадок иодида оксодигидраргирата (II) аммония $[NH_2Hg_2O]I$:
- $NH_4Cl + 2K_2[HgI_4] + 4KOH \rightarrow [NH_2Hg_2O]I \downarrow + 7KI + KCl + 3H_2O,$
- $NH_4^+ + 2HgI_4^{2-} + 4OH^- \rightarrow [NH_2Hg_2O]I \downarrow + 7I^- + 3H_2O.$
- Ионы калия и натрия не мешают определению. Реакция очень чувствительна и является характерной для ионов аммония. Интенсивность и краски осадка зависит от концентрации ионов аммония.

Анализ смеси катионов первой аналитической группы

- Испытание на присутствие ионов аммония, так как он мешает открытию ионов K^+ и Na^+ .
- Реакция с реактивом Несслера

Выпадение **красно-бурого осадка** – соли аммония присутствуют

Отсутствие **красно-бурого осадка** – соли аммония отсутствуют

Необходимо удалить соли аммония так как они мешают определению ионов –

Выпарить раствор, прокалить для полного разложения аммонийных солей, затем развести оставшийся осадок и проверить присутствие солей аммония реактивом Несслера. После полного разложения и выделения солей аммония перейти к определению ионов Na^+ и K^+

Испытание на присутствие ионов Na^+

Гексагидроксостибат (V) калия $K[Sb(OH)_6]$ в слабощелочной среде - образование белого кристаллического осадка указывает на присутствие ионов Na^+



Испытание на присутствие ионов K^+

Гексанитрокобальтат (III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ - образование жёлтого кристаллического осадка указывает на присутствие ионов K^+



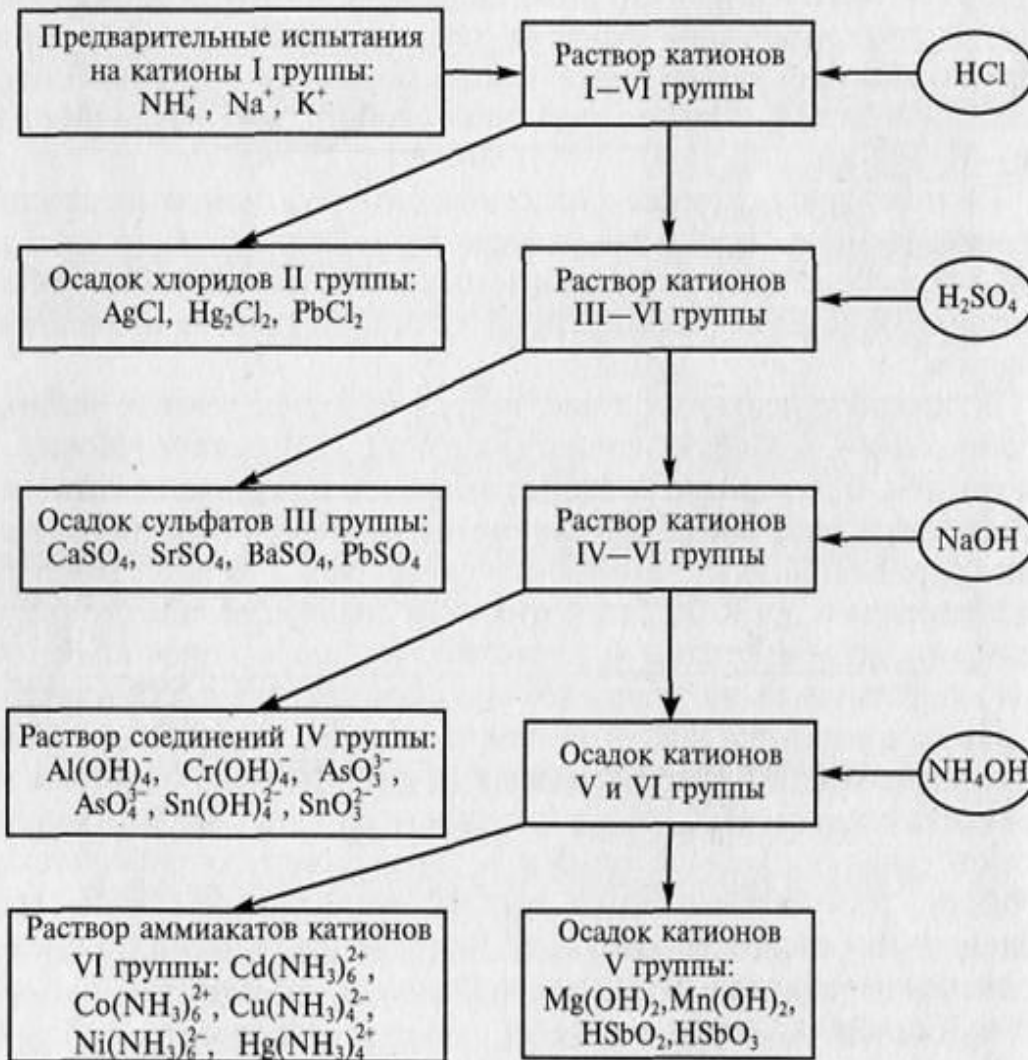


Рис. 4.1. Схема разделения катионов на аналитические группы

Вторая аналитическая
группа катионов
 Ag^+ , Pb^{2+} Hg_2^+ .

- Групповым реактивом является разбавленная
- **хлороводородная кислота HCl и ее растворимые соли.**
- Катионы второй группы образуют **НЕРАСТВОРИМЫЕ В ВОДЕ ХЛОРИДЫ.**
- **!!! ПОЧТИ ВСЕ СОЛИ КАТИОНОВ ЭТОЙ ГРУППЫ НЕРАСТВОРИМЫ В ВОДЕ**
- Гидроксиды серебра и ртути (II) - неустойчивые соединения и в момент образования распадаются на оксид и воду.
- Гидроксид свинца $Pb(OH)_2$ является труднорастворимым слабым электролитом и обладает слабыми амфотерными свойствами (при диссоциации одновременно образуют и ионы водорода и гидроксид-ионы)

- Большинство солей катионов II группы **НЕРАСТВОРИМЫ В ВОДЕ.**
- Растворимы лишь **нитраты** этих катионов и **ацетаты** серебра и свинца.

- Катионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} **бесцветны**, поэтому большинство их соединений не окрашено.
- Катионы II группы **подвергаются гидролизу**, водные растворы этих солей имеют **кислую реакцию**.

- Все растворимые соединения свинца и ртути **ЯДОВИТЫ!**

Действие группового реактива на катионы 2 группы

- Групповой реактив – 2М раствор HCl – дает с катионами Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} осадки хлоридов белого цвета:
- $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ (белый хлопьевидный осадок)
- $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2 \downarrow$ (белый творожистый осадок)
- $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$ (каломель – осадок белого цвета)

Частные аналитические реакции ионов Pb^{2+}

1. Хлороводородная кислота HCl и ее соли образуют **белый хлопьевидный** осадок ХЛОРИД СВИНЦА (II), легко растворимый в горячей воде:



2. **Едкие щелочи** из растворов солей свинца (II) осаждают гидроксид свинца (II) – осадок **белого** цвета



3. **Серная кислота** и растворимые сульфаты выделяют из свинцовых солей труднорастворимый осадок **белого** цвета



4. **Иодид калия** KI дает с ионами Pb^{2+} **желтый** осадок Pb_2 :

- $Pb(NO_3)_2 + 3KI \rightarrow K[PbI_3] \downarrow + 2KNO_3$
- $Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2 \downarrow$.



5. **Хромат калия** или **хромат натрия** выделяет из растворов солей свинца **желтый** осадок **хромата свинца**



(Осадок не растворяется в уксусной кислоте, растворяется в азотной и щелочах)



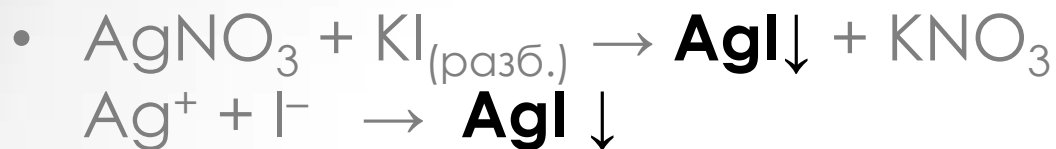
Частные аналитические реакции ионов Ag^{2+}

1. Хлороводородная кислота HCl и ее соли из нейтральных и кислых растворов солей серебра образуют **белый творожистый** осадок ХЛОРИД СЕРЕБРА:



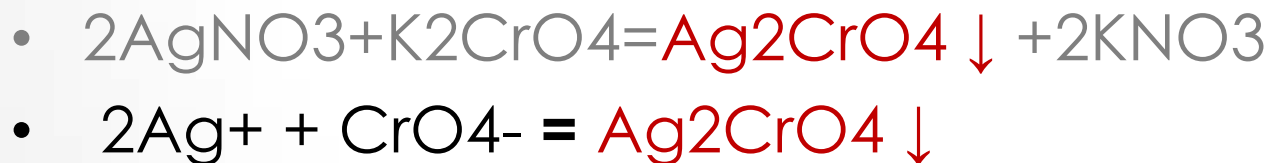
- Осадок **AgCl** легко растворяется в растворе аммиака.
- Эту реакцию используют для отделения AgCl от Hg_2Cl_2 :
- $\text{AgCl} + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$.

- 2. **Иодид калия** дают с ионом Ag^+ светло-желтый творожистый осадок AgI :

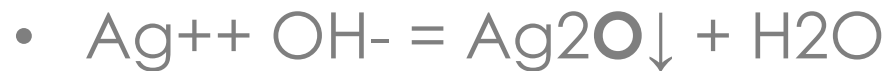


- Осадок в растворе аммиака не растворяется в отличие от хлорида серебра.

- 3. **Хромат калия** выделяет из растворов солей серебра осаждает кирпично-красный **хромата серебра**



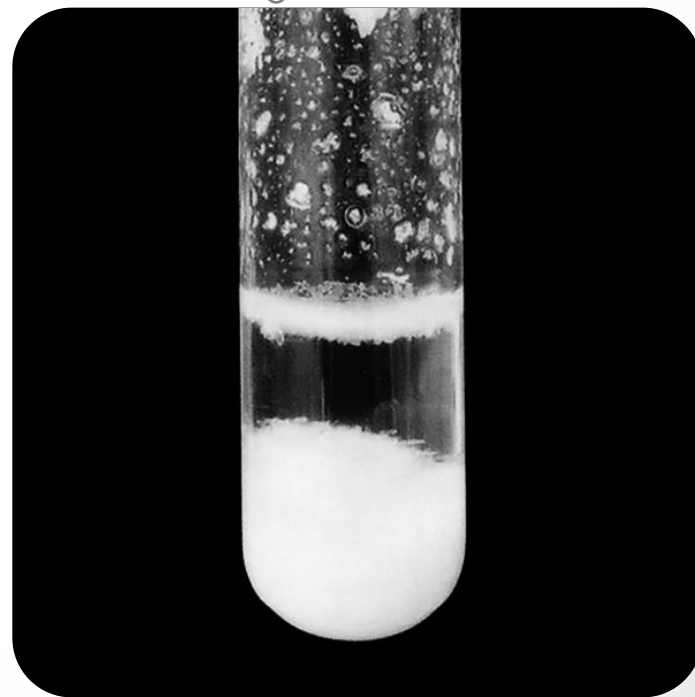
4. Едкие щелочи из растворов солей серебра осаждают оксид серебра – осадок **грязно-коричневого цвета** цвета



- **5. 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:
- $2\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \downarrow + 2\text{NaNO}_3;$
- $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{S} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$
- осадок $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \downarrow$ растворяется в избытке тиосульфата с образованием комплексных солей, поэтому осадок образуется при избытке ионов серебра.

Частные аналитические реакции ионов Hg^{2+}

- Хлороводородная кислота HCl и ее соли из солей ртути (II) образуют **белый** осадок ХЛОРИДА РТУТИ или КАЛОМЕЛЬ:
- $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HCl} = \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow + 2\text{HNO}_3$
- $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow$



2. Иодид калия KI образует с растворами солей ртути (I) осадок Hg_2I_2 грязно-зеленого цвета.



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



3. Хромат калия K_2CrO_4 даёт с катионами $[Hg_2]^{2+}$ **красно-бурый** осадок Hg_2CrO_4 :

- $Hg_2(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = Hg_2CrO_4 \downarrow + KNO_3$
- (нерастворимый в гидроксидах и в разбавленной уксусной кислоте, но растворяется в азотной кислоте)

Таблица реакций катионов II аналитической группы

№	Реактив	Ag^+	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}
1	HCl	$AgCl \downarrow$ белый осадок, растворим в NH_4OH , $Na_2S_2O_3$	$Hg_2Cl_2 \downarrow$ белый осадок, при действии NH_4OH чернеет	$PbCl_2 \downarrow$ белый осадок, растворим в горячей воде
2	KI	$AgI \downarrow$ желтый осадок, растворим в $Na_2S_2O_3$	$Hg_2I_2 \downarrow$ зеленый осадок, растворим в избытке KI	$PbI_2 \downarrow$ золотисто-желтый осадок, растворим в избытке KI, CH_3COOH
3	K_2CrO_4	$Ag_2CrO_4 \downarrow$ красно-бурый осадок, растворим в HNO_3 , NH_4OH	$Hg_2CrO_4 \downarrow$ красный осадок, растворим в HNO_3	$PbCrO_4 \downarrow$ желтый осадок, растворим в NaOH, HNO_3
4	NaOH	Ag_2O , буро-черный осадок, растворим в HNO_3 , NH_4OH	Hg, черный осадок, растворим в HNO_3	$Pb(OH)_2$, белый осадок, растворим в NaOH, HNO_3
5	H_2SO_4	$Ag_2SO_4 \downarrow$ растворим в горячей воде	$Hg_2SO_4 \downarrow$ растворим в царской водке	$PbSO_4 \downarrow$ растворим в NaOH, HCl, H_2SO_4
6	Na_2S или H_2S	Ag_2S , черный осадок, растворяется в NH_3	$HgS + Hg$, черный осадок, растворяется в царской водке	PbS , черный осадок, растворяется в HNO_3

Анализ смеси катионов 2 группы

