**Третья аналитическая группа катионов**

К **тр**е**тьей аналитической группе** относят катионы бария, стронция и кальция (Ва2+, Sr2+, Са2+).

**Их групповым реактивом является разбавленная серная кислота**, которая осаждает эти катионы в виде белых кристаллических малорастворимых в кислотах и щелочах сульфатов.

Ba2+ + (SO4)2─ = BaSO4 ↓

Sr2+ + (SO4)2─= SrSO4 ↓

Ca2+ + (SO4)2─= CaSO4 ↓

**Сводная таблица реакций катионов**

**третьей аналитической группы**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Реактив** | **Ca2+** | **Sr2+** | **Ba2+** |
| H2SO4 | CaSO4 ↓ белый осадок, растворим в (NH4)2SO4 | SrSO4 ↓ белый осадок, растворим в конц. H2SO4 | BaSO4 ↓ белый осадок, растворим в конц. H2SO4 |
| K2CrO4 | - | SrCrO4 ↓ желтый осадок, растворим в HCl, HNO3, CH3COOH | BaCrO4 ↓ желтый осадок, растворим в HNO3, HCl, нерастворим в CH3COOH |
| K2Cr2O7 | - | - | BaCrO4 ↓ желтый осадок, растворим в HNO3, HCl |
| (NH4)2C2O4 | CaC2O4 ↓ белый осадок, растворим в HCl, HNO3,нераств. вCH3COOH (гор.) | SrC2O4 ↓ белый осадок, растворим в HCl, HNO3, CH3COOH (гор.) | BaC2O4 ↓ белый осадок, растворим в HCl, HNO3, CH3COOH (гор.) |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Na2HPO4 | CaHPO4 ↓ белый осадок, растворим в HCl, HNO3, CH3COOH | SrHPO4 ↓ белый осадок, растворим в HCl, HNO3, CH3COOH | BaHPO4 ↓ белый осадок, растворим в HCl, HNO3, CH3COOH |
| (NH4)2CO3 | CaCO3 ↓ белый осадок, растворим в HCl, HNO3, CH3COOH | SrCO3 ↓ белый осадок, растворим в HCl, HNO3, CH3COOH | BaCO3 ↓ белый осадок, растворим в HCl, HNO3, CH3COOH |
| CaSO4 | - | SrSO4 ↓ белый осадок | BaSO4 ↓ белый осадок |
| K4[Fe(CN)6] | CaK2[Fe(CN)6] ↓ белый осадок, растворим в HCl, HNO3 | - | BaK2[Fe(CN)6] ↓ белый осадок, растворим в HCl, HNO3 |
| Родизонат натрия | CaC6O6.Ca(OH)2 ↓ фиолетовый осадок, растворим в HCl | SrC6O6 ↓ красно-бурый осадок, растворим в HCl | BaC6O6 ↓ красно-бурый осадок, краснеет в HCl |
| Окрашивание пламени | Кирпично-красный цвет | Карминово-красный цвет | Желто-зеленый цвет |

**Реакции катиона бария**

1. **Окрашивание пламени**. При внесении в пламя горелки летучих солей бария пламя окрашивается в желто-зеленый цвет.

2. **Реакция с хроматом K2CrO4 и дихроматом калия K2Cr2O7.**

Ba2+ + CrO42- = BaCrO4↓

2Ba2+ + Cr2O72- + H2O + 2CH3COO- = 2BaCrO4↓ + 2CH3COOH.

Образуется желтый кристаллический осадок хромата бария, растворимый в азотной и соляной кислотах. Реакцию ведут в присутствии уксусной кислоты, которая растворяет хромат стронция SrCrO4 и препятствует его осаждению вместе с хроматом бария.

3. **Реакция с гипсовой водой CaSO4.** Образуется белый осадок сульфата бария по реакции: Ba2+ + CaSO4 = BaSO4↓ + Ca2+.

**Реакции катиона кальция**

1. **Окрашивание пламени**. Пламя горелки при внесении солей кальция окрашивается в кирпично-красный цвет.

2. **Реакция с оксалатом аммония (NH4)2C2O4**.

Ca2+ + C2O42- = CaC2O4↓

Оксалат аммония образует с ионами кальция кристаллический осадок CaC2O4∙5H2O. Осадок растворяется в сильных кислотах, но нерастворим в уксусной кислоте (в отличие от оксалатов стронция и бария).

3. **Реакция с гексацианоферратом(II) калия K4[Fe(CN)6].**

Ca2+ + [Fe(CN)6]4- + 2NH4OH = Ca(NH4)2[Fe(CN)6]↓+ 2OH-.

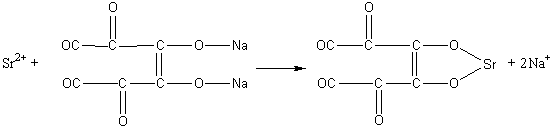
В слабощелочной среде (рН9) образуется белый кристаллический осадок смешанной кальций-аммонийной соли, растворимой в минеральных кислотах, но нерастворимой в уксусной кислоте. Реакцию проводят в присутствии аммиачной буферной смеси. Ионы Sr2+ этим реактивом не осаждаются. Ионы Ba2+ должны быть предварительно удалены.

4. **Микрокристаллоскопическая реакция с серной кислотой H2SO4**. В разбавленных растворах ион кальция образует с серной кислотой характерные игольчатые кристаллы CaSO4**.**2H2O. Мешают проведению реакции ионы Pb2+, Ba2+, Sr2+, если они присутствуют в 10-кратном по отношению к ионам кальция избытке.

**Реакции катиона стронция**

1. **Окрашивание пламени**. Летучие соли стронция окрашивают пламя горелки в карминово-красный цвет.

2. **Реакция с родизонатом натрия Na2C6O6**.



При проведении этой реакции на фильтровальной бумаге образуется красно-бурое окрашивание осадка родизоната стронция, исчезающее в присутствии соляной кислоты. Если в растворе присутствуют ионы бария, то реакцию проводят, предварительно добавляя хромат-ионы.

**Анализ группы при совместном присутствии**

Наименее растворим сульфат бария, поэтому групповым реактивом смеси катионов этой группы он осаждается первым, сульфат стронция - через некоторое время после смешивания реактивов, а сульфат кальция образуется только из насыщенных растворов. Растворимость сульфата кальция существенно снижается в присутствии этилового спирта.

Для отделения ионов кальция от остальных катионов третьей группы используют растворимость сульфата кальция в сульфате аммония: CaSO4 ↓ + (NH4)2SO4 = (NH4)2[Ca(SO4)2].

Труднорастворимы и карбонаты этих ионов. В ходе анализа сульфаты необходимо перевести в карбонаты. В соответствии с их растворимостью сульфаты кальция и стронция довольно легко переходят в карбонаты, а сульфат бария очень трудно. Для перевода сульфатов бария, кальция и стронция в карбонаты их многократно обрабатывают горячим раствором Na2CO3 или сплавляют с гидрокарбонатом натрия при температуре 600-8000С:

MeSO4 ↓ + Na2CO3 = MeCO3 ↓+ Na2SO4.

Образовавшиеся карбонаты ионов третьей аналитической группы легко растворимы в минеральных кислотах:

MeCO3 + 2H+ = Me2+ + H2O + CO2↑.

В полученном растворе можно специфическими реакциями открывать отдельные катионы данной группы.