

# ЛЕКЦІЯ № 1

## ТЕМА:

**Вступ до курсу «Аналітична хімія». Предмет і задачі дисципліни. Теоретичні основи якісного аналізу.**

## **КАТІОНИ I-VI АНАЛІТИЧНИХ ГРУП**

### ПЛАН

1. Введення в аналітичну хімію.
2. Катіони I аналітичної групи.
3. Реакції катіонів  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , умови їх виконання.
4. Схема систематичного ходу аналізу катіонів I групи.
5. Гетерогенні системи, **рівноваги в гетерогенних системах.**
6. **Добуток розчинності.**
7. Катіони III аналітичної групи
8. Систематичний хід аналізу катіонів III аналітичної групи.
9. Буферні розчини. Амфотерні властивості гідроксидів.
10. Катіони IV аналітичної групи: дія групового реагенту, реакції, систематичний хід аналізу катіонів.
11. Окисно-відновні реакції. Катіони V аналітичної групи: дія групового реагенту, реакції, систематичний хід аналізу катіонів.
12. Теорія будови та утворення комплексних сполук.
13. Катіони VI аналітичної групи: дія групового реагенту, реакції, систематичний хід аналізу катіонів.

# КЛАСИФІКАЦІЯ КАТІОНІВ ЗА КИСЛОТНО-ОСНОВНИМ МЕТОДОМ

Група	Катіони	Груповий реагент	Розчинність сполук
I	$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Li}^+$	Не має	Хлориди, сульфати і гідроксиди розчиняються у воді
II	$\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$	HCl	Хлориди не розчиняються у воді ( $\text{PbCl}_2$ розчиняється у гарячій воді)
III	$\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Сульфати не розчиняються у воді
IV	$\text{Al}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Sn(II)}$ $\text{As(III)}$ , $\text{As(V)}$	Надлишок конц. $\text{NaOH} + 3\% \text{H}_2\text{O}_2$	Гідроксиди не розчиняються у воді, але розчиняються в надлишку лугу
V	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Sb(III)}$ , $\text{Sb(V)}$	Надлишок конц. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Гідроксиди не розчиняються у воді, але розчиняються в надлишку лугу і розчину амоніаку
VI	$\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$	Надлишок конц. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Гідроксиди не розчиняються у воді, в надлишку лугу, але розчиняються в надлишку розчину амоніаку

# АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

**ЯКІСНИЙ  
АНАЛІЗ**

**КІЛЬКІСНИЙ  
АНАЛІЗ**

**Вирішує питання  
про те, які  
компоненти  
включає  
аналізований об'єкт**

**Вирішує питання  
про те, у якій кіль-  
кості компоненти  
входять до складу  
аналізованого  
об'єкту**

# Класифікація методів аналітичної хімії

**ХІМІЧНІ**

**ФІЗИКО-  
ХІМІЧНІ**

**ФІЗИЧНІ**

# КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД КІЛЬКОСТІ АНАЛІЗОВАНОЇ РЕЧОВИНИ

Назва методу аналізу	Аналізована речовин	
	Маса проби, г	Об'єм проби, см <sup>3</sup>
Макроаналіз	1-10	10-100
Напівмікроаналіз	0,05-0,5	1-10
Мікроаналіз	0,01-10 <sup>-6</sup>	0,1-10 <sup>-4</sup>
Ультрамікроаналіз	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-6</sup>
Субмікроаналіз	10 <sup>-9</sup> -10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-7</sup> -10 <sup>-12</sup>

# АНАЛІТИЧНІ ОЗНАКИ РЕАКЦІЙ

Аналітичні ознаки	Приклад
Утворення характерного осаду	$3\text{Fe}^{2+} + 2[\text{Fe}(\text{CN})_3]^{3-} \leftrightarrow \downarrow \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ <p>(свіжеосаджений синій осад)</p>
Зміна забарвлення розчину	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ <p>(синій розчин)</p>
Виділення газу	$\text{FeS} \downarrow + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \uparrow \text{H}_2\text{S}$ <p>(характерний запах)</p>
виділення або поглинання тепла	$\text{HCN} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCN} + \text{H}_2\text{O}$ <p>(з виділенням тепла)</p> $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <p>(з поглинанням тепла)</p>

# **Умови виконання аналітичних реакцій**

**- створення і підтримка в ході реакцій певного значення рН розчину**

**- забезпечення певної концентрації' реагуючих речовин**

**- забезпечення певного аналітичного ефекту реакції**

# Чутливість аналітичних реакцій

## Параметри чутливості

Граничне розведення  
( $V_{lim}$ )

Мінімальна  
(гранична)  
концентрація  
 $C_{lim}$  ( $C_{min}$ )

Мінімальний  
об'єм  
гранично  
розведеного  
розчину  $V_{min}$

Відкриваний  
мінімум ( $m$ )



# Чутливість аналітичних реакцій

це найменша концентрація іонів, яку можна відкрити даною реакцією при оптимальних умовах її виконання

# Мінімальна (гранична) концентрація $C_{\text{lim}}$ ( $C_{\text{min}}$ )

найменша концентрація іонів або речовини, при якій дана реакція дозволяє ще відкривати їх у розчині (виражають в г/мл або г/см<sup>3</sup>)

$$C_{\text{min}} = \frac{1}{V_{\text{lim}}}$$

# Граничне розведення ( $V_{lim}$ )

- максимальний об'єм розчину, в якому однозначно (більш ніж у 50 дослідах зі 100) виявляють 1 г даної речовини за допомогою певної аналітичної реакції (виражають в *мл/г* або *см<sup>3</sup>/г*).

# Відкриваний мінімум

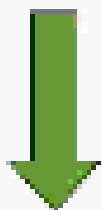
(m)  
найменша маса речовини, яка може бути визначена даною реакцією в мінімальному об'ємі гранично розведеного розчину (виражають в мікрограмах (мкг), позначають грецькою буквою  $\gamma$ ; ( $1\gamma = 10^{-6}$  г))

$$m = C_{\min} \cdot V_{\min} \cdot 10^6 = \frac{V_{\min} \cdot 10^6}{V_{\lim}}$$

## *Мінімальний об'єм гранично розведеного розчину $V_{min}$*

- найменший об'єм досліджуваного розчину, необхідний для визначення речовини або іонів певною аналітичною реакцією (виражають в *мл або  $см^3$*  )

# АНАЛІТИЧНІ РЕАКЦІЇ В ЯКІСНОМУ АНАЛІЗІ

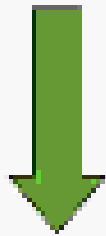


**СПЕЦИФІЧНІ**

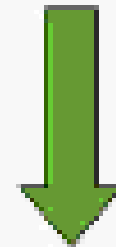


**СЕЛЕКТИВНІ**

# ТИПИ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ



**ДРОБНИЙ**



**СИСТЕМАТИЧНИЙ**

# ДРОБНИЙ АНАЛІЗ

ВИКОНУЮТЬ ЗА ДОПОМОГОЮ  
СПЕЦИФІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Наприклад - визначення іону амонію:





# СИСТЕМАТИЧНИЙ АНАЛІЗ

Складну суміш іонів розділяють за допомогою групових реагентів на окремі аналітичні групи, а потім в межах кожної групи відкривають іони якісними реакціями

# ВИМОГИ ДО ГРУПОВОГО РЕАГЕНТУ

- ПОВИНЕН ВІДДІЛЯТИ ІОНИ  
АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ  
ПРАКТИЧНО ПОВНІСТЮ

- ВІДОКРЕМЛЕНА АНАЛІТИЧНА  
ГРУПА ПОВИННА ЛЕГКО  
ПІДДАВАТИСЯ  
АНАЛІТИЧНІЙ ОБРОБЦІ

- НАДЛИШОК ГРУПОВОГО РЕАГЕНТУ  
НЕ ПОВИНЕН ЗАВАЖАТИ ПОДАЛЬШОМУ  
АНАЛІЗУ

# МЕТОДИ АНАЛІТИЧНОЇ КЛАСИФІКАЦІЇ КАТІОНІВ

МЕТОД АНАЛІЗУ	ПІДСТАВИ МЕТОДУ АНАЛІЗУ
СІРКОВОДНЕВИЙ	ЗАСНОВАНИЙ НА РІЗНІЙ РОЗЧИННОСТІ СУЛЬФІДІВ КАТІОНІВ МЕТАЛІВ
КИСЛОТНО-ОСНОВНИЙ	ЗАСНОВАНИЙ НА РІЗНОМУ ВІДНОШЕННІ КАТІОНІВ ДО КИСЛОТ ( $\text{HCl}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ТА ОСНОВ ( $\text{NaOH}$ , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )
АМІАЧНО-ФОСФАТНИЙ	ЗАСНОВАНИЙ НА РІЗНІЙ РОЗЧИННОСТІ ФОСФАТІВ КАТІОНІВ МЕТАЛІВ У ВОДІ ТА РОЗЧИНІ АМІАКУ

# аналітична група катіонів

До першої аналітичної групи відносяться катіони лужних металів: калію, натрію, літію, а також комплексний іон амонію  $\text{NH}_4^+$ , який за хімічними властивостями близький до іонів калію, тому що їх іонні радіуси дуже близькі.

$\text{K}^+$ -,  $\text{Na}^+$ -,  $\text{NH}_4^+$  -катіони утворюють сполуки з іонним типом хімічного зв'язку і більшість з них добре розчиняються у воді. Тому катіони I аналітичної групи не мають групового реагенту.

Сполуки  $\text{K}^+$  і  $\text{Na}^+$  легко утворюють пересичені розчини. Тому для прискорення кристалізації їх осадів необхідно терти скляною паличкою внутрішню стінку пробірки, в якій відбувається реакція.

Амоній — катіони заважають виявленню  $\text{K}^+$ -,  $\text{Na}^+$ - іонів. Тому систематичний хід аналізу I аналітичної групи починають з виявлення  $\text{NH}_4^+$  дробним методом в окремій пробі при нагріванні досліджуваного розчину з лугом

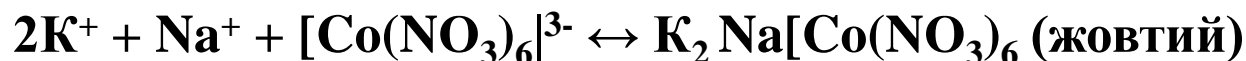
# Реакції катіонів I аналітичної групи.

## Реакції калій - катіона

1. Реакція з натрій гідрогентартратом  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  :



2. Реакція з натрій гексанітрокобальтатом (III)  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_3)_6]$ :



3. Мікрокристалоскопічна реакція з динатрій плюмбум(II) гексанітрокупратом(II)  $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_6]$ :



4. Реакція з натрій тетрафенілборатом  $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ :



5. Реакція забарвлення полум'я (фармакопейна реакція)

Солі Калію забарвлюють безбарвне полум'я пальника у фіолетовий колір, а при розгляді крізь синє скло в пурпурно-червоний.

# Реакції амоній – катіона

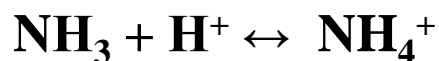
1. Реакція з лугами (фармакопейна реакція):



Газоподібний амоніак можна виявити за запахом, за забарвленням вологого червоного лакмусового папірця в синій колір та ін.

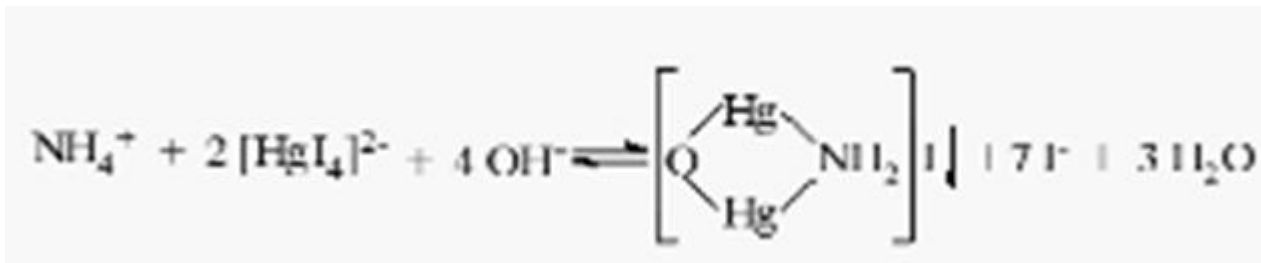
2. Реакція з магній оксидом MgO (фармакопейна реакція)

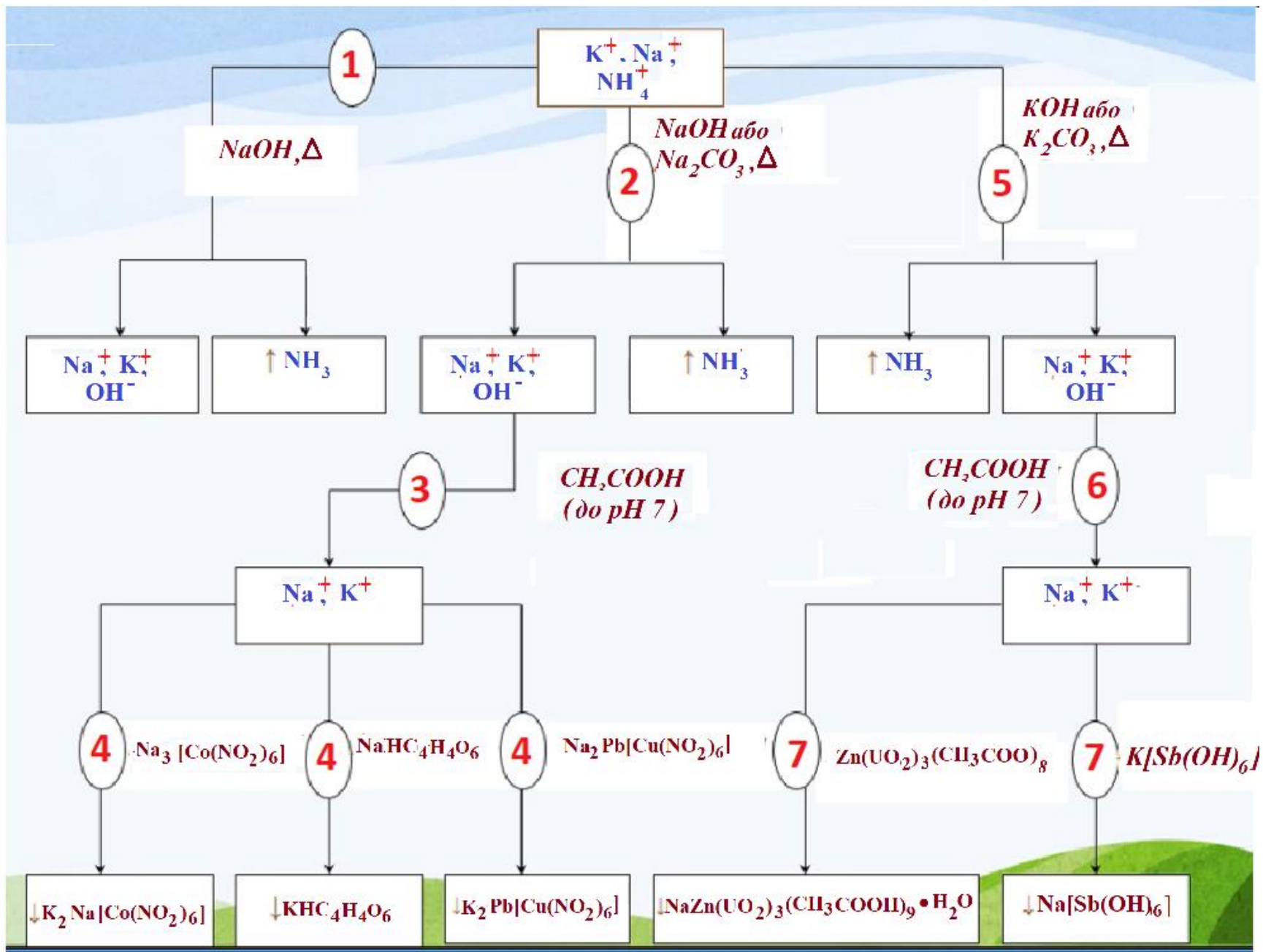
Магній оксид реагує з содою з утворенням магній гідроксиду:



3. Реакція з реактивом Несслера (дикалій тетраіодомеркурат у суміші з калій гідроксидом)  $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$  (фармакопейна р-я).

Йони амонію з реактивом Несслера утворюють червоно-бурий або жовто-бурий (при невеликих концентраціях іону амонію) аморфний осад:





# Закон діючих мас

Закон діючих мас відкрили у 1884 р. норвежські вчені К. Гультберг і П. Вааге.

Закон є одним з основних законів хімії і описує зв'язок між концентрацією реагуючих речовин і швидкістю хімічної реакції.

Для зворотної реакції:



$K_c$  - константа рівноваги реакції

$$K_c = [C] \cdot [D] / [A] \cdot [B] \quad (2)$$

Для реакції:  $mA + nB \rightarrow pC + qD$

Рівняння (2) запишемо з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:  $K_c = [C]^p \cdot [D]^q / [A]^m \cdot [B]^n \quad (3)$



# Рівноваги в розчинах слабких кислот та основ

Слабкі кислоти (**НА**) і основи (**ВОН**) у водних розчинах іонізують не повністю (частково).

Отже, іонізація в розчинах таких кислот і основ повинна підкорятися закону діючих мас:

$$K_a = [\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-] / [\text{НА}] \quad (4)$$

$$K_b = [\text{B}^+] \cdot [\text{ОН}^-] / [\text{ВОН}] \quad (5)$$

Рівноважні стани в розчинах слабких кислот та основ характеризуються відповідними константами рівноваги, які називають константами іонізації.

## Сильні і слабкі електроліти

Речовини за електропровідністю їх розчинів підрозділяють на електроліти і неелектроліти.

Силу електроліту характеризує ступень дисоціації -  $\alpha$ :

$$\alpha = X / c, \text{ де}$$

$X$  - концентрація речовини, що продисоціювала на іони;  
 $c$  - початкова концентрація.

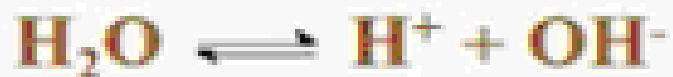
Сильні електроліти, до яких відносять практично всі солі (виключення:  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_3$ ), сильні кислоти:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ; сильні основи:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , дисоціюють практично повністю:



Слабкі електроліти (слабкі кислоти, слабкі основи, деякі солі) дисоціюють лише частково:



# Іонний добуток води



$$K_c = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}].$$

$$\text{Або: } K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

де: -  $K_c$  - величина стала,

-  $[\text{H}_2\text{O}]$  також можна вважати, через дуже малу ступінь іонізації практично сталою величиною.

$$K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Більш строго:

$$K_w = a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-),$$

$$\text{pH} = - \lg[\text{H}^+]$$

де:

$K_w$ - іонний добуток води

$a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-)$  - активність іонів  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  відповідно.

# Рівноваги в розчинах солей, які гідролізуються

Гідроліз це взаємодія іонів розчиненої солі з водою, що призведе до порушення рівноваги води, і як наслідок до виникнення кислої або лужної реакції р-ну.

Гідролізу піддаються три типи солей:

- солі, утворені слабкою кислотою і сильною основою,
- солі, утворені слабкою основою і сильною кислотою,
- солі, утворені слабкою кислотою і слабкою основою.

1. Гідроліз солей, які утворені сильною кислотою і слабкою основою. Напр.:  $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

Гідроліз відбувається за катіоном:



$$K_{(\text{NH}_4\text{OH})} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

Отже в розчині цієї солі середовище кисле.

2. Гідроліз солей, які утворені слабкою кислотою і сильною основою. Напр., калій ацетат іонізує:



Оскільки сіль утворена слабкою кислотою і сильною основою, то гідроліз йде по аніону:



і середовище у розчині цієї солі лужне.

3. Гідроліз солей, які утворені слабкою кислотою і слабкою основою. Напр., амоній ацетат іонізує:



Гідроліз йде по катіону і аніону:



Середовище у розчині практично нейтральне.

Здатність солей вступати в реакції гідролізу описується ступенем гідролізу  $h$  – це відношення концентрації частини солі, яка гідролізується,  $c_h$  до її загальної концентрації  $c$ :

$$h = \frac{c_h}{c}$$

Константа гідролізу і ступінь гідролізу пов'язана між собою:

$$K_h = \frac{c \cdot h^2}{1-h}$$

при  $h < 5\%$

З рівняння видно, що ступінь гідролізу тим більший:  
- Чим більша константа гідролізу і відповідно  $K_a$  слабкої кислоти або  $K_b$  слабкої основи, якими утворені сіль що піддається гідролізу;- чим вища температура;- чим менша концентрація солі.

До катіонів II аналітичної групи відносять катіони р-елемента  $\text{Pb}^{2+}$  і d-елементів  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

Груповим реагентом на II аналітичну групу є 2М розчин  $\text{HCl}$ , який дозволяє селективно відокремити ці катіони у вигляді осадів відповідних хлоридів.

Для катіонів II аналітичної групи характерні реакції комплексоутворення, а для  $\text{Hg}_2^{2+}$  - іонів - реакції окиснення-відновлення (особливо реакції дисмутації).

Тому систематичний хід аналізу суміші катіонів II аналітичної групи засновується на реакціях осадження, комплексоутворення і окиснення-відновлення.

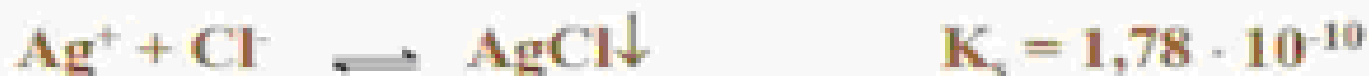
Реакції комплексоутворення з амоніаком використовуються в систематичному ході аналізу для розділення  $\text{AgCl}$  і  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  і одночасного виявлення іонів  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

# Реакції катіонів II аналітичної групи

Груповим реагентом на II групу є 2М розчин НСІ.

## 1. Реакція з 2М хлоридною кислотою

Катіони II групи утворюють з 2М розчином НСІ білі осадки:



Осадки частково розчиняються в надлишку концентрованої НСІ.

$\text{PbCl}_2$  практично повністю розчиняється в гарячій воді.

$\text{AgCl} \downarrow$  на відміну від  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$  розчиняється в  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  :





## Реакції виявлення катіонів $\text{Pb}^{2+}$

- Дія розчину  $\text{KI}$  – реакція “золотого дощу” (ДФУ)



$\text{PbI}_2 \downarrow$  розчиняється в гарячій воді і  $\text{CH}_3\text{COOH}$

- дія  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (ДФУ)



## Реакції виявлення катіонів $\text{Hg}_2^{2+}$

- дія  $\text{HCl}$  (2M), та розчину  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$



Білий осад  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  у розчині  $\text{NH}_3$  чорніє:



- дія розчину  $\text{KI}$



$\text{Hg}_2\text{I}_2 \downarrow$  реагує з надлишком реагенту:



## Реакції виявлення катіонів $\text{Ag}^+$

- дія  $\text{HCl}$  (2M), розчину  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ДФУ)



$\text{AgCl} \downarrow$  на відміну від  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$  розчиняється в  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  :



При дії  $\text{HNO}_3$  знов утворюється осад  $\text{AgCl} \downarrow$

- дія розчину  $\text{KI}$



(жовтий осад не розчиняється в  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

## Реакція з сульфід - іонами

Катіони II групи при дії  $S^{2-}$  утворюють чорні осадки:



$Ag_2S \downarrow$  і  $PbS \downarrow$  розчиняються при нагріванні в розведеній  $HNO_3$ :



3



2



Замінник  $H_2S$  - тіоацетамід ( $CH_3CSNH_2$ ) реагує:



## Реакція з сульфат - іонами

Катіони II групи з  $\text{SO}_4^{2-}$  утворюють білі осадки:

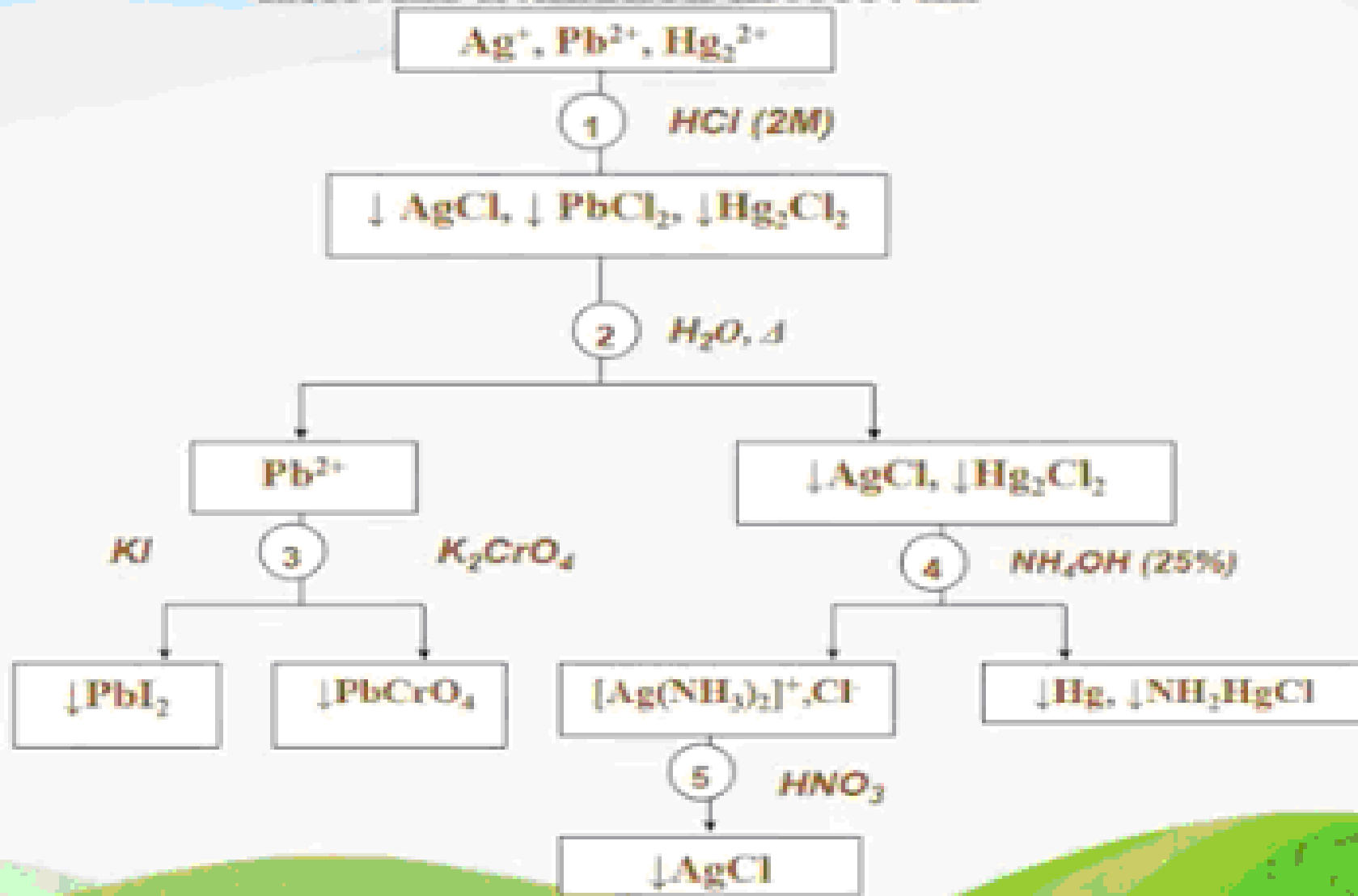


$\text{PbSO}_4 \downarrow$  розчиняється в лугах і 30 % розчині амоній ацетату:



# СХЕМА СИСТЕМАТИЧНОГО ХОДУ АНАЛІЗУ

## КАТІОНІВ II АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ



# Гетерогенні системи

Розчин, що знаходиться в динамічній рівновазі з відповідною твердою фазою, називається насиченим.

$K_{sp}^0$ - добуток розчинності іонів в насиченому розчині малорозчинного електроліту(напр.  $BaSO_4$ ). Цей добуток є величиною сталою при даній температурі.  $K_{sp}^0$ - термодинамічна величина, оскільки активність  $a = c \cdot f$ , підставивши їх значення, одержимо:

$K_{sp}^0 (BaSO_4) = [SO_4^{2-}][Ba^{2+}] \cdot f(Ba^{2+}) \cdot f(SO_4^{2-})$ , де  $[SO_4^{2-}]$  і  $[Ba^{2+}]$  - рівноважні концентрації іонів в насиченому розчині  $f$  - коефіцієнти активності іонів, звідси  $K_s^0 (BaSO_4) = K_{sp} (BaSO_4) \cdot f(Ba^{2+}) \cdot f(SO_4^{2-})$ .

## Правило добутку розчинності в 1889 році

сформулював В.Нернст,

застосувавши закон діючих мас до процесу осадження е. насиченого розчину.

Це правило свідчить, що добуток активностей (концентрацій) іонів малорозчинної солі в її насиченому розчині є величиною сталою при постійній температурі.

Надалі ми використовуватимемо не термодинамічні значення  $a$ , а концентраційні  $K_c$  (значення  $K_c$  наведені в довідковій літературі [4]).

Концентрація речовини в насиченому розчині характеризує його розчинність  $S$ , яка є величиною сталою в даному розчиннику при даній температурі. Це дозволяє обчислити  $K_c$  за відомою розчинністю речовини.





## Умови утворення та розчинення осадів

Якщо розчинність  $S(\text{BaSO}_4) = 1,05 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>, легко обчислити  $K_s(\text{BaSO}_4)$ . Молекули  $\text{BaSO}_4$ , які перейшли в розчин за рахунок розчинності, як сильний електроліт, повністю диссоціюють на іони:



Отже, з кожної молекули  $\text{BaSO}_4$  утвориться по одному  $\text{Ba}^{2+}$  і  $\text{SO}_4^{2-}$ -іону.

Таким чином:  $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = S(\text{BaSO}_4) = 1,05 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Але для системи:  $\downarrow \text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = (1,05 \cdot 10^{-5})^2 = 1,1 \cdot 10^{-10}, K_s = S^2$$

Розчин електроліту  $\text{BA}$ , в якому  $[\text{B}^+] \cdot [\text{A}^-] = K_s$ , називається насиченим розчином. Розчин, в якому

$[\text{B}^+] \cdot [\text{A}^-] < K_s$  – ненасиченим. Розчин, в якому

$[\text{B}^+] \cdot [\text{A}^-] > K_s$  – перенасиченим.

Знаючи  $K_s$  можна визначати розчинність, послідовність осадження, умови осадження та розчинення.

До III аналітичної групи відносять катіони лужноземельних металів:  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , які належать до головної підгрупи другої групи періодичної системи Д.І. Менделєєва.

Більшість солей цих катіонів малорозчинні у воді (сульфати, карбонати, хромати, оксалати, фосфати).

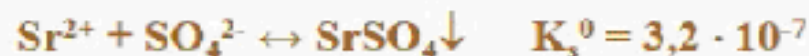
Груповим реагентом на катіони III аналітичної групи є 1М розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$  у присутності  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , який забезпечує осадження катіонів цієї групи у вигляді малорозчинних сульфатів (повноту осадження  $\text{CaSO}_4$ ).

Подальший аналіз катіонів III аналітичної групи базується на переведенні осадів сульфатів катіонів цієї групи в карбонати, розчиненні цих осадів у розчині ацетатної кислоти і використанні різних реакцій осадження для визначення  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  - іонів.

## Реакції катіонів III аналітичної групи

### 1. Реакція з 1М сульфатною кислотою (груповий реагент)

При дії 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  утв. білі кристалічні осадки:



Для зниження розчинності  $\downarrow\text{CaSO}_4$  до р-ну додають  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Сульфати  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  не розчиняються в кислотах і лугах.

$\text{CaSO}_4 \downarrow$  розчиняється в концентрованих розчинах  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ :



### 2. Реакція з гіпсовою водою

Гіпсова вода (насичений розчин  $\text{CaSO}_4$ ) осаджує  $\text{Ba}^{2+}$  і  $\text{Sr}^{2+}$ :



### 3. Реакція з карбонат - іонами

$\text{CO}_3^{2-}$  - іони осаджують  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ :

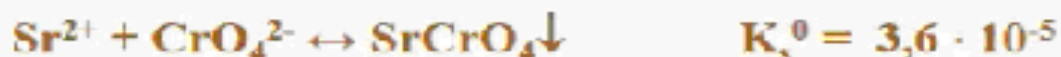


Осади розчиняються в  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  і  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :



### 4. Реакція з хромат - іонами

$\text{CrO}_4^{2-}$  утворюють з  $\text{Ba}^{2+}$  і  $\text{Sr}^{2+}$  жовті осади:



( $S(\text{CaCrO}_4) = 2,7 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>).

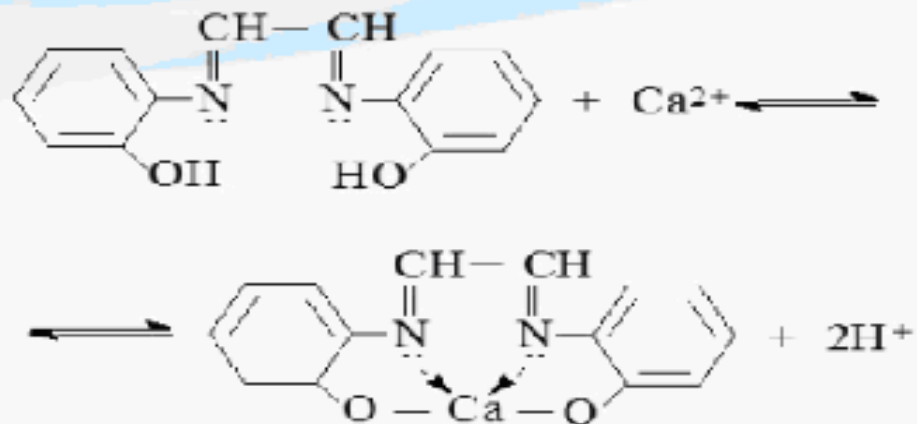
$\text{SrCrO}_4$  на відміну від  $\text{BaCrO}_4$  розчиняється в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :





## 5\*. Реакція з глюксальгідроксіанілом

$\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  утв. внутрішньокомплексні сполуки. Для  $\text{Ca}^{2+}$ :



В лужному середов. хлороформний шар стає темно-червоним.

## 6\*. Реакція з оксалат - іонами

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  утворюють з катіонами III групи білі кристалічні осадки:



Осади розч. в мін. к-тах:  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \downarrow + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , але не розч. в розв.  $\text{CH}_3\text{COOH}$

## 7\*. Реакція з калій гексаціанофератом

$\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  з розчином  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  у присутності  $\text{NH}_4\text{Cl}$  утворюють білі кристалічні осад. Для  $\text{Ca}^{2+}$ :



$(\text{NH}_4)_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  на відміну від  $(\text{NH}_4)_2\text{Ba}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  та  $(\text{NH}_4)_2\text{Sr}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  не розчиняється в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

## 8\*. Реакція забарвлення полум'я

Солі Барію забарвлюють полум'я в жовто - зелений колір.

Стронцію і Кальцію - в червоний.

## 9. Мікрокристалоскопічна реакція $\text{Ca}^{2+}$ - катіона

$\text{Ca}^{2+}$ - катіони з розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$  утворюють **характерні** кристали гілеу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , що під мікроскопом **різко відрізняються** від дрібних кристалів  $\text{BaSO}_4$  і  $\text{SrSO}_4$ . Реакція дозволяє виявити

$\text{Ca}^{2+}$ - у присутності  $\text{Ba}^{2+}$  та  $\text{Sr}^{2+}$ - іонів.

# СХЕМА СИСТЕМАТИЧНОГО ХОДУ АНАЛІЗУ КАТІОНІВ ІІІ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

