

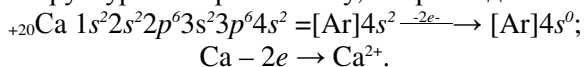
## Тема: Третя аналітична група катіонів

### Загальна характеристика групи

До третьої аналітичної групи належать катіони  $s^2$ -елементів:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ . Груповим реактивом є сульфатна кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , яка утворює з цими катіонами не розчинні у кислотах і лугах сульфати:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ .

У періодичній системі відповідні хімічні елементи розміщені в ІА групі належать до лужноземельних металів, отже, за активністю вони дещо поступаються лужним металам. Катіони цієї аналітичної групи характеризуються низькими значеннями електронегативностей і малими йонними радіусами.

В окисно-відновних реакціях ці елементи легко віддають по два валентних електрони, утворюючи позитивно заряджені йони з електронною структурою інертного газу, наприклад:

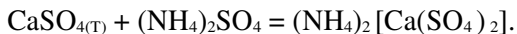


Отже, атоми  $s^2$ -елементів виявляють сильні відновні властивості, тобто вони є донорами електронів. Утворюють переважно йонні сполуки, які добре розчиняються у воді, наприклад нітрати, хлориди, ацетати.

До малорозчинних у воді солей належать сульфати, карбонати і фосфати цих металів. Сульфати катіонів третьої групи не розчинні в кислотах і лугах. Для поліпшення розчинності їх переводять у карбонати, які розчиняються в кислотах.

Реакції комплексоутворення для них мало характерні. У водних розчинах вони утворюють нестійкі аквакомплекси типу  $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_n]^4$ , де  $n$  – координаційне число. Наприклад, йони  $\text{Ca}^{2+}$  у водних розчинах біологічних рідин утворюють аквакомплекси з координаційним числом 6. Стейкі внутрішньокомплексні сполуки (хелати) ці катіони утворюють тільки з полідентантними лігандами, зокрема з трилоном Б.

Слід зазначити, що при дії на кальцій сульфат розчином амоній сульфату утворюється розчинна комплексна сіль за таким рівнянням:



Цю реакцію використовують для відокремлення йонів  $\text{Ca}^{2+}$  від інших катіонів третьої аналітичної групи.

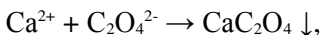
### III група катіонів (група сірчаної кислоти)

**Прилади та реактиви:** пробірки, лійки, фільтри, електроплитки, водяна баня.

**Розчини:** Барію хлорид (0,5 н) або барію нітрат (0,5 н), калію хромат (0,5 н) або калію дихромат (0,5н), оцтова кислота (2 н), калію біхромат (0,5 н), натрію ацетат (0,5 н), стронцію хлорид (0,5 н) або стронцію нітрат (0,5 н), гіпсова вода, кальцію хлорид (0,5 н), калію гексаціаноферрат (II) (0,5 н), натрію карбонат або калію карбонат (3н), амонію сульфат (насичений), амонію оксалат (0,5 н), амонію гідроксид (0,5 н), амонію карбонат (0,5 н), етанол, сульфатна кислота (0,5 н), хлоридна кислота (0,5 н), нітратна кислота (0,5 н), натрію ацетат (0,5 н).

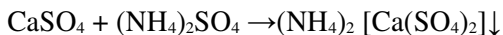
#### Якісні реакції катіонів $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ Реакції катіонів Кальцію $\text{Ca}^{2+}$

**1. Реакція з амоній оксалатом.** Амоній оксалат  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  з йонами Кальцію утворює білий дрібнокристалічний осад кальцій оксалату:



який розчиняється в мінеральних кислотах, але не розчиняється в ацетатній кислоті. Реакція дуже характерна, її використовують у методі перманганатометрії для визначення йонів Кальцію, однак її проведенню перешкоджають йони  $\text{Ba}^{2+}$  і  $\text{Sr}^{2+}$ , які необхідно усунути із сфери реакцій.

В ході аналізу катіони  $\text{Ba}^{2+}$  усувають перед відкриттям іонів  $\text{Sr}^{2+}$ , тому для перевірки на катіони  $\text{Ca}^{2+}$  необхідно провести відділення катіонів  $\text{Sr}^{2+}$ . Для цього використовують реакцію з сульфатом амонію. На відміну від  $\text{SrSO}_4$ , сульфат кальцію значно розчиняється в надлишку сульфату амонію з утворенням нестійкої комплексної солі:

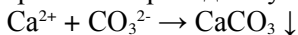


$\text{Sr}^{2+}$  іони переходять в осад і можуть бути відділені від іонів  $\text{Ca}^{2+}$ , які залишаються в розчині у вигляді даної комплексної солі.

*В и к о н а н н я.* До 4 – 5 крапель розчину солі Кальцію додають таку саму кількість реактиву амоній оксалату.

Спостерігають утворення осаду. Досліджують його розчинність у мінеральних кислотах (HCl, HNO<sub>3</sub>), а також в ацетатній кислоті.

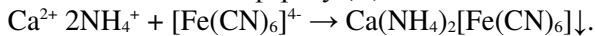
**2. Реакція з амоній карбонатом.** Амонію карбонат (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> утворює з розчинами солей Кальцію білий аморфний осад CaCO<sub>3</sub>, який під час нагрівання переходить у кристалічний:



Утворений осад легко розчиняється в мінеральних кислотах, а також в ацетатній кислоті. Осадження виконують в середовищі амоніаку.

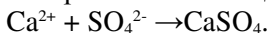
*В и к о н а н н я.* У пробірку вносять 2 – 3 краплі солі Кальцію, додають 2 краплі розбавленого розчину амоній гідроксиду і стільки ж розчину амоній карбонату. Випробовують розчищення осаду в розбавлених мінеральних та ацетатній кислотах.

**3. Реакція з калій гексаціанофератом (II).** Калій гексаціаноферат (II) K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (жовта кров'яна сіль) у середовищі амоній гідроксиду утворює з йонами Кальцію білий осад подвійної солі кальцій-амоній гексаціаноферату (II):



*В и к о н а н н я.* До 3 – 5 крапель розчину солі Кальцію додають такий самий об'єм амонійного буферного розчину і нагрівають на водяній бані. До гарячого розчину додають 5 – 6 крапель розчину жовтої кров'яної солі і суміш знову нагрівають. Спостерігають утворення осаду. Чутливість реакції – 25 мкг, але визначення йонів Ca<sup>2+</sup> не можна провести за наявності катіонів d-елементів (Феруму, Купруму, Цинку), які також взаємодіють з цим реактивом. Катіони Ba<sup>2+</sup> і Sr<sup>2+</sup> даної реакції не дають.

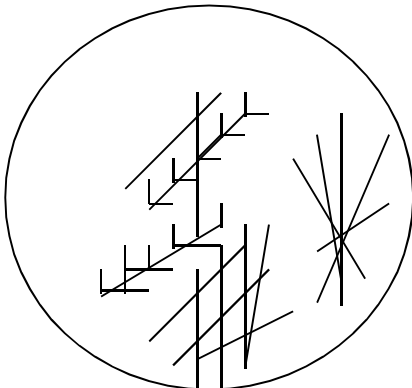
**4. Реакція з груповим реактивом H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.** Сульфатна кислота і розчинні сульфати осаджують йони Ca<sup>2+</sup> з концентрованих розчинів, утворюючи білий кристалічний осад CaSO<sub>4</sub>:



За наявності в досліджуваному розчині етанолу осад випадає швидше.

*В и к о н а н н я мікрокрісталоскопічної реакції.* На предметне скло наносять кілька крапель солі Кальцію і подряд краплю сульфатної кислоти, з'єднують їх скляною паличкою і злегка підсушують над вогнем. Через кілька хвилин розглядають утворені

кристали під мікроскопом. Зазначимо, що це дуже характерна мікрокристалоскопічна реакція, в результаті якої утворюються кристали гіпсу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , що мають форму голок. Цю реакцію можна використати для виявлення йонів  $\text{Ca}^{2+}$  за наявності катіонів  $\text{Ba}^{2+}$ .



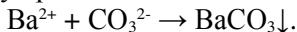
*В и к о н а н н я.* У пробірку вносять 4 – 5 крапель солі Кальцію, додають 1 мл етанолу (для збільшення повноти випадання осаду) і 5 – 6 крапель сульфатної кислоти. Спостерігають утворення білого кристалічного осаду.

**5. Забарвлення полум'я.** Солі Кальцію при внесенні їх у полум'я газового пальника забарвлюють його в цегляно-червоний колір.

*В и к о н а н н я.* На кінчику платинової дротинки вносять краплю солі Кальцію у полум'я газового пальника і спостерігають забарвлення полум'я.

### Реакції катіонів Барію $\text{Ba}^{2+}$

**1. Реакція з амоній карбонатом.** Амоній карбонат  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  утворює з розчинами солей Барію білий аморфний осад  $\text{BaCO}_3$ , який поступово переходить у кристалічний:

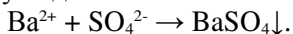


Утворений осад легко розчиняється в хлоридній, нітратній та ацетатній кислотах, але не розчиняється в сульфатній кислоті внаслідок утворення нерозчинного барій сульфату  $\text{BaSO}_4$ . Реакцію краще проводити в середовищі амоній гідроксиду.

*Виконання.* У пробірку вносять 2 – 3 краплі розчинної солі Барію, додають 2 краплі розбавленої розчину амоніаку і стільки ж розчину амоній карбонату.

Випробовують розчинення осаду у розбавлених кислотах: HCl, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH.

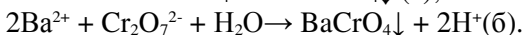
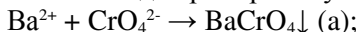
**2. Реакція з груповим реактивом (сульфатною кислотою).** Під дією сульфатної кислоти або її розчинних солей з розбавлених розчинів солей Барію виділяється білий кристалічний осад BaSO<sub>4</sub>, не розчинний у воді й кислотах:



Чутливість цієї реакції висока (10мкг), оскільки барій сульфат характеризується малою розчинністю у воді. Виявленню йонів Ba<sup>2+</sup> перешкоджають йони Ca<sup>2+</sup> і Sr<sup>2+</sup>.

*Виконання.* У пробірку вносять 2 – 3 краплі розчину солі Барію, додають стільки ж розбавленої розчину сульфатної кислоти і спостерігають випадання осаду.

**3. Реакція з хроматом або дихроматом калію.** Розчинні солі ароматної (або дихроматної) кислот виділяють з розчинів солей Барію жовтий кристалічний осад барій хромату:



Осад BaCrO<sub>4</sub> розчиняється в хлоридній і нітратній кислотах, але, на відміну від хроматів кальцію та стронцію, не розчиняється в ацетатній кислоті.

Реакція з дихроматом є специфічною і використовується для виявлення йонів Ba<sup>2+</sup> за наявності катіонів Ca<sup>2+</sup> і Sr<sup>2+</sup> та для відокремлення йонів Барію від вказаних катіонів.

*Виконання.* У пробірку вносять 2 – 3 краплі розчину солі Барію, додають такий самий об'єм калій хромату та спостерігають утворення осаду.

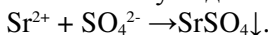
Оскільки осад BaCrO<sub>4</sub> розчиняється в мінеральних кислотах, а в процесі взаємодії йонів Барію з дихроматом утворюється кислота (див. реакцію (б)), то для повноти осадження йонів Ba<sup>2+</sup> розчином K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> до нього додають натрій ацетат CH<sub>3</sub>COONa. Тоді сильна кислота (HCl) змінюється еквівалентною кількістю слабкої ацетатної кислоти, в якій барій хромат не розчиняється.

**4. Забарвлення полум'я.** Легкі солі Барію забарвлюють полум'я газового пальника у жовто-зелений колір.

*Виконання.* На кінчику платинової дротинки вносять краплю солі Барію в полум'я газового пальника і спостерігають за забарвленням полум'я.

### Реакції катіонів Стронцію $\text{Sr}^{2+}$

- 1. Реакція з груповим реактивом (сульфатною кислотою).** Сульфатна кислота або її розчинні солі утворюють з розчинами солей Стронцію білий осад  $\text{SrSO}_4$ , який не розчиняється у воді й кислотах:

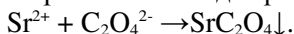


*Виконання.* У пробірку вносять 2 – 3 краплі розчину солі Стронцію, додають стільки ж розбавленого розчину сульфатної кислоти і спостерігають випадання осаду.

**2. Реакція з гіпсовою водою.** Гіпсова вода (насичений розчин  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) утворює з катіонами  $\text{Sr}^{2+}$  білий осад стронцій сульфату, тому що розчинність  $\text{SrSO}_4$  ( $\text{ДР}=3,2 \cdot 10^{-7}$ ) менша, ніж розчинність  $\text{CaSO}_4$  ( $\text{ДР}=2,5 \cdot 10^{-5}$ ). Гіпсова вода є характерним реактивом для виявлення йонів Стронцію, однак цю реакцію не можна проводити за наявності катіонів  $\text{Ba}^{2+}$ , оскільки Барій також утворює білий осад барій сульфату ( $\text{ДР}=1,1 \cdot 10^{-11}$ ). При цьому  $\text{Ba}^{2+}$  утворює осад  $\text{BaSO}_4$  за звичайних умов, а  $\text{Sr}^{2+}$  – після нагрівання розчину.

*Виконання.* До 6 – 7 крапель розчину солі Стронцію додають 10 крапель гіпсової води, суміш кип'ячать упродовж 1 – 2 хв. І залишають на 5 – 6 хв. Для охолодження. Спостерігають за появою білого дрібнокристалічного осаду.

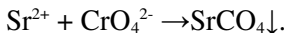
**3. Реакція з амоній оксалатом.** Амоній оксалат  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  з йонами Стронцію (II) утворює білий осад стронцій оксалату:



Осад добре розчиняється як у мінеральних, так і в ацетатній кислоті при нагріванні.

*Виконання.* До 4 – 5 крапель розчину солі Стронцію додають стільки ж реактиву. Спостерігають утворення осаду. Випробовують його розчинність у кислотах.

**4. Реакція з калій хроматом.** Розчинні солі ароматної кислоти виділяють із розчинів солей Стронцію жовтий осад стронцій хромату:



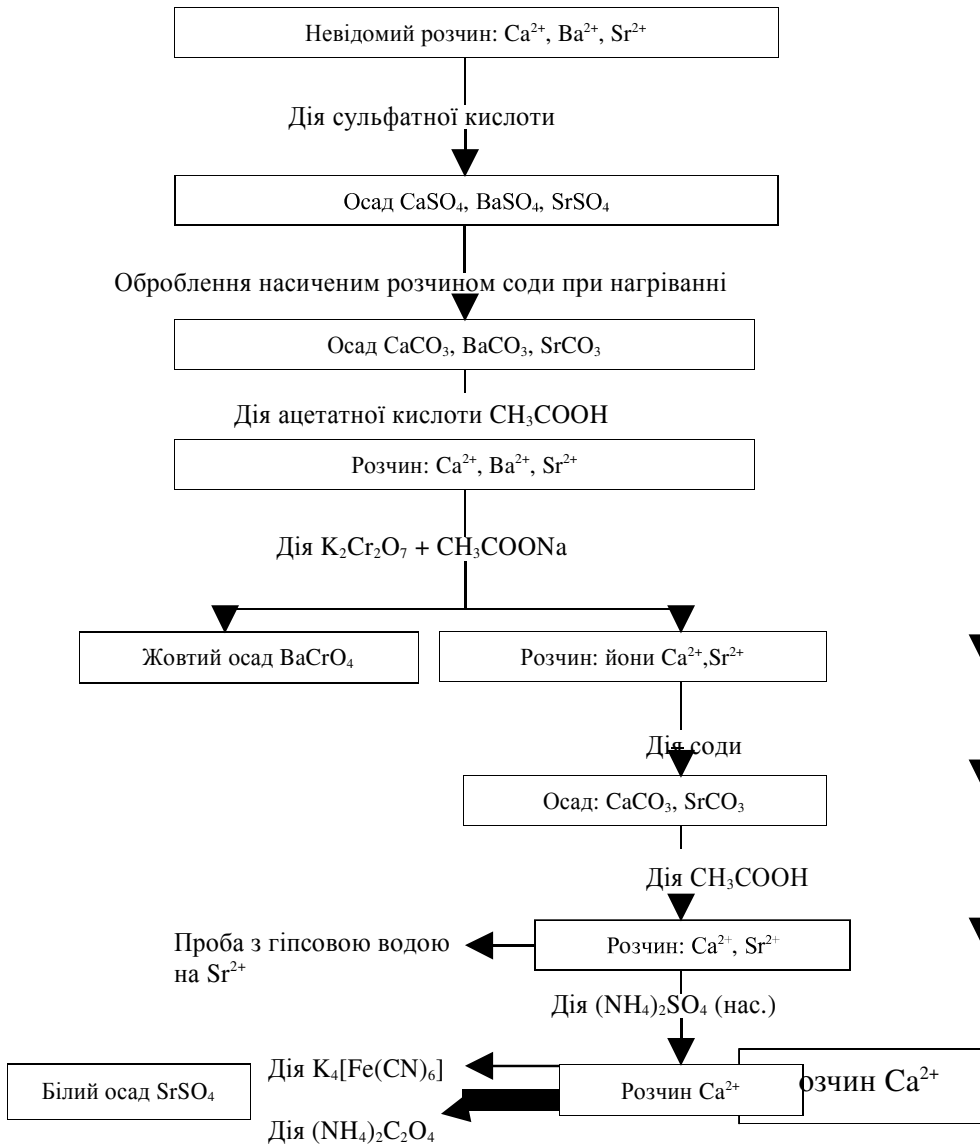
*Виконання.* У пробірку вносять 2 – 3 краплі розчину солі Стронцію і додають такий самий об'єм калій хромату. Спостерігають утворення осаду і досліджують розчинність його у кислотах.

**5. Забарвлення полум'я.** Леткі солі Стронцію забарвлюють полум'я газового пальника в карміново-червоний колір.

*Виконання.* На кінчику платинової дротинки вносять краплю солі Стронцію в полум'я газового пальника і спостерігають за забарвленням полум'я.

### **Систематичний аналіз суміші катіонів третьої аналітичної групи**

Систематичний аналіз суміші катіонів третьої аналітичної групи виконують за наведеною нижче схемою в такій послідовності:



**Схема систематичного аналізу катіонів третьої аналітичної групи**



## 1. Осадження катіонів у вигляді сульфатів

У конічну пробірку вносять 2-3 мл досліджуваного розчину, 1 мл етанолу і додають розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 М) до припинення виділення осаду. Після відстоювання осаду перевіряють повноту осадження (розчин не повинен каламутіти після додавання надлишку кислоти) і відокремлюють осад від розчину центрифугуванням.

## 2. Перетворення сульфатів катіонів III групи на карбонати

Осади сульфатів катіонів цієї групи практично не розчинні в кислотах і лугах, тому їх преводять у карбонати. Для цього одержаний осад кілька разів обробляють розчином соди  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при нагріванні. У результаті реакції утворюються розчинні в кислотах карбонати  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  і  $\text{SrCO}_3$ .

## 3. Розділення катіонів та їх виявлення

До одержаного осаду, що містить карбонати, додають ацетатну кислоту до повного розчинення осаду. З одержаного розчину спочатку осаджують йони  $\text{Ba}^{2+}$  у вигляді барій хромату  $\text{BaCrO}_4$ . Для цього до розчину додають натрій ацетат (приблизно такий самий об'єм) і діють калій дихроматом до повного виділення осаду. Поява жовтого осаду за наявності  $\text{CH}_3\text{COONa}$  свідчить про наявність йонів  $\text{Ba}^{2+}$ . Перевіряють повноту осадження йонів  $\text{Ba}^{2+}$  і відокремлюють осад від розчину центрифугуванням.

До розчину, що містить йони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Sr}^{2+}$ , додають розчин соди, відокремлюють осад і розчиняють його в ацетатній кислоті. В окремій порції розчину виявляють йони  $\text{Sr}^{2+}$  за реакцією з гіпсовою водою  $\text{CaSO}_4$ .

Для відокремлення катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  від  $\text{Sr}^{2+}$  до розчину додають амоній сульфат, який осаджує Стронцій у вигляді сульфату, а в розчині залишаються йони  $\text{Ca}^{2+}$  у вигляді комплексної сполуки  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ . Йони Кальцію виявляють за якісною реакцією з жовтою кров'яною сіллю або за допомогою реакції з амоній оксалатом.

### Контрольні запитання та завдання

1. До якої родини хімічних елементів належать катіони третьої аналітичної групи? Складіть їхні електронні формули.
2. Назвіть найхарактерніший реактив на йони  $Ba^{2+}$ . Чи відомий такий реактив на йони  $Ca^{2+}$ ?
3. Як відокремити йони  $Ba^{2+}$  від інших катіонів третьої аналітичної групи?
4. На якій реакції ґрунтується відокремлення катіонів  $Ca^{2+}$  від катіонів  $Sr^{2+}$ ?
5. Як практично виконують пробу на повноту осадження того чи іншого катіона.
6. Користуючись таблицею добутка розчинності (ДР) малорозчинних електролітів назвіть найменш розчинну сіль Кальцію і Барію.
7. У який колір забарвлюють полум'я леткі солі катіонів третьої аналітичної групи? Чим це пояснюється?
8. Чи характерні реакції утворення комплексних сполук для катіонів  $s^2$ -елементів? Які сполуки утворюються при розчиненні кальцій сульфату в амоній сульфаті при взаємодії йонів Кальцію з жовтою кров'яною сіллю?
9. Як перетворити сульфати кальцію і барію на карбонати? Для чого здійснюють таке перетворення в систематичному аналізі катіонів третьої аналітичної групи.