**ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ № 2**

***Тема:*** Якісні реакції катіонів ІІ аналітичної групи: Ag+, Hg22+, Pb2+. Аналіз суміші катіонів ІІ аналітичної групи.

***Мета:*** Вивчити якісні реакції катіонів ІІ аналітичної групи, експериментально дослідити умови виконання аналітичних реакцій, властивості отриманих сполук та провести аналіз суміші катіонів ІІ аналітичної групи.

***Контрольні запитання***

1. Які катіони відносяться до II аналітичної групи? Назвати групові реактиви.
2. Чому до суміші катіонів II групи спочатку приливають розчин HCl, а потім NH3?
3. За допомогою яких реакцій можна відкривати Ag+?
4. На чому базується відділення Pb2+ від Ag+, Hg22+?
5. Як відкрити Pb2+?
6. Чому при дії NH3 на суміш AgCl і Hg2Cl2 відбувається почорніння осаду? Що переходить при цьому в розчин?
7. За допомогою яких реакцій можна відкрити іон Hg22+?
8. Яку роль відіграє HNO3 при відкритті Ag+?
9. Який із катіонів II групи проявляє амфотерні властивості?

10. Хід аналізу: а) Pb2+ і Ag+ ;

б) Pb2+ і Hg22+;

в) Ag+ і Hg22+.

**ХАРАКТЕРИСТИКА ІІ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ КАТІОНІВ**

До ІІ аналітичної групи катіонів відносяться іони Pb2+,Hg22+, Ag+. Солі цих катіонів майже всі погано розчиняються у воді. Добре розчиняються тільки нітрати катіонів цієї групи, а також аргентум і плюмбум ацетат. Катіони Pb2+,Hg22+, Ag+ безбарвні.

Гідроксиди аргентуму та гідраргіруму (I) є нестійкими сполуками і в момент утворення розпадаються на відповідний оксид і воду. Гідроксид Рb(ОН)2 є важко розчинним слабким електролітом і має амфотерні властивості, тобто при дисоціації утворюють одночасно і іони гідрогену Н+, і гідроксид-іони ОН-:

Pb2+ + 2OH-↔ Pb(OH)2 + 2H2O ↔ 2H+ + [Рb (ОН)4]2-

При дисоціації плюмбум гідроксиду (II) за типом кислоти утворюється комплексний іон [Рb(ОН)4]2-. Цим і пояснюється взаємодія амфотерних гідроксидів з кислотами і лугами. При додаванні до плюмбум гідроксиду (II) кислоти зростає концентрація іонів гідрогену. Згідно з правилом Ле-Шательє, дисоціація Pb(OH)2 по типу кислоти пригнічується, а за типом основи посилюється. У результаті осад Pb(OH)2 розчиняється і утворюється сіль, в якій плюмбум є катіоном:

Pb(OH)2 + 2HNO3 = Pb(NO3)2 + 2Н2O

При додаванні до плюмбум гідроксиду (II) лугу зростає концентрація іонів ОН-. Рівновага в системі знову порушується, але тепер переважає дисоціація Рb(ОН)2 по типу кислоти. Тоді реакція взаємодії з лугом проходить з утворенням комплексної солі:

Н2[Рb(ОН)4] + 2NaOH = Na2[Pb(ОН)4] + 2Н2O

або

Рb(ОН)2 + 2NaOH = Na2[Рb(ОН)4]

Солі катіонів ІІ групи піддаються гідролізу і їх розчини мають кислу реакцію. Іони Pb2+, Ag+ і Hg22+ здатні утворювати комплексні сполуки. Катіон Ag+ утворює комплексні іони з аміаком, CN-, SO32- та ін. Завдяки цій здатності можна переводити в розчин солі аргентуму (AgCl, AgBr тощо) у вигляді розчинних комплексних солей, що широко застосовується в якісному аналізі.

Груповим реактивом для ІІ аналітичної групи є розбавлена хлоридна кислота або її розчинні у воді солі. При дії групового реактиву утворюються білі сирнисті осади PbCl2, AgCl, Hg2Cl2, причому іони Рb2+ повністю не осаджуються. Всі розчинні сполуки плюмбуму і гідраргіруму отруйні. Сполуки катіонів ІІ групи знаходять широке застосування в медицині і фармації. Іони аргентуму в дуже низькій концентрації стерилізують воду і пригнічують розвиток бактерій. Аргентум нітрат використовують при лікуванні захворювань очей. Колларгол (колоїдне срібло) застосовують для промивання гнійних ран, сечового міхура і при гнійних кон'юнктивітах. Протаргол – препарат аргентуму – застосовують як в'яжучий засіб для змащування слизових оболонок верхніх дихальних шляхів. Основний ацетат плюмбуму (II) застосовується для примочок і компресів, плюмбум оксид (II) РbО – для виготовлення свинцевого пластиру.

**Характерні реакції катіонів Ag+**

1. Реактив НCl, KCl.

З аніонами Cl¯ катіони Ag+ утворюють відповідно білий аморфний осад аргентум хлориду AgCl. До 2 крапель розчину AgNO3 додають 2 краплі розведеної НСl. До розчину з осадом додають 5 крапель концентрованого розчину аміаку і збовтують до розчинення, потім ще додають 6 крапель концентрованої нітратної кислоти:

AgCl + 2NH3 = [Ag(NH3)2]Cl

[Ag(NH3)2]Cl + 2HNO3 = 2NH4NO3 + AgCl

2. Реактив KJ.

З аніонами J¯ катіони Ag+ утворюють жовтий аморфний осад аргентум йодиду AgJ.

Напишіть рівняння реакції.

3. Реактив K2CrO4 – калій хромат.

Хромат іони CrO42- утворюють з катіонами Ag+ осад цегляного кольору Ag2CrO4, розчинний в HNO3  та NH3.

Тому реакцію можна проводити в нейтральному або слабо лужному середовищі. Беруть в пробірку 2-3 краплі розчину AgNO3 і добавляють 3-4 краплі дистильованої води і 1-2 краплі розчину K2CrO4.

Напишіть рівняння реакції.

**Характерні реакції катіонів Hg22+**

1. Реактив NH3.

При дії на гідраргірум хлорид утворюється чорний осад, за рахунок виділення металічної ртуті:

Hg

Hg2Cl2 + NH3 →[Hg2NH2 Cl] [HgNH2]Cl

2. Реактив КІ.

З розчином КІ катіони Hg22+ утворюють осад брудно-зеленого кольору:

Hg22+ + 2І ‾ → Hg2I2 ↓

3. Реактив К2CrO4 .

Іони CrO4 2‾, при нагріванні, утворюють з Hg22+ осад червоно-бурого кольору:

Hg22+ + CrO42‾ = Hg2CrO4↓

Осад нерозчинний в лугах і розведеній CH3COOH, а розчинний в концентрованій HNO3.

**Характерні реакції катіонів Pb2+**

1. Реактив КІ.

З аніонами І‾ утворюють яскраво-жовтий осад PbI2.

Pb(NO3)2 + 2KI = PbI2↓+ 2KNO3

Pb2++ 2I ‾  = PbI2↓

До 2 крапель розчину Pb(NO3)2 додають 2 краплі розчину KI. До отриманого розчину додають 0,5 мл води і 3-4 краплі розведеної CH3COOH, нагрівають 2 хвилини, а потім охолоджують під холодною водою, з’являються золоті краплинки (реакція «золотого дощу»).

2. Реактив H2SO4.

Іони SO42+ осаджують катіони Pb2+ у вигляді білого кристалічного осаду. Напишіть рівняння реакції. Осад розчиняється при нагріванні в лугах:

PbSO4 + 4KOH = K2[Pb(OH)4] + K2SO4

3. Реактив К2CrO4 .

З аніонами CrO42− катіони Pb2+ утворюють осад жовтого кольору PbCrO4, який не розчиняється в оцтовій кислоті, але розчиняється в лугах та нітратній кислоті.

Pb(NO3)2 + K2CrO4 = PbCrO4↓ + 2KNO3

Pb2+ + CrO42− = PbCrO4↓

**Хід аналізу катіонів ІІ групи.**

До досліджуваного розчину (2-3 мл) додають рівний об’єм спирту або ацетону для зниження розчинності PbCl2 та 2 н розчин хлоридної кислоти. Осад хлоридів, який утворився, відфільтровують. У фільтраті роблять пробу на повноту осадження катіонів ІІ групи, додаючи до нього ще 1-2 краплі хлоридної кислоти. Відсутність помутніння в пробі означає, що катіони ІІ групи осаджені повністю.

Осад хлоридів, не знімаючи з фільтра, промивають невеликими порціями (1-2 мл) гарячої води. Плюмбум хлорид при цьому розчиняється і переходить в промивні води, де його відкривають реакцією з КІ. Якщо катіони Pb2+ відкриті, то осад промивають водою до повного усунення із нього PbCl2.

Після цього осад, який залишився на фільтрі, обробляють невеликою кількістю (1-2 мл) розчину NH3. Почорніння осаду при цьому є ознакою наявності в ньому катіонів гідраргіруму Hg22+. В одержаному аміачному розчині відкривають катіони Ag+. Для цього розчин підкислюють розведеною нітратною кислотою для руйнування аміачного комплексу [Ag(NH3)2]Cl, якщо він є в розчині. Помутніння розчину при підкисленні означає випадання осаду AgCl, тобто наявність в розчині катіонів Ag+.

***Тема:*** Якісні реакції катіонів ІІІ аналітичної групи: Ва2+,Sr2+, Са2+. Аналіз суміші катіонів І, ІІ та ІІІ аналітичних груп.

***Мета:*** Вивчити якісні реакції катіонів ІІІ аналітичної групи, експериментально дослідити умови виконання аналітичних реакцій, властивості отриманих сполук та провести аналіз суміші катіонів І, ІІ та ІІІ аналітичних груп.

***Контрольні запитання***

1. Яка розчинність сульфатів катіонів III групи? Чому при дії групового реактиву (H2SO4) на розчин, який містить катіони ІІІ групи, катіони Са2+ осаджуються не повністю (необхідно проводити додаткове осадження)?
2. Присутність яких речовин знижує розчинність кальцій сульфату?
3. Чи можливо виявити Ва2+ в присутності Са2+і Sr2+?
4. Чи можливо виявити Са2+ реакцією з амоній оксалатом в присутності Sr2+ і Ва2+?
5. Які реакції будуть відбуватись, якщо до розчину, який містить іони Са2+і Sr2+, прилити надлишок розчину амоній сульфату?
6. Яким реактивом можна виявити іони Са2+ в присутності іонів Sr2+ і Ва2+?
7. Для чого переводять сульфати катіонів III групи в карбонати?
8. Як виявити катіони III групи при їх сумісній присутності?

**ХАРАКТЕРИСТИКА ІІІ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ КАТІОНІВ**

До ІІІ групи катіонів відносяться іони двовалентних металів Ва2+,Sr2+ та Са2+. Ці катіони безбарвні. Галогеніди, нітрати і ацетати цих катіонів добре розчиняються у воді. Гідроксиди катіонів цієї групи є сильними електролітами та розчинність їх зменшується в послідовності Ва(ОН)2 → Sr(OH)2 → Са(ОН)2. Сульфати барію, стронцію і кальцію погано розчиняються у воді, тому груповим реактивом є сульфатна кислота. Найменш розчинний барій сульфат, а найбільш розчинний – кальцій сульфат. Внаслідок цього при додаванні сульфатної кислоти до суміші катіонів ІІІ групи осад BaSO4 виділяється миттєво, навіть з розведених розчинів, осад SrSO4 – через деякий час, a CaSO4 – тільки з концентрованих розчинів солей кальцію. Осадження CaSO4 завжди буває неповним.

Солі барію і кальцію широко поширені в природі. Природна вода містить в розчині солі кальцію, чим обумовлена її твердість. Кальцій є одним з основних структурних компонентів кісток людини і тварин. Він необхідний для здійснення процесу передачі нервових імпульсів, для скорочення скелетних і гладких м'язів, кальцій бере участь в процесі згортання крові. Сполуки кальцію і барію входять до складу багатьох фармацевтичних препаратів. Кальцій сульфат (гіпс) застосовують при накладанні пов'язок і виготовленні зубних порошків. Кальцій хлорид і глюконат використовують для лікування при алергічних захворюваннях. Барій сульфат застосовується при рентгеноскопічних дослідженнях шлунка і кишечника як контрастний засіб (BaSO4 не пропускає рентгенівські промені).

**Характерні реакції катіону Ва2+**

1. Реактив К2CrO4.

З іонами CrO42‾ катіони Ba2+ утворюють світло-жовтий кристалічний осад BaCrO4, нерозчинний в оцтовій кислоті.

В пробірку поміщають 3 краплі розчину барій хлориду, додають 3 краплі розчину калій хромату і 3 краплі розчину оцтової кислоти.

Напишіть рівняння реакції.

Ця властивість відрізняє BaCrO4 від SrCrO4, осад якого розчиняється в оцтовій кислоті. Катіони Ca2+ з хромат-іонами осад не утворюють. Тобто катіони Ba2+ можна відкривати даною реакцією в присутності катіонів Sr2+ та Са2+.

2. Реактив K2Cr2O7.

Аналогічно взаємодіють з іонами Ва2+ іони Cr2O72+. В пробірку поміщають 3 краплі барій хлориду, додають 3 краплі розчину калій біхромату і 4-5 крапель розчину натрій ацетату і нагрівають на водяній бані:

2BaCl2 +K2Cr2O7 + H2O = 2BaCrO4↓ + 2HCl + 2KCl

2Ba2+ + Cr2O72+ + H2O = 2BaCrO4 + 2H+

В осад при даній реакції випадає не BaCr2O7, а BaCrO4, так як барій біхромат нестійкий в водних розчинах. Кислоту, яка утворюється в ході реакції, зв’язують дією натрій ацетату, при цьому утворюється мало дисоційована оцтова кислота:

Н+ + СН3СОО- → СН3СООН

**Характерні реакції катіону Sr2+**

1. Реактив СаSО4 (гіпсова вода).

Катіони Sr2+ відкривають дією розчину СаSО4 (гіпсова вода). Ця реакція базується на суттєво різній розчинності сульфатів стронцію та кальцію (ДР SrSO4 ‹ ДР СаSО4).

Sr2+ + CaSO4 → SrSO4↓ + Ca2+

розчин

До порції досліджуваного розчину (4-6 крапель) додають рівний об’єм гіпсової води, нагрівають суміш на водяній бані 4-5 хвилин і дають постояти. Випадання невеликої кількості кристалічного осаду буде ознакою наявності катіонів Sr2+.

**Характерні реакції катіонів Са2+**

1. Реактив (NH4)2C2O4.

Катіони кальцію можна відкривати дією амоній оксалату в оцтовокислому середовищі, при цьому утворюється осад CaС2O4, практично нерозчинний в оцтовій кислоті.

У пробірку наливають 3 краплі розчину CaCl2, краплю розчину оцтової кислоти, потім додають 3 краплі розчину амоній оксалату і 2 краплі розчину аміаку. Напишіть рівняння реакції.

Цій реакції заважають катіони Ва2+ і Sr2+, які необхідно усунути із сфери реакції. Із всіх реакцій ця реакція найбільш чутлива.

У ході аналізу катіони Ва2+ усувають перед відкриттям іонів Sr2+, тому для перевірки на катіони Са2+ необхідно провести відділення катіонів Sr2+. Для цього використовують реакцію з амоній сульфатом. На відміну від SrSO4, кальцій сульфат значно розчиняється в надлишку амоній сульфату з утворенням нестійкої комплексної солі:

CaSO4↓ + (NH4)2SO4 → (NH4)2[Ca(SO4)2]

Sr2+ іони переходять в осад і можуть бути відділені від іонів Са2+, які залишаються в розчині у вигляді даної комплексної солі.

2. Реактив K4[Fe(CN)6].

Дана реакція характерна, іони Са2+ в присутності NH4+ при нагріванні з K4[Fe(CN)6] утворюють білий кристалічний осад. Дана реакція малочутлива.

Катіони Ва2+ і Sr2+ даної реакції не дають.

До досліджуваного розчину приливають невелику кількість розчинів NH4Cl і K4[Fe(CN)6] та нагрівають до кипіння. Через деякий час випадає білий кристалічний осад комплексної солі:

Са2+ + 2NH4+ + [Fe(CN)6]4- → (NH4)2Ca[Fe(CN)6]

# **Хід аналізу катіонів III групи**

1. Виявлення та вилучення іонів Ва2+.

У пробірку поміщають 3 краплі досліджуваного розчину, 3 краплі натрій ацетату та 3 краплі калій біхромату.

Якщо випадає осад, який свідчить про наявність цих іонів в досліджуваному розчині, то необхідно провести реакцію їх видалення із фільтрату, в якому знаходяться катіони III групи, тим же реактивом. Осад барій біхромату відфільтровують та відбирають. У розчині який залишився, перевіряють повноту осадження іонів барію, додаючи 1 краплю розчину натрій ацетату і 1-2 краплі розчину калій хромату.

2. Переосадження іонів Sr2+ і Са2+

Фільтрат після вилучення іонів Ва2+ містить аніони СrО42-, які заважають відкриттю катіонів Sr2+ і Са2+. Для їх вилучення фільтрат нагрівають до кипіння, додають по краплях концентрований розчин аміаку до лужного середовища, а потім розчин калій або натрій карбонату (3н). Потім знову нагрівають 7-10 хвилин на киплячій водяній бані. Випадає осад СаСО3, SrСО3.Цей осад відфільтровують, промивають на фільтрі гарячою водою від іонів СrО42-, які мають жовтий колір. Фільтрат та промивні води відкидають.

Промитий осад розчиняють у гарячій 2н оцтовій кислоті і в отриманому розчині відкривають катіони Sr2+ і Са2+.

Якщо при нагріванні Na2CO3 або К2СО3 осад не утворюється, то це вказує на відсутність у розчині катіонів Sr2+ і Са2+.

3. Виявлення катіонів Sr2+.

У окремій порції розчину (3-4 краплі відкривають Sr2+ реакцією з гіпсовою водою (5-6 крапель). Якщо результат реакції позитивний, тобто у розчині виявлені катіони Sr2+, то їх треба вилучити, так як вони заважають відкриттю катіонів Са2+.

Для цього розчин, у якому знаходяться катіони Sr2+ і Са2+, нагрівають до кипіння, та додають до нього насичений розчин (NH4)2SO4, знову нагрівають 10 хв. на киплячий водяній бані. Катіони Sr2+ при цьому випадають у вигляді SrSO4, який відфільтровують та відкидають. У фільтраті роблять пробу на повноту вилучення іонів Sr2+, після чого можна проводити реакції на катіони Са2+, які залишилися в розчині у вигляді комплексних іонів [Са(SO4)2]2-.

4. Виявлення катіонів Са2+.

Фільтрат, який залишився після вилучення іонів Sr2+ нагрівають, підкислюють 2н оцтовою кислотою, додають амоній оксалат, розчин аміаку і нагрівають. Поява білого осаду свідчить про наявність катіонів Са2+.