

Лекція. 3.

Тема. Рівноваги в гетерогенних системах. Катіони II та III аналітичних груп.

Мета. Ознайомити студентів з гетерогенними системами, добутком розчинності, умовами утворення та розчинення осадів, систематичним аналізом катіонів II та III аналітичних груп.

Вступ. Катіони Плюмбуму, Меркурію(I) і Аргентуму за кислотно-основною класифікацією становлять другу групу катіонів, груповим реагентом якої є розчин хлоридної кислоти. Під час виконання аналізу необхідно звернути увагу на те, що препарати катіонів цієї групи є отруйними і вимагають особливої обережності під час роботи з ними.

План.

1. Гетерогенні системи. Добуток розчинності.
2. Умови утворення та розчинення осадів.
3. Катіони II аналітичної групи. Реакції катіонів Ag^+ , Hg_2^{2+} , умови їх виконання.
4. Систематичний хід аналізу катіонів II аналітичної групи.
5. Катіони III аналітичної групи. Реакції катіонів Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , умови їх виконання.
6. Систематичний хід аналізу катіонів III аналітичної групи.
7. Систематичний хід аналізу суміші катіонів I, II, III аналітичних груп.

Ключові слова і терміни

Гетерогенна система	Реакції йонів аргентуму (I)
Добуток розчинності K_s	Реакції йонів плюмбуму (II)
Показник добутку розчинності pK_s	Реакції йонів димеркурію (I)
Розчинність S	Систематичний хід аналізу катіонів II аналітичної групи
Розчини ненасичені, насичені, перенасичені	III аналітична група катіонів
Умови утворення і розчинення осадів	Груповий реагент на III аналітичну групу катіонів
Груповий реагент II аналітична група катіонів	Лужноземельні метали
Груповий реагент на II аналітичну групу катіонів	Діелектрична проникність
p -елементи	Переосадження
d -елементи	Реакції йонів барію
Реакції дисмутації або диспропорціювання	Реакції йонів стронцію
Реакції дисмутації або диспропорціювання	Реакції йонів кальцію
Поляризуюча дія	Систематичний хід аналізу III аналітичної групи катіонів
Реакції осадження	Попередні випробування
Реакції комплексоутворення	Систематичний хід аналізу суміші катіонів I-III аналітичних груп
Реакції окиснення-відновлення	катіонів

Зміст лекції.

1. Гетерогенні системи. Добуток розчинності.

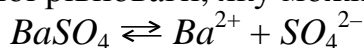
В аналітичній хімії велике значення мають гетерогенні системи «осад – насичений розчин».

Слід пам'ятати про те, що абсолютно нерозчинних речовин не існує, тому якщо в розчині утворився осад, то рідина над розчином уявляє собою насичений розчин даного малорозчинного електроліту. Розчин, що перебуває у динамічній рівновазі з відповідною твердою фазою, називається *насиченим*. Надалі називатимемо насиченим розчином систему «осад – насичений розчин».

Процес утворення насиченого розчину на прикладі $BaSO_4$ можна представити таким чином. Якщо деяку кількість $BaSO_4$ (малорозчинна речовина, що має йонні кристалічні ґрати) помістити в хімічний стакан і налити воду, то відбуватимуться наступні процеси: оскільки $BaSO_4$ малорозчинний у воді, він залишиться на дні стакана; потім йони Ba^{2+} і SO_4^{2-} , що знаходяться на поверхні осаду, гідратуються диполями води і в гідратованому вигляді частково переходять у розчин.

Розчинення осаду відбувається зі швидкістю v_1 . Але гідратовані йони SO_4^{2-} і Ba^{2+} , що хаотично рухаються в розчині і стикаються з поверхнею осаду, осідатимуть на ньому, тобто знову відбуватиметься утворення осаду зі швидкістю v_2 . Швидкість розчинення осаду пропорційна концентрації йонів Ba^{2+} і SO_4^{2-} на одиниці поверхні твердої фази, але оскільки розчинність $BaSO_4$ дуже мала, то можна вважати, що число їх на поверхні твердої фази практично не змінюється, тобто $v_1 = K_1(const)$.

Швидкість процесу осадження v_2 визначається числом зіткнень йонів Ba^{2+} і SO_4^{2-} з одиницею поверхні осаду за одиницю часу та пропорційна концентраціям, а точніше, активностям йонів у розчині, отже: $v_2 = K_2 \cdot a(Ba^{2+}) \cdot a(SO_4^{2-})$, де K_2 – коефіцієнт пропорційності (константа швидкості осадження), є величиною постійною за даної температури. На початку процесу $v_1 > v_2$, але потім настає момент, коли швидкості процесів стануть однаковими $v_1 = v_2$, тобто за одиницю часу стільки йонів Ba^{2+} і SO_4^{2-} перейде в розчин з поверхні осаду, скільки їх знову осяде на його поверхні. Настає момент динамічної рівноваги, яку можна представити рівнянням:



Але оскільки $V_1 = V_2$ то

$$K_1 = K_2 \cdot a(Ba^{2+}) \cdot a(SO_4^{2-})$$

Перетворимо цю рівність:

$$\frac{K_1}{K_2} = a(Ba^{2+}) \cdot a(SO_4^{2-})$$

Відношення:

$$\frac{K_1}{K_2} = const = K_s^0(BaSO_4)$$

$$K_s^0(BaSO_4) = a(Ba^{2+}) \cdot a(SO_4^{2-})$$

(згідно з ІЮПАК, добуток розчинності позначається як K_s^0).

Таким чином, K_s^0 – добуток розчинності йонів у насиченому розчині малорозчинного сильного електроліту. Цей добуток є величиною постійною за даної температури. K_s^0 – термодинамічна величина, але оскільки $a = c \cdot f$, підставивши їх значення, одержимо:

$$K_s^0(BaSO_4) = [SO_4^{2-}] \cdot [Ba^{2+}] \cdot f(Ba^{2+}) \cdot f(SO_4^{2-}),$$

де: $[SO_4^{2-}]$ і $[Ba^{2+}]$ – рівноважні концентрації йонів у насиченому розчині;
 f – коефіцієнт активності йонів.

У насичених розчинах малорозчинних електролітів концентрації йонів дуже малі і сили міжйонної взаємодії практично відсутні. Тому без помітної погрішності можна вважати, що $f(Ba^{2+})$ і $f(SO_4^{2-})$, – практично рівні одиниці. Тоді:

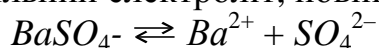
$$K_s(BaSO_4) = [SO_4^{2-}] \cdot [Ba^{2+}]; \quad pK_s = -\lg K_s,$$

де pK_s – показник добутку розчинності.

Правило добутку розчинності в 1889 році сформулював В. Нернст, застосувавши закон діючих мас до процесу осадження електроліту з його насиченого розчину. Це правило свідчить, що добуток активностей (концентрацій) йонів малорозчинної солі в її насиченому розчині є величина постійна за постійної температури.

Надалі використовуватимемо не термодинамічні значення K_s^0 , а концентраційне K_s (значення K_s наведені в довідковій літературі). Концентрація речовини в насиченому розчині характеризує її розчинність S , яка є величиною постійною в даному розчиннику за даної температури. Це дозволяє обчислити K_s за відомою розчинністю речовини.

Наприклад, вважаючи, що розчинність $S(BaSO_4) = 1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, легко обчислити $K_s(BaSO_4)$. Молекули $BaSO_4$, які перейшли в розчин за рахунок розчинності, як сильний електроліт, повністю дисоціюють на йони:



Отже, з кожної молекули $BaSO_4$ утворюється по одному Ba^{2+} і SO_4^{2-} йону. Таким чином: $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = S(BaSO_4) = 1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Але для системи:

$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$
$$K_s = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = (1,05 \cdot 10^{-5})^2 = 1,1 \cdot 10^{-10}, \quad K_s = S^2.$$

Добуток розчинності розраховується з рівноважних концентрацій йонів, що відповідають розчинності даної речовини в насиченому розчині, і дозволяє визначити умови утворення насичених, ненасичених, перенасичених розчинів. Розчин електроліту BA , в якому $[B^+] \cdot [A^-] = K_s$, називається насиченим розчином. Розчин, в якому $[B^+] \cdot [A^-] < K_s$ – ненасиченим. Розчин, в якому $[B^+] \cdot [A^-] > K_s$ – перенасиченим.

2. Умови утворення та розчинення осадів.

На підставі величин K_s , що наведені в довідковій літературі, і правила добутку розчинності можна провести наступні розрахунки:

1. Розчинність речовини. Оскільки K_s характеризує розчинність речовини, то, знаючи його величину, можна визначити концентрацію йонів даного електроліту в його насиченому розчині, тобто його розчинність у моль/дм³.

Наприклад, $K_s(PbSO_4)$ за 25°C дорівнює $1,8 \cdot 10^{-8}$. Визначимо його розчинність в моль/дм³: $S(PbSO_4) = X$ моль/дм³. Оскільки $PbSO_4$ малорозчинний, то

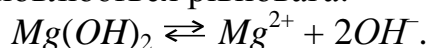


Але з кожної молекули, що перейшла у розчин, утворюється по одному йону Pb^{2+} і SO_4^{2-} , отже, $[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = S(PbSO_4) = x$ моль/дм³.

$$K_s = S \cdot S = S^2, S = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-8}} = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

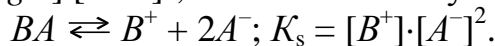
Отже, для бінарних електролітів типу BA ($PbSO_4$, $AgCl$, $BaCrO_4$ та ін.) $S = \sqrt{K_s}$.

Якщо електроліт не бінарний, як, наприклад, $Mg(OH)_2$, то в його насиченому розчині встановлюється рівновага:



В цьому випадку з однієї молекули $Mg(OH)_2$, що розпалася на йони, утворюється один йон Mg^{2+} і $2OH^-$. Тоді $[Mg^{2+}] = S(Mg(OH)_2)$, а $[OH^-] = 2S(Mg(OH)_2) \Rightarrow K_s(Mg(OH)_2) = S(2S)^2 = 4S^3$. Коефіцієнти перед концентраціями йонів у формули K_s входять як показники ступенів концентрації цих йонів.

$K_s(Mg(OH)_2) = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2$, або в загальному вигляді:



Для електроліту типу BA_2 розчинність дорівнює:

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}.$$

Аналогічно для електроліту складу: $B_m A_n \rightleftharpoons mB^{n+} + nA^{m-}$

$$K_s = [B^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n.$$

З однієї молекули $B_m A_n$, що перейшла в розчин, концентрація якого дорівнює $S(B_m A_n)$, утворюється відповідно mB^{n+} і nA^{m-} .

Тоді:

$$[B^{n+}] = mS, [A^{m-}] = nS, \Rightarrow K_s = (mS)^m \cdot (nS)^n = S^{m+n} \cdot m^m \cdot n^n.$$

отже, для електроліту типу $B_m A_n$ розчинність дорівнює:

$$S = \sqrt[m+n]{K_s / m^m \cdot n^n}.$$

2. Умови утворення осаду. За правилом добутку розчинності неможливе існування таких розчинів, у яких добуток активностей (концентрацій) йонів у відповідних ступенях перевищував би табличне значення K_s за даної температури. Якщо йонний добуток малорозчинного електроліту перевищить K_s , то відбудеться утворення осаду і концентрація йонів в розчині над ним зменшиться до таких значень, які б відповідали правилу добутку розчинності.

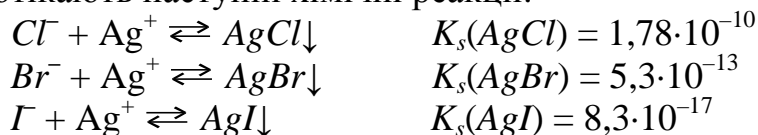
Для утворення осадів необхідне перевищення величини добутку концентрації йонів малорозчинного електроліту над величиною K_s . Це

дозволяє вирішити питання, чи випадають осад в розчинах з певними концентраціями. Наприклад, розрахуємо, чи відбудеться утворення осаду під час змішування однакових об'ємів 0,02 М розчинів $BaCl_2$ і Na_2SO_4 ?

Після змішування концентрація йонів $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 0,01$ моль/дм³ (зменшиться у 2 рази).

$$[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] > K_s(BaSO_4); (1,0 \cdot 10^{-4})^2 > 1,1 \cdot 10^{-10} \Rightarrow \text{осад утворюється.}$$

3. Послідовність осадження. Розглянемо для прикладу суміш галогенідів. Обробимо цю суміш розчином $AgNO_3$, що підкислений нітратною кислотою. При цьому протікають наступні хімічні реакції:



Виходячи з умови утворення осадів, можна відзначити, що в першу чергу перевищується значення добутку концентрацій над $K_s(AgI)$, як величиною найменшою в цьому ряду, тобто в першу чергу випадатиме осад AgI , потім – $AgBr$ і далі – $AgCl$. Порядок розчинення суміші цих осадів (наприклад, під час обробки його розчином амоніаку) – буде зворотним.

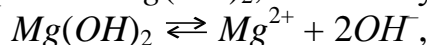
Таким чином, для порівняння розчинності сильних малорозчинних електролітів однотипного складу можливо порівнювати відповідні значення K_s . Якщо електроліти не однотипні, то для визначення послідовності осадження або розчинення необхідно порівнювати не величини K_s , а відповідні значення розчинності цих осадів.

Наприклад: визначити послідовність осадження Cl^- і CrO_4^{2-} – при дії на них розчину $AgNO_3$.

$$\begin{array}{ll} Cl^- + Ag^+ \rightleftharpoons AgCl \downarrow & K_s(AgCl) = 1,78 \cdot 10^{-10} \\ S(AgCl) = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3; & \\ CrO_4^{2-} + 2Ag^+ \rightleftharpoons Ag_2CrO_4 \downarrow & K_s(Ag_2CrO_4) = 1,1 \cdot 10^{-12} \\ S(Ag_2CrO_4) = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{4}} = 6,58 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3. & \end{array}$$

Виходячи з величини розчинності S , у першу чергу осідають Cl^- -йони, а потім CrO_4^{2-} -йони. На цьому основана дія індикатору в методі Мора.

4. Умови, що впливають на розчинність. Ці умови можна обґрунтувати, виходячи з величини K_s для малорозчинного електроліту. Наприклад, є насичений розчин $Mg(OH)_2$, тобто існує рівновага:



для якої:

$$K_s = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2.$$

Додамо до осаду розчин сильного електроліту $NaOH$, який створює в розчині велику концентрацію OH^- -йонів, оскільки повністю дисоціює за рівнянням:



В результаті цього $[OH^-]$ в насиченому розчині сильно збільшиться, а оскільки $K_s = const$, то $[Mg^{2+}]$ зменшиться в стільки разів, щоб значення $K_s(Mg(OH)_2)$ не змінилося. Йони Mg^{2+} , зв'язуючись надлишком OH^- -йонів,

випадають в осад і рівновага зміщується вліво, тобто розчинність осаду $Mg(OH)_2$ зменшується.

Відповідно до правила добутку розчинності при збільшенні концентрації одного з йонів, що входять до складу осаду, концентрація іншого йона зменшується, і навпаки, якщо концентрація одного зменшуватиметься, то іншого – буде збільшуватися.

Таким чином, для зменшення розчинності речовини необхідно ввести в розчин йони, однойменні з осадом. Дійсно, розчинність $Mg(OH)_2$ дорівнює:

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{4}} = \sqrt[3]{4,5 \cdot 10^{-12}} = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

$$[Mg^{2+}] = S = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3;$$

$$[OH^-] = 2S = 1,65 \cdot 10^{-4} \cdot 2 = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Додамо розчин $NaOH$, щоб $[OH^-]$ стала 10^{-2} моль/дм³.

$[OH^-] = [NaOH] = 10^{-2}$ моль/дм³, а $[Mg^{2+}]$ – що визначає розчинність $Mg(OH)_2$ буде дорівнювати:

$$S(Mg(OH)_2) = [Mg^{2+}] = \frac{K_s^0}{[OH^-]^2} = \frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{10^{-4}} = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3,$$

тобто розчинність $Mg(OH)_2$ зменшилась у $\frac{1,65 \cdot 10^{-4}}{1,8 \cdot 10^{-7}} = 9 \cdot 10^2 = 900$ разів.

На розчинність електроліту впливають не тільки однойменні, але й йони інших електролітів, введені в розчин. Це обумовлено тим, що у присутності сторонніх йонів збільшується йонна сила розчину μ , яка впливає на значення коефіцієнтів активності, а отже, і на активність йонів.

Наприклад, $S(AgCl) = 1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Визначимо, як зміниться розчинність $AgCl$ у присутності $0,1 \text{ M } KNO_3$. $[K^+] = [NO_3^-] = 10^{-1}$ моль/дм³. $\mu = 1/2(0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1$.

Для $\mu = 0,1$ відповідно $f(Ag^+) = f(Cl^-) = 0,78$ (довідкові дані).

$$S = \sqrt{\frac{K_s}{f(Ag^+) \cdot f(Cl^-)}} = \sqrt{\frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{(0,78)^2}} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

$S(AgCl)$ збільшилась в $\frac{1,70 \cdot 10^{-5}}{1,33 \cdot 10^{-5}} = 1,35$ разів.

На розчинність осадів також впливають електроліти, які реагують з йонами, що входять до складу осаду.

Наприклад, додамо до насиченого розчину $Mg(OH)_2$ розчин HCl .

В розчині $[OH^-]$ зменшиться, а оскільки $K_s(Mg(OH)_2) = const$, то $[Mg^{2+}]$ збільшиться за рахунок розчинення додаткової кількості осаду.

Таким чином, щоб викликати розчинення осаду, необхідно зменшити концентрацію одного з йонів у насиченому розчині даного електроліту за рахунок зв'язування цих йонів у менш розчинну або газувату сполуку, або в слабкий електроліт.

Концентрація $[OH^-]$ в насиченому розчині $Mg(OH)_2$, як показано вище, дорівнює $3,3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Після додавання HCl в концентрації 10^{-2} моль/дм³:

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ моль/дм}^3.$$

Розчинність речовини за постійних температури і тиску визначається також властивостями і природою розчинника. Електростатична теорія розчинів пов'язує розчинність речовини з діелектричною проникністю розчинника. Так, розчинність неполярних речовин, як правило, збільшується із зменшенням діелектричної проникності розчинника. Введення неводного розчинника у водний розчин може викликати зниження розчинності неорганічних речовин. Наприклад, так осаджують $CaSO_4$ у присутності етанолу під час дії групового реагенту на катіони III аналітичної групи.

Температура також впливає на розчинність. Процес розчинення більшості малорозчинних сполук у воді, як правило, ендотермічний, тому з підвищенням температури розчинність осадів, як правило, збільшується. Проте відомі сполуки, розчинність яких із збільшенням температури зменшується, наприклад, $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$.

Таким чином, розчинність осадів залежить від природи розчинника, рН-середовища розчину, присутності однойменних йонів, йонів інших електролітів і температури.

3. Катіони II аналітичної групи. Реакції катіонів Ag^+ , Hg_2^{2+} , умови їх виконання.

До катіонів II аналітичної групи відносяться катіони *p*-елемента Pb^{2+} і *d*-елементів Ag^+ , Hg_2^{2+} .

Груповим реагентом на II аналітичну групу є 2М розчин HCl , який дозволяє селективно відокремити ці катіони у вигляді осадів відповідних хлоридів. Для катіонів II аналітичної групи характерні реакції комплексоутворення, а для Hg_2^{2+} -йонів – реакції окиснення-відновлення (особливо реакції дисмутації). Тому систематичний хід аналізу суміші катіонів II аналітичної групи ґрунтується на реакціях осадження, комплексоутворення і окиснення-відновлення.

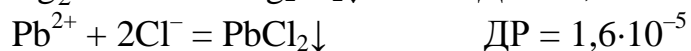
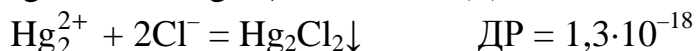
Катіони другої аналітичної групи утворюють нерозчинні галогеніди (крім аргентум флуориду), сульфати, сульфідиди, хромати, фосфати, арсеніти, арсенати, гідроксиди (оксиди), карбонати. Це пояснюється високою поляризуючою здатністю цих катіонів.

Реакції комплексоутворення з амоніаком використовуються в систематичному ході аналізу для розділення $AgCl$ і Hg_2Cl_2 і одночасного виявлення йонів Hg_2^{2+} .

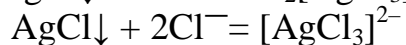
Солі катіонів II аналітичної групи в більшості безбарвні, але інколи вони мають колір, якщо до їх складу входять забарвлені аніони (хромати).

1. Реакція з 2 М хлоридною кислотою.

Катіони II аналітичної групи з HCl утворюють осаді білого кольору.

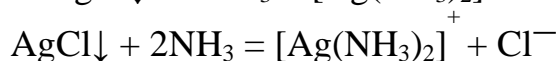
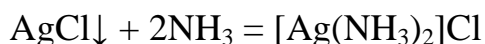


Осади хлоридів розчиняються в надлишку концентрованої HCl з утворенням комплексних йонів



У зв'язку з цим не треба давати великий надлишок групового реагенту. Найбільш розчинним з хлоридів II аналітичної групи є плюмбум(II) хлорид, який помітно розчиняється в гарячій воді (за 100°C у 100 г H₂O можна розчинити 3,34 г PbCl₂). Це використовують для відділення PbCl₂ від інших катіонів цієї групи.

Аргентум хлорид розчинний в амоніаку на відміну від меркурій(I) хлориду:



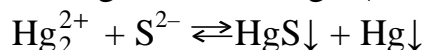
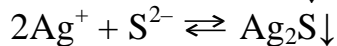
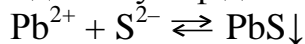
Ця реакція використовується для відділення AgCl від Hg₂Cl₂. Якщо на осад Hg₂Cl₂ подіяти розчином амоніаку, то він почорніє внаслідок утворення дрібнодисперсної металічної ртуті:



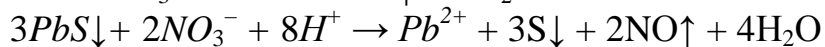
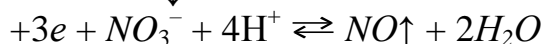
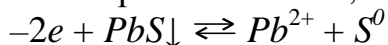
Меркурій(II) амідохлорид [NH₂Hg]Cl, який утворюється у цій реакції, можна розглядати як амоній хлорид NH₄Cl, в якому два атоми гідрогену заміщені на один двозарядний йон меркурію. Ця реакція використовується для визначення Hg₂²⁺ та відділення від інших катіонів у ході аналізу.

2. Реакція з сульфід-йонами

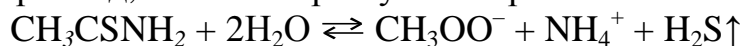
Катіони II аналітичної групи під час взаємодії з сульфід-йонами утворюють чорні осаді відповідних сульфідів:

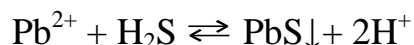


Аргентум(I) і плюмбум(II) сульфіді розчиняються під час нагрівання в розведеній нітратній кислоті, наприклад:



Катіони II аналітичної групи утворюють відповідні осаді й із замісником гідроген сульфідів – тіоацетамідом CH₃CSNH₂, робота з яким безпечніша. Наприклад, Pb²⁺-йони реагують за рівнянням:

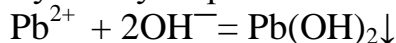




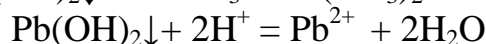
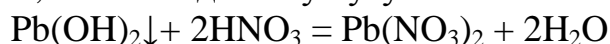
Цю реакцію ДФУ використовує для визначення на граничний вміст домішок важких металів у лікарських препаратах.

3. Реакція з лугами.

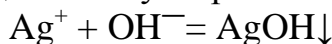
Катіони плюмбуму з лугами утворюють білий осад $\text{Pb}(\text{OH})_2$:



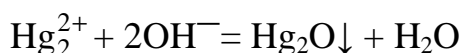
Плюмбум(II) гідроксид має амфотерні властивості, тому розчиняється як в нітратній кислоті, так і в надлишку лугу:



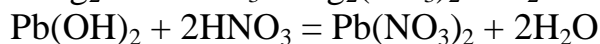
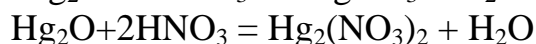
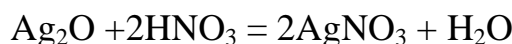
Катіони аргентуму з лугами утворюють білий осад аргентум гідроксиду AgOH , який швидко розкладається з утворенням аргентум оксиду:



Катіони меркурій(I) під час взаємодії з лугами утворюють чорний осад меркурій(I) оксиду:

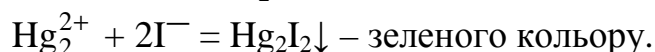
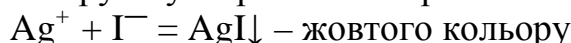


Всі оксиди та гідроксиди катіонів другої аналітичної групи розчинні в нітратній кислоті:

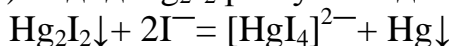


3. Дія розчину йодиду калію.

Катіони II аналітичної групи утворюють забарвлені малорозчинні йодиди:

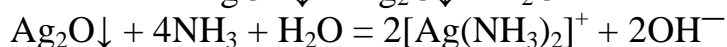
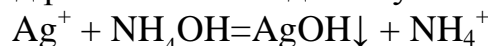


Плюмбум(II) йодид розчинний у підкисленій ацетатною кислотою гарячій воді. Меркурій (I) йодид Hg_2I_2 реагує з надлишком реагенту:



4. Дія розчину амоніаку.

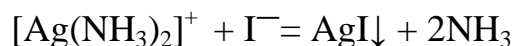
Катіони аргентуму утворюють з розчином амоніаку осад аргентум гідроксиду білого кольору, який швидко буріє, тому що гідроксид переходить в оксид. Осад розчинний в надлишку амоніаку:



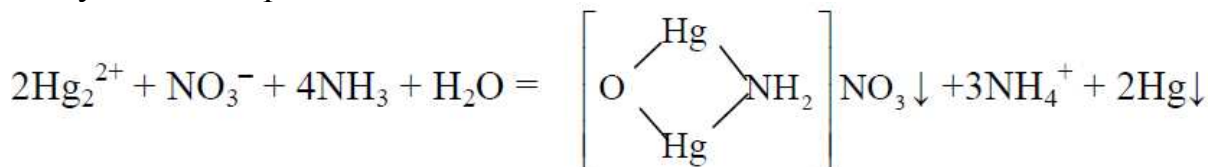
У кислому середовищі амоніачний комплекс аргентуму руйнується:



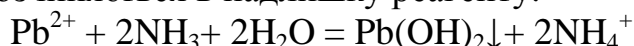
Також цей комплекс руйнується під дією йодид-йонів з утворенням осаду аргентум йодиду:



Катіони ртуті(І) з розчином амоніаку утворюють амоніачний комплекс ртуті(ІІ) та металічну ртуть. Наприклад, з $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ реакція відбувається за рівнянням

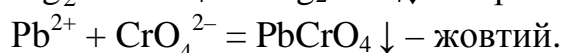
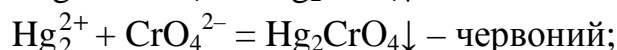
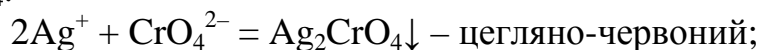


Катіони свинцю(ІІ) утворюють з розчином амоніаку гідроксид білого кольору, який не розчиняється в надлишку реагенту:

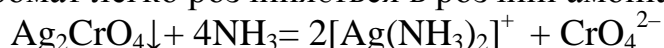


5. Дія хроматів.

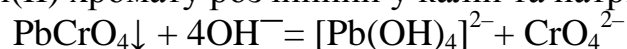
Катіони ІІ аналітичної групи утворюють забарвлені осад під дією K_2CrO_4 чи Na_2CrO_4 :



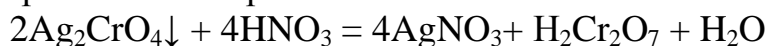
Аргентум хромат легко розчиняється в розчині амоніаку:



Осад свинцю(ІІ) хромату розчинний у калій та натрій гідроксидах:

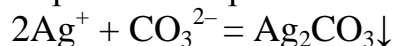


Осади хроматів розчинні в нітратній кислоті:

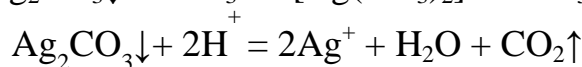
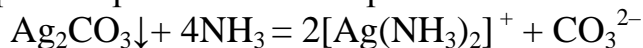


6. Дія карбонатів.

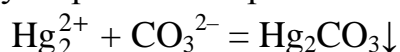
Катіони аргентуму утворюють з карбонат-аніонами білий осад:



Аргентум карбонат розчинний в нітратній кислоті та розчині амоніаку:



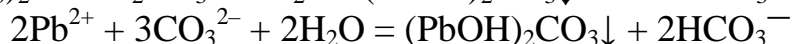
Катіони ртуті(І) утворюють з карбонат-аніонами жовтий осад:



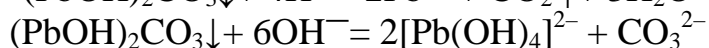
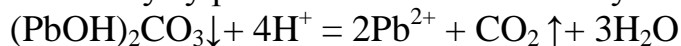
Ртуті(І) карбонат нестійкий і розкладається:



Катіони свинцю(ІІ) утворюють білий осад основної солі:

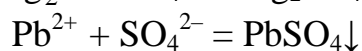
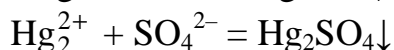
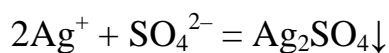


Осад основної солі свинцю розчинний в кислотах і лугах:

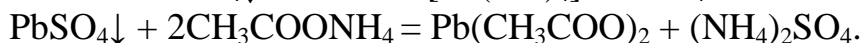
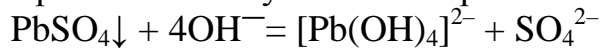


7. Дія сульфатів.

Катіони II аналітичної групи утворюють малорозчинні сполуки білого кольору:



Плюмбум(II) сульфат розчинний в лугах та 30% розчині амоній ацетату:



Цю особливість використовують у систематичному ході аналізу катіонів I-VI аналітичних груп.

Дія деяких реагентів на катіони II аналітичної групи представлена у табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Дія деяких реагентів на катіони II аналітичної групи

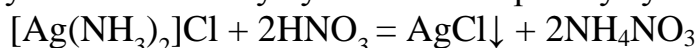
Реагент	Катіони		
	Ag^+	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}
HCl	AgCl, білий осад, розчинний в NH_3	Hg_2Cl_2 , білий осад, який при дії NH_3 розкл. на Hg та HgNH_2Cl .	PbCl_2 , білий осад, розчиняється в гарячій воді.
Na_2S або H_2S	Ag_2S , чорний осад, розчиняється в NH_3 .	$\text{HgS} + \text{Hg}$. Чорний осад, розчинний в царській воді	PbS , чорний осад, розчиняється в HNO_3 .
NaOH або KOH	Ag_2O , бурий осад, розчинний в NH_3 або HNO_3 .	Hg_2O , чорний осад, розчинний в HNO_3 .	$\text{Pb}(\text{OH})_2$, білий осад, розчинний в HNO_3 .
KI	AgI, жовтий осад, не розчинюється в NH_3 .	Hg_2I_2 , зелений осад, розчинюється в надлишку реагенту.	PbI_2 , золотаво-жовтий осад, розчиняється в гарячій воді, надлишку реагенту та CH_3COOH .
H_2SO_4	Ag_2SO_4 , білий осад, випадає з концентрованих розчинів, розчиняється в гарячій воді.	Hg_2SO_4 , білий осад, розчиняється в царській воді.	PbSO_4 , білий осад, розчинний в лугах та 30% розчині амоній ацетату.

4. Систематичний хід аналізу катіонів II аналітичної групи.

У процесі аналізу катіонів II аналітичної групи попередньо виявляють меркурій(I) реакцією з металічною міддю. Груповим реагентом (розчином

HCl) осаджують катіони II аналітичної групи у вигляді хлоридів. Йони Pb^{2+} осаджуються не повністю.

Осад хлоридів обробляють гарячою водою і швидко фільтрують. У фільтраті відкривають йони Pb^{2+} . Якщо вони виявлені, то осад промивають декілька разів гарячою водою до від'ємної реакції на йони Cl^- (проба під час додавання $AgNO_3$). Після відділення $PbCl_2$ на осад діють розчином амоніаку. Аргентум хлорид розчиняється з утворенням аргентум аміаку $[Ag(NH_3)_2]Cl$, а осад меркурій(I) хлориду перетворюється на суміш NH_2HgCl і Hg чорного кольору. Миттєве почорніння осаду свідчить про наявність Hg_2^{2+} . У фільтраті відкривають йони аргентуму: під час додавання нітратної кислоти утворення білого осаду вказує на наявність у суміші йонів аргентуму:



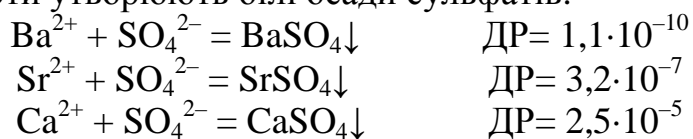
Осад розчиняється в розчині амоніаку.

5. Катіони III аналітичної групи. Реакції катіонів Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , умови їх виконання.

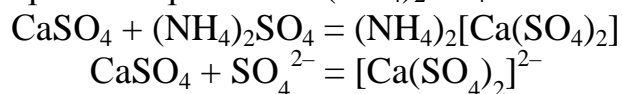
До III аналітичної групи відносяться катіони лужноземельних металів: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , що належать до головної підгрупи другої групи періодичної системи. Більшість солей цих катіонів малорозчинні: сульфати, карбонати, хромати, оксалати, фосфати. Для катіонів III аналітичної групи реакції окиснення-відновлення не характерні, вони мають постійний ступінь окиснення. Катіони цієї аналітичної групи не мають забарвлення, більшість їх солей безбарвні. Забарвлені сполуки катіони III аналітичної групи утворюють лише із забарвленими аніонами, наприклад: жовтий колір $BaCrO_4$, обумовлений відповідним забарвленням йонів CrO_4^{2-} . Груповим реагентом на катіони III аналітичної групи є розчин сульфатної кислоти. Для забезпечення повного осадження $BaSO_4$, $SrSO_4$ і $CaSO_4$ у розчин додають етиловий спирт. Катіони IV-VI аналітичних груп сульфатною кислотою не осаджуються.

Реакції катіонів III аналітичної групи

1. Дія розчину сульфатної кислоти. Катіони Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} під дією розчину сульфатної кислоти утворюють білі осад сульфатів:

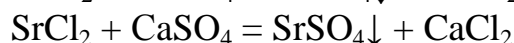
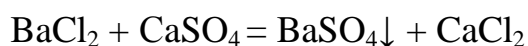


Розчинність сульфатів стронцію і кальцію досить висока, тому для зниження їх розчинності при дії групового реагенту в розчин додають етиловий спирт. Сульфати не розчиняються в кислотах та лугах. $CaSO_4$ розчинний в концентрованих розчинах $(NH_4)_2SO_4$:



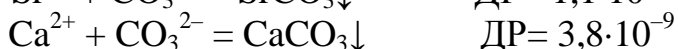
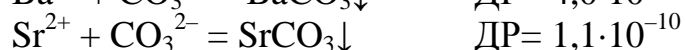
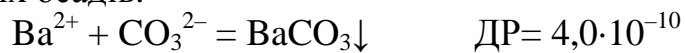
Цю властивість використовують для відділення йонів Ca^{2+} від Sr^{2+} за їх одночасної присутності.

2. Дія гіпсової води. Гіпсова вода (насичений розчин $CaSO_4$) осаджує йони Ba^{2+} і Sr^{2+} у вигляді сульфатів:

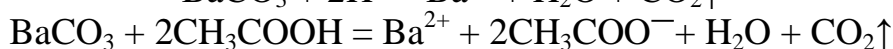


Добуток розчинності BaSO_4 малий, тому осад випадає швидко. Осад SrSO_4 утворюється повільно у вигляді помутніння розчину, бо добуток розчинності SrSO_4 , більший, ніж добуток розчинності BaSO_4 , а відповідно і розчинність SrSO_4 більша.

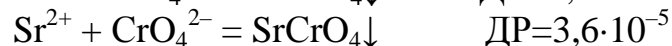
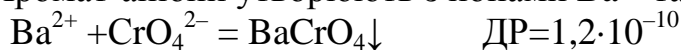
3. *Дія карбонатів.* Карбонат-аніони осаджують йони Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} у вигляді білих кристалічних осадів:



Осади розчинні в мінеральних кислотах (HCl , HNO_3) та ацетатній кислоті, наприклад:



4. *Дія хроматів.* Хромат-аніони утворюють з йонами Ba^{2+} та Sr^{2+} жовті осад:

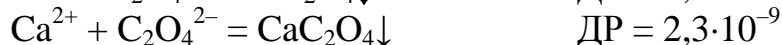
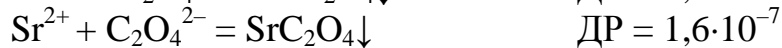
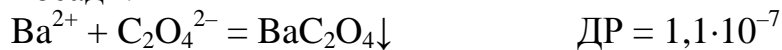


Вони розчинні в сильних кислотах (HCl , HNO_3):

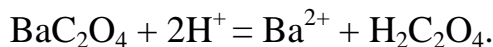


Стронцій хромат, на відміну від барій хромату, розчинний в ацетатній кислоті. Ця різниця у властивостях хроматів використовується для виявлення і відділення йонів Ba^{2+} . У присутності йонів Ca^{2+} , Sr^{2+} та Ba^{2+} в середовищі ацетатної кислоти під дією розчину K_2CrO_4 утворюється осад тільки BaCrO_4 .

5. *Дія оксалатів.* Оксалат-йони (солі шавлевої кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) утворюють білі кристалічні осад:



Осади розчинні в сильних кислотах, але не розчинні в розбавленій ацетатній кислоті:



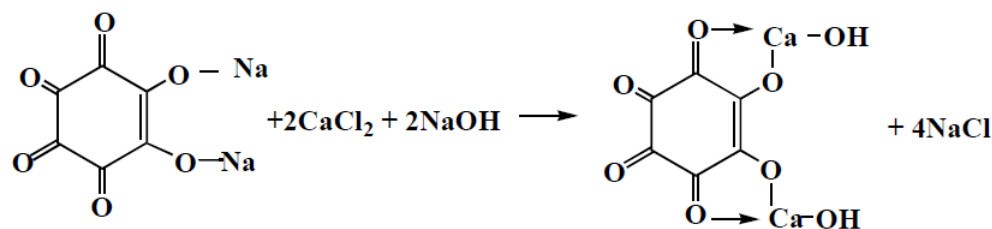
Цю реакцію можна використовувати для виявлення йонів кальцію, заважають йони барію та стронцію.

6. *Реакція забарвлення полум'я.* Солі барію забарвлюють безбарвне полум'я газового пальника в жовто-зелений колір; а солі стронцію та кальцію – у червоний.

7. *Мікрокристалоскопічна реакція на Ca^{2+} .* Йони кальцію з розчином сульфатної кислоти утворюють характерні кристали гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Під мікроскопом вони легко відрізняються від маленьких кристаликів BaSO_4 та SrSO_4 . Таке дослідження дозволяє виявити кальцій у присутності стронцію та барію.

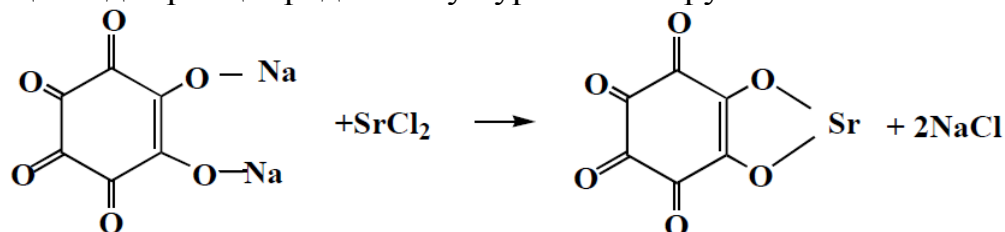
8. *Дія натрій родизонату.* З катіонами III аналітичної групи натрій родизонат утворює забарвлені сполуки у різних умовах, що дозволяє виявляти йони кальцію, стронцію і барію без попереднього їх розділення.

З йонами кальцію у лужному середовищі (NaOH) натрій родизонат утворює осад основного кальцій родизонату фіолетового кольору. Чутливість реакції 1мкг.



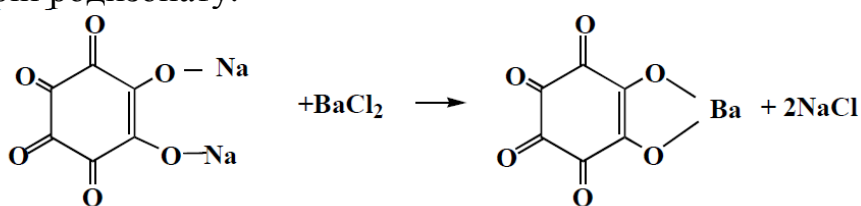
Родизонат натрію

З йонами стронцію натрій родизонат утворює у нейтральному середовищі осад стронцій родизонату бурого кольору:

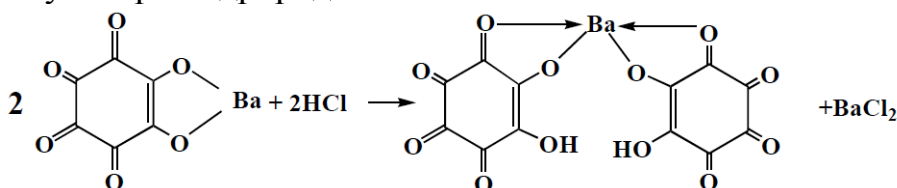


Реакцію проводять крапельним методом. На фільтрувальному папері під час взаємодії розчинів солей стронцію та натрій родизонату утворюється червоно-буре забарвлення, що зникає при додаванні краплі HCl (розчинення осаду). Проведенню реакції не заважає присутність K_2CrO_4 (відмінність від Ba^{2+}). Ця властивість дозволяє виявити Sr^{2+} у присутності Ba^{2+} (катіони кальцію зазначену реакцію дають тільки в лужному середовищі). У присутності солей хроматної кислоти Ba^{2+} зв'язується в осад BaCrO_4 , що не реагує з натрій родизонатом. Чутливість реакції 7 мкг.

Натрій родизонат утворює із солями барію червоний осад барій родизонату. При нанесенні на фільтрувальний папір краплі нейтрального розчину солі барію і розчину натрій родизонату з'являється червоно-бурий осад барій родизонату.



Під час додавання краплі HCl пляма червоніє внаслідок переходу барій родизонату в барій гідрородизонат:



У присутності K_2CrO_4 барій родизонат не утворюється (зв'язування Ba^{2+} в осад BaCrO_4). Реакція специфічна для Ba^{2+} . Реакція утворення стронцій родизонату, на відміну від Ba^{2+} , відбувається у присутності калій хромату.

Таблиця 3.2

Дія деяких реагентів на катіони II аналітичної групи

Реагент	Катіони (умови проведення реакцій і властивості продуктів реакцій)		
	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}
H_2SO_4 і розчинні сульфати	Білий осад $BaSO_4$. Не розчиняється в кислотах.	Білий осад $SrSO_4$. Погано розчиняється в кислотах	З концентрованих розчинів солей кальцію білий осад $CaSO_4$. Розчиняється в $(NH_4)_2SO_4$
$CaSO_4$ (гіпсова вода)	Білий осад $BaSO_4$ випадає відразу	Білий осад $SrSO_4$ поступово	—
Na_2CO_3 K_2CO_3 $(NH_4)_2CO_3$	З нейтрального або слаболужного розчину випадає білий аморфний осад $BaCO_3$. Розчиняється в розведених мінеральних кислотах (крім H_2SO_4) та ацетатній кислоті.	З нейтрального або слаболужного розчину випадає білий аморфний осад $SrCO_3$. Розчиняється у розведених мінеральних кислотах (крім H_2SO_4) та ацетатній кислоті	З нейтрального або слабо лужного розчину випадає білий осад $CaCO_3$. Розчиняється у розведених мінеральних кислотах та ацетатній кислоті
Na_2HPO_4	Білий осад $BaHPO_4$. Розчиняється в розведених кислотах (мінеральних і оцтовій).	Білий осад $SrHPO_4$. Розчиняється в розведених кислотах (мінеральних і оцтовій).	Білий осад $CaHPO_4$. Розчиняється в розведених кислотах (мінеральних і оцтовій).
K_2CrO_4	Жовтий кристалічний осад $BaCrO_4$. Розчиняється в мінеральних кислотах, не розчиняється в ацетатній кислоті	З концентрованих розчинів жовтий кристалічний осад $SrCrO_4$. Розчиняється в кислотах (мінеральних та ацетатній)	—
$K_2Cr_2O_7 + CH_3COONa$	Жовтий кристалічний осад $BaCrO_4$. Розч. в мінер. кислотах, не розч в ацетатній кислоті	—	—
$(NH_4)_2C_2O_4$	Білий осад BaC_2O_4 . Погано розч. в ацетатній к-ті, розч. в мінеральних к-тах	Білий осад SrC_2O_4 . Погано розч. в ацетатній к-ті і легко розч. в мінеральних кислотах	Білий осад CaC_2O_4 . Не розчиняється в ацетатній кислоті, розчиняється в мінеральних кислотах

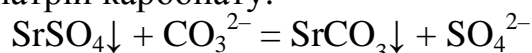
Реакція може бути використана для виявлення Ba^{2+} і Sr^{2+} за їх спільної присутності. Краплю розчину, який містить суміш іонів Ba^{2+} і Sr^{2+} , наносять на папір і додають краплю розчину натрій родизонату. Поява червоно-бурого забарвлення, що переходить у червоне під час додавання краплі HCl ,

говорить про присутність Ba^{2+} . Якщо забарвлення під час додавання HCl зникає, то у розчині присутні тільки йони Sr^{2+} .

У присутності йонів Ba^{2+} виявляють йони Sr^{2+} , наносячи на папір краплю розчину калій хромату, краплю розчину аналізованої суміші і краплю розчину натрій родизонату. Поява буро-червоного забарвлення плями свідчить про присутність Sr^{2+} , тому що з калій хроматом утворився $BaCrO_4$, який реакції з натрій родизонатом не дає. Чутливість реакції 0,25 мкг. Дія деяких реагентів на катіони III аналітичної групи наведена в табл. 3.2.

6. Систематичний хід аналізу катіонів III аналітичної групи.

Визначення катіонів III аналітичної групи починають дією 1 М розчину H_2SO_4 у присутності етанолу для зменшення розчинності кальцій сульфату. Сульфати катіонів цієї групи переводять у карбонати, які легко розчиняються в кислотах. Цей процес проводять кип'ятінням впродовж значного часу з насиченим розчином натрій карбонату:



Для $BaSO_4$ ця реакція проходить важко, тому що $DP_{BaSO_4} < DP_{BaCO_3}$. Для цього використовують насичений розчин Na_2CO_3 та багаторазову обробку цим реагентом. Осади карбонатів розчиняють у надлишку ацетатної кислоти і в окремій порції розчину знаходять Ba^{2+} дією $K_2Cr_2O_7 + CH_3COONa$ (утворюється жовтий осад хромату барію). Після відділення осаду $BaCrO_4$ у розчині можуть бути одночасно присутні йони Sr^{2+} та Ca^{2+} . В окремій пробі знаходять йони Sr^{2+} дією гіпсової води або натрій родизонату. Йони Ca^{2+} з гіпсовою водою і натрій родизонатом у нейтральному розчині не реагують.

7. Систематичний хід аналізу суміші катіонів I, II, III аналітичних груп.

Після проведення попередніх випробувань в окремій пробі виявляють присутність йонів NH_4^+ дією розчину лугу під час нагрівання. Якщо амоній-катіони знайдені, їх необхідно видалити з розчину, бо вони заважають виявленню K^+ , Na^+ -йонів.

Для виявлення Na^+ -катіона до окремої порції розчину додають розчин K_2CO_3 і нагрівають до повного видалення амоніаку. Охолоджену суміш центрифугують. У центрифугаті – K^+ - і Na^+ -катіони, в осаді – оксиди, карбонати та основні солі катіонів II-III аналітичних груп. Потім центрифугат нейтралізують ацетатною кислотою, при необхідності упарюють, охолоджують і виявляють натрій-катіон дією розчинів $K[Sb(OH)_6]$ або $Zn(UO_2)_3(CH_2COO)_8$.

Для виявлення K^+ -катіона йони амонію видаляють з окремої порції досліджуваного розчину дією Na_2CO_3 під час нагрівання до повного видалення амоніаку. Центрифугат нейтралізують CH_3COOH , при необхідності упарюють, охолоджують і виявляють K^+ -катіони дією розчинів $NaHC_4H_4O_6$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$ або мікрокристалоскопічною реакцією з $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$.

Катіони II аналітичної групи осаджують з вихідного розчину дією розчину 2М HCl у вигляді нерозчинних хлоридів ($AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$). Осад,

що при цьому утворився, відокремлюють і аналізують згідно з ходом аналізу суміші катіонів II аналітичної групи. Центрифугат містить катіони III групи (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}) та Pb^{2+} -йони, які осаджуються під дією хлоридної кислоти лише частково та заважають подальшому аналізу.

До центрифугату додають розчин етанолу та 1М H_2SO_4 , при цьому утворюється осад (BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4). Його промивають розчинами амоній ацетату або лугу до повного видалення Pb^{2+} -катіонів. Осад, що залишився, аналізують згідно з ходом аналізу суміші катіонів III аналітичної групи.

Якщо аналізують суміш з осадом, то в осаді, можливо, знаходяться AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 або BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4 . У цьому випадку визначають катіони I аналітичної групи у вихідній суміші згідно з систематичним ходом аналізу катіонів I аналітичної групи. Потім до іншої порції вихідної суміші послідовно додають концентрований розчин HCl (до $\text{pH} \sim 2$), етанол і розчин 2М H_2SO_4 . У цьому осаді залишаються AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , PbSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , а в розчині – катіони I аналітичної групи. Осад відділяють від розчину центрифугуванням, центрифугат не аналізують. Осад обробляють гарячою водою, суміш центрифугують, і в центрифугаті виявляють Pb^{2+} -катіон дією розчинів KI або K_2CrO_4 . Якщо Pb^{2+} -катіони присутні, то осад промивають гарячою водою до негативної проби на Pb^{2+} -йони у промивній рідині.

На осад, що залишився, діють концентрованим розчином амоніаку. При цьому AgCl розчиняється з утворенням комплексного катіона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, а Hg_2Cl_2 перетворюється у суміш $\text{NH}_2\text{HgCl} + \text{Hg}$ чорного кольору. Почорніння осаду свідчить про присутність Hg_2^{2+} -катіонів. Осад відокремлюють центрифугуванням і в центрифугаті відкривають Ag^+ -катіон дією розчину HNO_3 .

Для відокремлення $\text{NH}_2\text{HgCl} + \text{Hg}$, осад обробляють бромною водою під час нагрівання в присутності HCl . При цьому суміш $\text{HgNH}_2\text{Cl} + \text{Hg}$ розчиняється. Розчин, що утворився, відокремлюють центрифугуванням і відкидають. В осаді, що залишився, сульфати катіонів III аналітичної групи BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 і PbSO_4 .

З осаду вилучають PbSO_4 . Для цього його обробляють 30 % розчином $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ або надлишком розчину NaOH під час нагрівання, охолоджують і центрифугують. Операцію повторюють кілька разів до негативної проби на Pb^{2+} -йони в центрифугаті.

Осад, що залишився, аналізують згідно з систематичним ходом аналізу суміші катіонів III аналітичної групи.

Систематичний хід аналізу суміші катіонів I-III аналітичних груп здійснюють відповідно до схеми 3.3.

Висновки. Таким чином до II аналітичної групи відносять катіони Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} . Під час взаємодії солей катіонів II аналітичної групи з HCl утворюються білі осад AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , важкорозчинні у воді та кислотах. Осади AgCl і Hg_2Cl_2 чорніють на світлі внаслідок розкладання і виділення вільних металів срібла чи ртуті. AgCl розчиняється в надлишку NH_3 з утворенням безбарвної розчинної у воді комплексної сполуки $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Ця комплексна сполука розкладається під дією нітратної кислоти з утворенням AgCl , що випадає в осад, і NH_4NO_3 . Ця реакція використовується для відділення Ag^+ від інших катіонів II групи. AgCl також помітно розчиняється в надлишку хлоридів з утворенням комплексних сполук типу $\text{M}[\text{AgCl}_2]$. Hg_2Cl_2 під час взаємодії з розчином амоніаку утворює $[\text{Hg}(\text{NH}_2)]\text{Cl}$ і металічну ртуть, унаслідок чого осад чорніє. Осад PbCl_2 мало розчинний у холодній воді та розчинний у гарячій воді. Цю властивість використовують для відділення Pb^{2+} від інших катіонів II групи.

Література.

1. Аналітична хімія: підручник для студентів напряму «Фармація» і «Біотехнологія» вищих навчальних закладів / Н.К. Федущак, Ю.І. Бідниченко, С.Ю. Крамаренко, В.О. Калібабчук [та ін.]. – Вінниця: Нова Книга, 2012. – 640 с.: іл. – ISBN 978-966-382-372-0.
2. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз. Навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. проф. В.В. Болотова. – Вінниця: Нова Книга, 2011. – 424 с. – ISBN 978-966-382-354-6.
3. Аналітична хімія: підручник / Д.Д. Луцевич, А.С. Мороз, О.В. Грибальська. – 2-е вид., перероб. і доп. – К.: Медицина, 2009. – 416 с.: іл. – ISBN 978-966-10-0035-2.
4. Шляніна А.В. Практикум з аналітичної хімії: навч. посібник. – К.: ВСВ «Медицина», 2010. – 144 с. – ISBN 978-617-505-006-4.

Запитання.

1. Використання закону діючих мас під час аналізу катіонів другої аналітичної групи. Навести приклади.
2. Які реакції використовуються для виявлення катіонів другої аналітичної групи?
3. Умови осадження катіонів другої аналітичної групи груповим реагентом.
4. Як проводиться виявлення катіонів другої аналітичної групи за систематичним ходом аналізу?
5. Амфотерність сполук Плюмбуму та вплив цієї властивості на результати аналізу.
6. Використання реакцій диспропорціювання солей Меркурій(I) під час аналізу суміші катіонів другої аналітичної групи.

7. Залежність властивостей катіонів третьої аналітичної групи від будови їх електронних оболонок, величин йонних радіусів, іонізаційних потенціалів і положення в періодичній системі.
8. Груповий реагент, що застосовується для осадження катіонів третьої аналітичної групи, розчинність сульфатів третьої групи.
9. Яким чином важкорозчинні сульфати катіонів третьої аналітичної групи переводять у розчинні сполуки?
10. Користуючись величинами добутків розчинності, вказати, в якій послідовності будуть випадати в осад сульфати катіонів третьої аналітичної групи.
11. Який найхарактерніший реагент для виявлення катіонів Ba^{2+} і чому?
12. Який реагент є найхарактернішим для виявлення катіонів Ca^{2+} ?
13. Який реагент застосовується для відокремлення йонів Ba^{2+} від йонів Ca^{2+} та Sr^{2+} ?
14. Чому під взаємодії барій хлориду з калій дихроматом осад не утворюється?
15. Чому для виявлення йонів Sr^{2+} використовують гіпсову воду, а не амоній сульфат?
16. Як перевести барій сульфат у карбонат? Як застосувати при цьому закон діючих мас?
17. Як можна розділити катіони Ca^{2+} та Sr^{2+} та ідентифікувати їх у ході аналізу? Написати хімізм реакцій.
18. Розчинність осадів, утворених катіонами третьої групи, у кислотах.
19. Розчинність осадів, утворених катіонами третьої групи, у надлишку осаджувача.