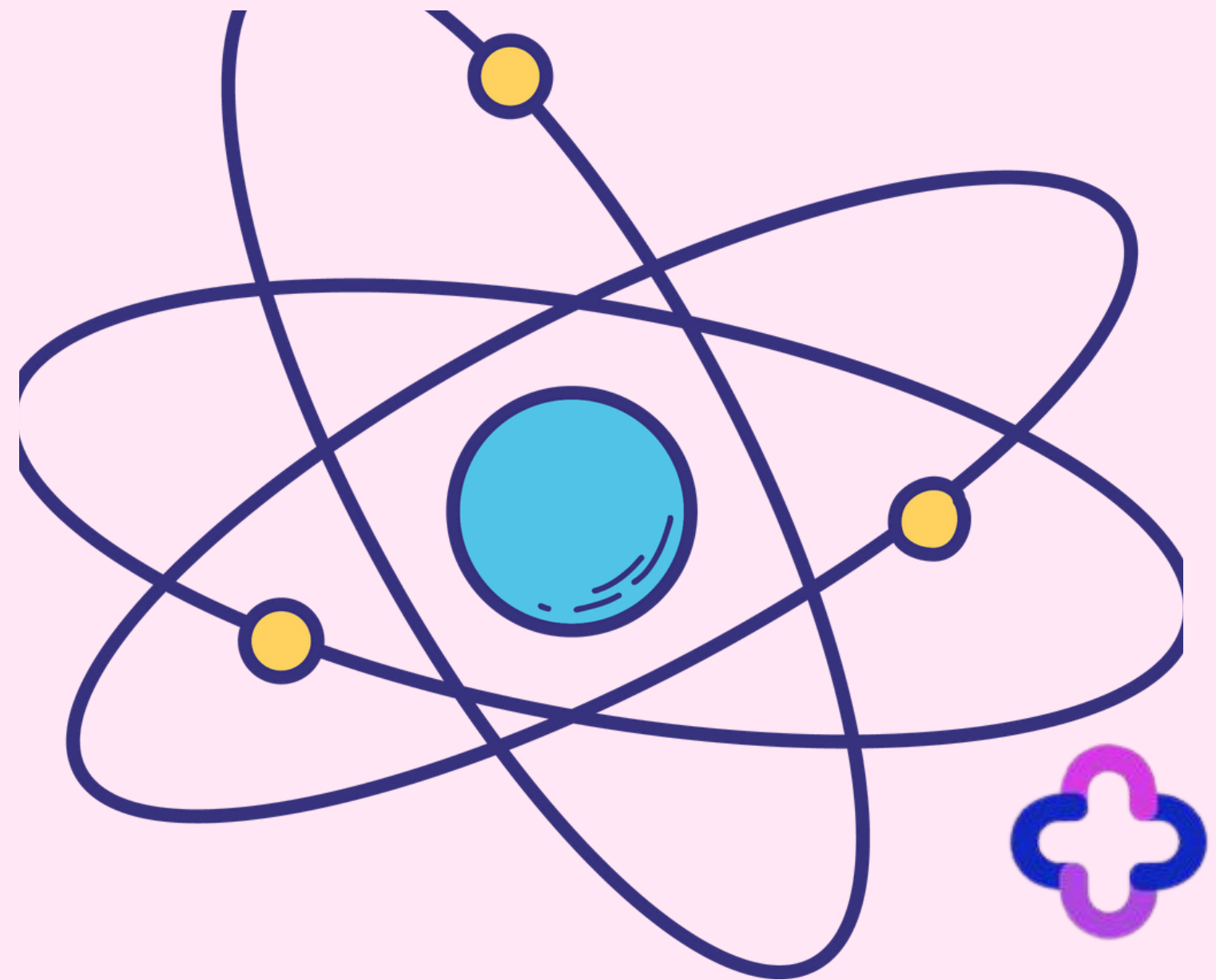


# **Розділ: Теоретичні основи фармацевтичного аналізу**

## **Підрозділ: ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ. Реакції ідентифікації іонів**

**ТЕМА: Теорія та практика  
аналізу аніонів  
(класифікація за  
розчинністю солей барію і  
аргентуму)**



# Групові реагенти в аналізі аніонів. Класифікація аніонів.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

**Аніони утворюють в основному неметали**

- **p-елементи B, C, Si, N, P, As, Sb, S, Se, Te, F, Cl, Br, I,**
- **d-елементи (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn тощо ).**

**Високу здатність до утворення аніонів мають p-елементи, розташовані у верхньому правому кутку таблиці Д. І. Менделєєва – фтор, хлор, бром, йод, сірка тощо.**

**Через те, що p-елементи можуть мати змінний ступінь окислення, вони здатні до утворення різних кислот, причому сила кислот зростає зі збільшенням ступеня окислення елемента.**

**Більшість p-елементів утворюють кисневі кислоти ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  тощо), тільки елементи VIA і VIIA підгруп утворюють безкисневі кислоти:  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  тощо.**



# АНІОНИ МОЖНА КЛАСИФІКУВАТИ ЗА РІЗНИМИ ОЗНАКАМИ:

## 1. За окисно-відновними властивостями аніони поділяють на такі групи:

- аніони-окисники, що проявляють окислювальні властивості, (у них елемент має вищий ступінь окислення:  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  тощо);
- аніони-відновники, що проявляють відновні властивості, (вони найчастіше містять хімічний елемент з мінімальним ступенем окислення :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ );
- нейтральні аніони не виявляють ні окисних, ні відновних властивостей, наприклад  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Але іони  $\text{SO}_4^{2-}$  у складі концентрованої сірчаної кислоти можуть проявляти властивості окисника.

Деякі аніони ( $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) можуть проявляти і відновні, і окислювальні властивості у залежності від умов проведення реакцій.



# АНІОНИ МОЖНА КЛАСИФІКУВАТИ ЗА РІЗНИМИ ОЗНАКАМИ:

## 2. За здатністю утворювати не розчинні у воді солі барію та срібла аніони поділяють на три групи:

1. Перша група аніонів – солі барію цих аніонів у воді не розчиняються:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  і  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , а також деякі аніони органічних кислот: тартрат-аніони  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ , цитрат-аніони  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ .
2. Друга група аніонів – солі срібла не розчиняються у воді й азотній кислоті:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$  (бензоат-аніон). Аніони першої групи також дають осаді срібних солей, але ці осаді розчинні в азотній кислоті, тому в присутності  $\text{HNO}_3$  осадження аніонів першої групи не відбувається.
3. Третя група аніонів – солі барію і срібла розчинні у воді:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , саліцилат-аніон. Загального групового реагенту ці аніони не мають. Аніони III групи у розчині безбарвні.

Більшість аніонів виявляють дробним методом (не виділяючи окремо кожну аналітичну групу), тому групові реагенти застосовують тільки при виявленні груп аніонів, що позбавляє від необхідності у випадку негативної реакції з груповими реагентами шукати в розчині аніони відповідної групи



Група	Аніони	Груповий реагент	Характеристика групи
I	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SiO}_3^{2-}$ , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	Хлорид барію $\text{BaCl}_2$ в нейтральному або слабо лужному середовищі	Солі барію практично нерозчинні в воді
II	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{S}^{2-}$	Нітрат срібла $\text{AgNO}_3$ в присутності $\text{HNO}_3$	Солі срібла практично нерозчинні в воді і в розбавленій азотній кислоті
III	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$	Групового реагента немає	Солі барію і срібла розчинні в воді





# ГРУПОВИЙ РЕАГЕНТ НА I АНАЛІТИЧНУ ГРУПУ АНІОНІВ. РЕАКЦІЇ

**АНІОНИ:**  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  
 $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{BO}_2^-$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$  І  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

**ГРУПОВИЙ РЕАКТИВ:**  $\text{BaCl}_2$

В НЕЙТРАЛЬНОМУ АБО  
СЛАБОЛУЖНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

**УТВ.:** ВСІ АНІОНИ ЦІЄЇ ГРУПИ БЕЗБАРВНІ.





## Характерні реакції сульфїт-анїонів ( $\text{SO}_3^{2-}$ )

ДФУ:

- З кислотами – виділяється  $\text{SO}_2$  (різкий запах), знебарвлює  $\text{I}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ :  
 $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$   
З  $\text{HCl} \rightarrow$  ВИДІЛЕННЯ  $\text{SO}_2$  (ЗАПАХ).  
З  $\text{I}_2 \rightarrow$  ЗНЕБАРВЛЕННЯ
- З  $\text{BaCl}_2$  – білий осад  $\text{BaSO}_3$ , розчиняється в  $\text{HCl}$  (виділяється  $\text{SO}_2$ ).
- З окисниками ( $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ) – окиснення до  $\text{SO}_4^{2-}$ , знебарвлення реагентів:  
 $\text{SO}_3^{2-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$
- З відновниками (Zn у кислоті) – утворюється  $\text{H}_2\text{S}$  (запах,  $\text{PbS}$ -чорний осад на свинцев папірці).
- З  $\text{H}_2\text{S}$  – утворюється вільна сірка (жовтий осад).
- З органічними барвниками (фуксин, малахітовий зелений) – знебарвлює.

## Характерні реакції тіосульфат-анїонів ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ )

ОСНОВНІ ОЗНАКИ:  
ВИДІЛЕННЯ  $\text{SO}_2$  (ЗАПАХ),  
УТВОРЕННЯ СІРКИ  
(ЖОВТИЙ ОСАД),  
ЧОРНИЙ  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  
ЗНЕБАРВЛЕННЯ ЙОДУ.

- З кислотами – розклад:  
 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_2\uparrow + \text{S}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
- З  $\text{AgNO}_3$  – білий осад  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow$  чорний  $\text{Ag}_2\text{S}$ .
- З  $\text{Ba}^{2+}$  – білий осад  $\text{BaS}_2\text{O}_3$ , у кислотах розкладається з виділенням  $\text{SO}_2$  і  $\text{S}$ .
- З  $\text{I}_2$  – знебарвлення (утворюється  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ):  
 $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$

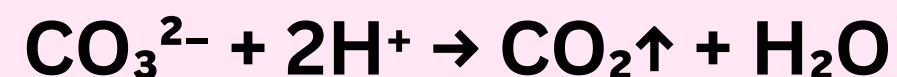




1

### Характерні реакції карбонат-аніонів ( $\text{CO}_3^{2-}$ ):

- З кислотами – виділяється  $\text{CO}_2$ :



(перевірка – помутніння вапняної води).

- З  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\text{MgSO}_4$ ) – білий осад  $\text{MgCO}_3$ .  
(Гідрокарбонати – осад тільки при кип'ятінні).
- З  $\text{Ba}^{2+}$  – білий осад  $\text{BaCO}_3$ , розчинний у кислотах і  $\text{NH}_4^+$ .

Фенолфталеїн – карбонати дають рожеве забарвлення (лужна реакція), гідрокарбонати – безбарвні.

### Характерні реакції на фосфат-іони ( $\text{PO}_4^{3-}$ ):

- $\text{AgNO}_3 \rightarrow$  жовтий осад  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (розч. у  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ).
- Магnezіальна суміш  $\rightarrow$  білий кристалічний осад  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ .

### Характерні реакції на оксалат-іони ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ):

- $\text{Ca}^{2+} \rightarrow$  білий осад  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  (розч. у  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ).
- $\text{Ba}^{2+} \rightarrow$  білий осад  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  (розч. у кислотах при кип'ятінні).
- $\text{KMnO}_4$  (кисле середовище, нагрів)  $\rightarrow$  знебарвлення (виділ.  $\text{CO}_2$ ).







### Характерні реакції на арсенат-іони ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ):

- $\text{AgNO}_3 \rightarrow$  шоколадний осад  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  (розч. у  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ).
- $\text{Ba}^{2+} \rightarrow$  білий осад  $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$  (розч. у кислотах).
- Магnezіальна суміш  $\rightarrow$  білий осад  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ .

$\text{KI} + \text{HCl}$  конц.  $\rightarrow$  виділяється  $\text{I}_2$  (фіолетове забарвлення в хлороформі).

### Характерні реакції на арсеніт-іони ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ):

- $\text{H}_2\text{S}$  (кисле середовище)  $\rightarrow$  жовтий осад  $\text{As}_2\text{S}_3$  (розч. у  $\text{NH}_3$ ).
- $\text{AgNO}_3 \rightarrow$  жовтий осад  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$  (розч. у  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ).
- $\text{I}_2$  (лужне середовище)  $\rightarrow$  знебарвлення ( $\text{AsO}_3^{3-} \rightarrow \text{AsO}_4^{3-}$ ).





♦ **Хромат- та дихромат-аніони ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )**

$\text{Ba}^{2+} \rightarrow$  жовтий осад  $\text{BaCrO}_4$

$\text{KI} + \text{H}^+$  (кисле сер.)  $\rightarrow$  виділяється  $\text{I}_2$  (фіолетовий у хлороформі)

♦ **Силікат-аніони ( $\text{SiO}_3^{2-}$ )**

$\text{Ba}^{2+} \rightarrow$  білий осад  $\text{BaSiO}_3$  (розкл. кислотами  $\rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3$ )

$\text{NH}_4^+ \rightarrow$  осад  $\text{H}_2\text{SiO}_3$

♦ **Тетраборат- та борат-аніони ( $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{BO}_2^-$ )**

Зелене полум'я (з  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{B}$ )

$\text{Ba}^{2+}$  (лужне сер.)  $\rightarrow$  білий осад  $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$  (розчиняється в кислотах)

♦ **Фторид-аніони ( $\text{F}^-$ )**

$\text{Ba}^{2+} \rightarrow$  білий осад  $\text{BaF}_2$  (розчинний у кислотах)

$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$  виділяється  $\text{HF}$ ; зі склом  $\rightarrow \text{SiF}_4 \uparrow$ , з водою  $\rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3$

$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$  (червоний) +  $\text{F}^- \rightarrow$  безбарвний  $[\text{FeF}_6]^{3-}$   
(знебарвлення)





# ТЕСТИ-КРОК

За сучасною класифікацією аніони поділяють на три аналітичні групи. Груповим реагентом для **першої** аналітичної групи аніонів є **барію нітрат**, який утворює **осади** з такими аніонами:

- **PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>**, **CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>**, **SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>**
- **BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>**, **Br<sup>-</sup>**, **ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>**
- **CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>**, **S<sub>2</sub><sup>-</sup>**, **I<sup>-</sup>**
- **NO<sub>3</sub><sup>-</sup>**, **NO<sub>2</sub><sup>-</sup>**, **HCOO<sup>-</sup>**



## ГРУПОВИЙ РЕАГЕНТ НА II АНАЛІТИЧНУ ГРУПУ АНІОНІВ. РЕАКЦІЇ

**АНІОНИ:** ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ )

**ГРУПОВИЙ РЕАКТИВ:** НІТРАТ СРІБЛА  
 $\text{AgNO}_3$  В ПРИСУТНОСТІ  $\text{HNO}_3$

**УТВ.:** СОЛІ СРІБЛА ПРАКТИЧНО  
НЕРОЗЧИННІ В ВОДІ І В РОЗБАВЛЕНІЙ  
АЗОТНІЙ КИСЛОТІ





◆ **Хлорид-іони ( $\text{Cl}^-$ )**

$\text{Ag}^+ \rightarrow$  білий осад  $\text{AgCl}$

$\text{NH}_3 \rightarrow$  розчиняється, утворюється  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

$\text{HNO}_3 \rightarrow$  осад знову  $\text{AgCl}$

◆ **Бромід-іони ( $\text{Br}^-$ )**

$\text{Ag}^+ \rightarrow$  жовтий осад  $\text{AgBr}$

$\text{NH}_3 \rightarrow$  розчиняється погано

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow$  добре розчиняється, утворюється  
 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$

Окисники ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ )  $\rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2$  (бурий колір у органічному розчиннику)





### ◆ Йодид-іони ( $I^-$ )

$Ag^+ \rightarrow$  жовто-коричневий осад  $AgI$

$NH_3 \rightarrow$  практично не розчиняється

$Na_2S_2O_3 \rightarrow$  розчиняється, утворюється  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$

Окисники ( $Cl_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $Br_2$ )  $\rightarrow I^- \rightarrow I_2$  (фіолетовий або темно-коричневий колір у органічному розчиннику)

### ◆ Тіоціанат-іони ( $SCN^-$ )

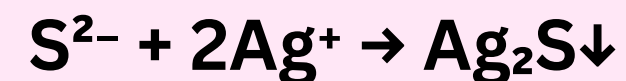
$Fe^{3+} \rightarrow$  інтенсивне червоне забарвлення комплексу  $[Fe(SCN)]^{2+}$

$Ag^+ \rightarrow$  утворює слабо розчинний осад  $AgSCN$

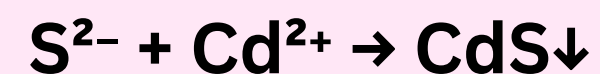
$Pb^{2+} \rightarrow$  утворює осад  $Pb(SCN)_2$

### для сульфід-аніонів ( $S^{2-}$ ):

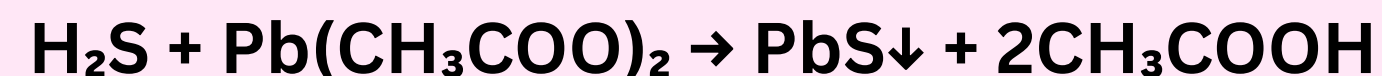
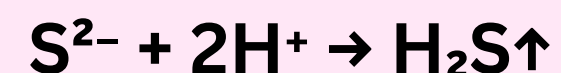
$Ag^+ \rightarrow$  чорний осад  $Ag_2S$



$Cd^{2+} \rightarrow$  жовтий осад  $CdS$



Кислоти  $\rightarrow$  утворюється  $H_2S$  (сірководень, характерний запах, почорніння паперу з  $Pb^{2+}$ )



Нітропрурид  $Na_2[Fe(CN)_5NO] \rightarrow$  червоно-фіолетовий комплекс





# ТЕСТИ-КРОК

Єдиного принципу розподілу аніонів на групи немає, у більшості випадків класифікація аніонів базується на різниці в розчинності солей барію та аргентуму відповідних аніонів. До другої аналітичної групи аніонів належать аніони, які утворюють нерозчинні у воді солі:

- МЕРКУРІЮ
- АРГЕНТУМУ
- БАРІЮ
- БІСМУТУ







## ГРУПОВИЙ РЕАГЕНТ НА ІІІ АНАЛІТИЧНУ ГРУПУ АНІОНІВ. РЕАКЦІЇ

**АНІОНИ:**  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

**ГРУПОВИЙ РЕАКТИВ:** ГРУПОВОГО  
РЕАГЕНТА НЕМАЄ

**УТВ.:** СОЛІ БАРІЮ І СРІБЛА  
РОЗЧИННІ В ВОДІ

Аніони третьої аналітичної групи ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , саліцилат-аніони) не мають групового реагенту. Аніони ІІІ аналітичної групи у розчині безбарвні





## 1. Нітрат-аніони ( $\text{NO}_3^-$ )

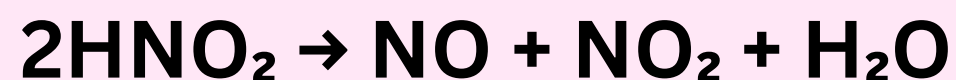
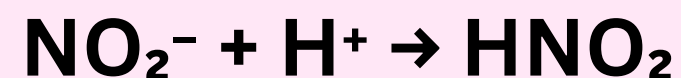
а) Дифеніламін  $\rightarrow$  синє забарвлення:

$\text{NO}_3^-$  окислює дифеніламін  $\rightarrow$  дифенілбензидин  $\rightarrow$   
дифенілбензидин фіолетовий

б) Відновники (Al, Zn, лужне середовище)  $\rightarrow$   
утворюється  $\text{NH}_3$

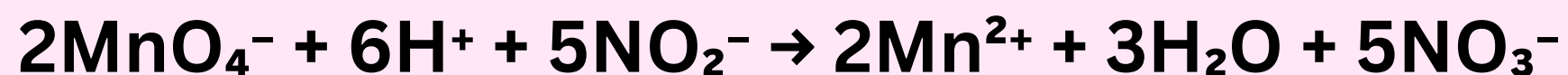
## 2. Нітрит-аніони ( $\text{NO}_2^-$ )

- Кислоти:

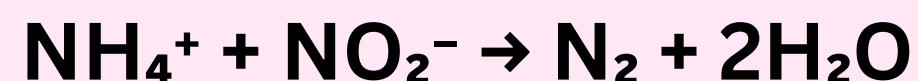


- Антипирин: утворює зелений нітразоантипирин

- $\text{KMnO}_4$  (кисле середовище): знебарвлює розчин



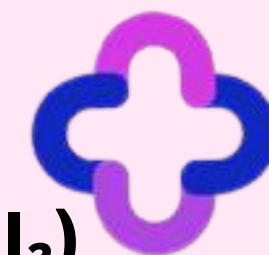
- $\text{NH}_4\text{Cl}$  (нагрівання):



- Al в лужному середовищі:



- Йодид калію +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : фіолетове забарвлення шару органічного розчинника ( $\text{I}_2$ )





### **3. Аніони органічних кислот**

**Ацетат ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )**

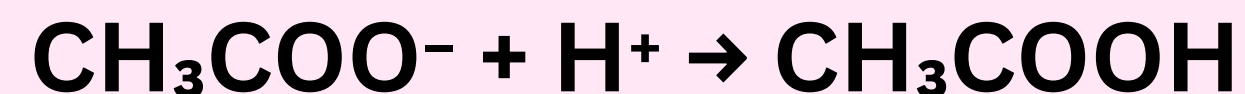
**Етерифікація з етанолом +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : утворюється етилацетат**



**$\text{Fe}^{3+}$ : комплекс бурого кольору**



**$\text{H}^+$  (кислоти): відновлення до оцтової кислоти**





### Тартрат-аніони ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ )

KCl: білий кристалічний осад  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$

Резорцин +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : червоне забарвлення

### Цитрат-аніони ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ )

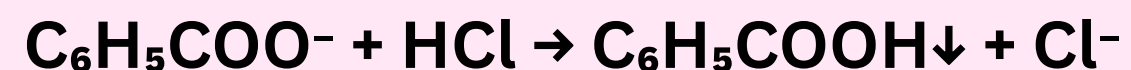
$\text{CaCl}_2$  (кип'ятіння): білий осад  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$

HCl: осад розчиняється → відновлення  $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$

### Бензоат-аніони ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ )

$\text{Fe}^{3+}$  (нейтральне середовище): рожево-жовтий осад  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3\text{Fe} \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

$\text{H}_2\text{SO}_4$  або HCl: сильна кислота витісняє бензойну кислоту, випадає білий наліт або осад

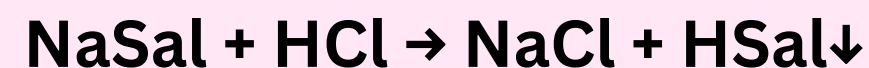


### Салицилат-аніони ( $\text{Sal}^-$ )

$\text{Fe}^{3+}$ : синьо-фіолетове → червоно-фіолетове забарвлення



HCl: сильна кислота витісняє салицилову кислоту





# ТЕСТИ-КРОК

Фармакопейною  
реакцією  
визначення  
бензоат-іонів є  
взаємодія з:

- розчином калію хлориду
- розчином феруму(III) хлориду
- Розчином резорцину
- Розчином дифеніламіну



