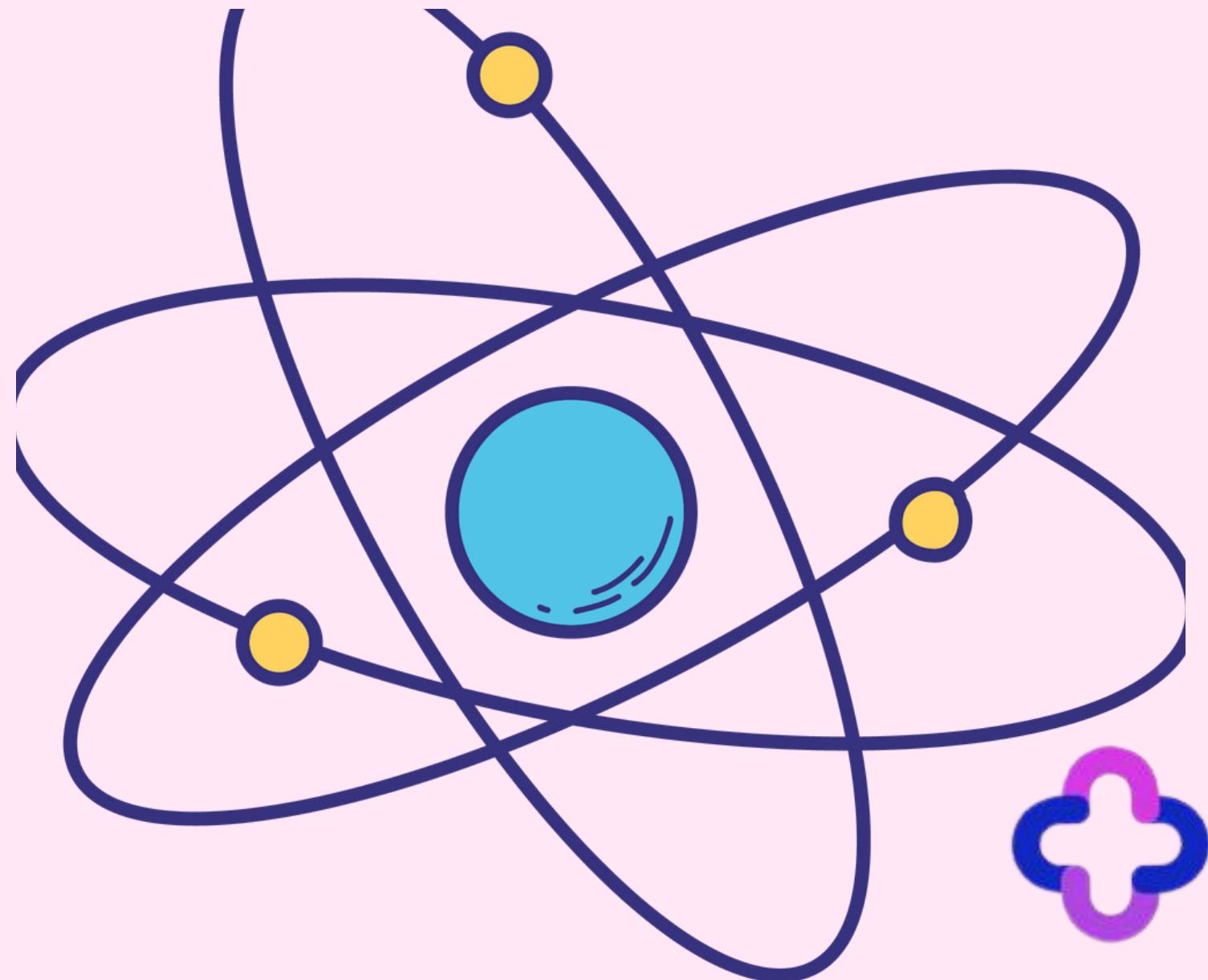


Розділ: Теоретичні основи фармацевтичного аналізу

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

- р-елементи В, С, 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 р-елементи, розташовані у верхньому правом кутку таблиці Д. І. Менделєєва – фтор, хлор, бром, йод, сірка тощо.

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

Більшість р-елементів утворюють кисневі кислоти (H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , H_3VO_4 тощо), тільки елементи VIA і VIIA підгруп утворюють безкисневі кислоти: HF , HCl , HBr , H_2S 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: CrO_4^{2-} ClO_4^- , NO_3^- тощо);
- **аніони-відновники**, що проявляють відновні властивості, (вони найчастіше містять хімічний елемент з мінімальним ступенем окислення : Cl^- , Br^- , S^{2-});
- **нейтральні аніони** не виявляють ні окисних, ні відновних властивостей, наприклад CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} . Але іони SO_4^{2-} у складі концентрованої сірчаної кислоти можуть проявляти властивості окисника.

Деякі аніони (SO_3^{2-} , 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: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, IO_4^- , IO_3^- , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , F^- , 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: Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ (бензоат-аніон). Аніони першої групи також дають осади срібних солей, але ці осади розчинні в азотній кислоті, тому в присутності HNO_3 осадження аніонів першої групи не відбувається.
3. Третя група аніонів – солі барію і срібла розчинні у воді: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , BrO_3^- , 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	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	Хлорид барію BaCl_2 в нейтральному або слабо лужному середовищі	Солі барію практично нерозчинні в воді
II	Cl^- , Br^- , J^- , S^{2-}	Нітрат срібла AgNO_3 в присутності HNO_3	Солі срібла практично нерозчинні в воді і в розвавленій азотній кислоті
III	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	Групового реагента немає	Солі барію і срібла розчинні в воді





ГРУПОВИЙ РЕАГЕНТ НА I АНАЛІТИЧНУ ГРУПУ АНІОНІВ. РЕАКЦІЇ

АНІОНИ: PO43-, SO42-, SO32-,
CO32-, S2O32-, BO2-, B4O72-I C2O42

ГРУПОВИЙ РЕАКТИВ: BaCl2

**В НЕЙТРАЛЬНОМУ АБО
СЛАБОЛУЖНому СЕРЕДОВИЩІ**

УТВ.: ВСІ АНІОНИ ЦІєї ГРУПИ БЕЗБАРВНІ.



1

Характерні реакції сульфіт-аніонів (SO_3^{2-})

- З кислотами – виділяється SO_2 (різкий запах), знебарвлює I_2 , KMnO_4 : з $\text{HCl} \rightarrow$ ВИДІЛЕННЯ SO_2 (ЗАПАХ).
- $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- З BaCl_2 – білий осад BaSO_3 , розчиняється в HCl (виділяється SO_2). з $\text{I}_2 \rightarrow$ ЗНЕБАРВЛЕННЯ
- З окисниками (I_2 , Br_2 , KMnO_4) – окиснення до 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 H_2S (запах, PbS -чорний осад на свинцевій папірці).
- З H_2S – утворюється вільна сірка (жовтий осад).
- З органічними барвниками (фуксин, малахітовий зелений) – знебарвлює.

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

- 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 AgNO_3 – білий осад $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow$ чорний Ag_2S .
- З Ba^{2+} – білий осад BaS_2O_3 , у кислотах розкладається з виділенням SO_2 і S .
- З I_2 – знебарвлення (утворюється $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$):
- $$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$$

❖ ОСНОВНІ ОЗНАКИ:
ВИДІЛЕННЯ SO_2 (ЗАПАХ),
УТВОРЕННЯ СІРКИ
(ЖОВТИЙ ОСАД),
ЧОРНИЙ Ag_2S ,

ЗНЕБАРВЛЕННЯ ЙОДУ.



1

Характерні реакції карбонат-аніонів (CO_3^{2-}):

- З кислотами – виділяється CO_2 :



(перевірка – помутніння вапняної води).

- З Mg^{2+} (MgSO_4) – білий осад MgCO_3 .

(Гідрокарбонати – осад тільки при кип'ятінні).

- З Ba^{2+} – білий осад BaCO_3 , розчинний у кислотах і NH_4^+ .

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

Характерні реакції на фосфат-іони (PO_4^{3-}):

- $\text{AgNO}_3 \rightarrow$ жовтий осад Ag_3PO_4 (розч. у HNO_3 , NH_3).
- Магнезіальна суміш \rightarrow білий кристалічний осад MgNH_4PO_4 .

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

- $\text{Ca}^{2+} \rightarrow$ білий осад CaC_2O_4 (розч. у HCl , HNO_3).
- $\text{Ba}^{2+} \rightarrow$ білий осад BaC_2O_4 (розч. у кислотах при кип'ятінні).
- KMnO_4 (кисле середовище, нагрів) \rightarrow знебарвлення (видл. CO_2).



1

Характерні реакції на арсенат-іони (AsO_4^{3-}):

- $\text{AgNO}_3 \rightarrow$ шоколадний осад Ag_3AsO_4 (розч. у HNO_3 , NH_3).
- $\text{Ba}^{2+} \rightarrow$ білий осад $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ (розч. у кислотах).
- Магнезіальна суміш \rightarrow білий осад $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$.

$\text{KI} + \text{HCl}$ конц. \rightarrow виділяється I_2 (фіолетове забарвлення в хлороформі).

Характерні реакції на арсеніт-іони (AsO_3^{3-}):

- H_2S (кисле середовище) \rightarrow жовтий осад As_2S_3 (розч. у NH_3).
- $\text{AgNO}_3 \rightarrow$ жовтий осад Ag_3AsO_3 (розч. у HNO_3 , NH_3).
- I_2 (лужне середовище) \rightarrow знебарвлення ($\text{AsO}_3^{3-} \rightarrow \text{AsO}_4^{3-}$).



1

◆ Хромат- та дихромат-аніони (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)

$\text{Ba}^{2+} \rightarrow$ жовтий осад BaCrO_4

$\text{KI} + \text{H}^+$ (кисле сер.) \rightarrow виділяється I_2 (фюлетовий у хлороформі)

◆ Силікат-аніони (SiO_3^{2-})

$\text{Ba}^{2+} \rightarrow$ білий осад BaSiO_3 (розкл. кислотами $\rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3$)

$\text{NH}_4^+ \rightarrow$ осад H_2SiO_3

◆ Тетраборат- та борат-аніони ($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, BO_2^-)

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

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

◆ Фторид-аніони (F^-)

$\text{Ba}^{2+} \rightarrow$ білий осад BaF_2 (розвчинний у кислотах)

$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ виділяється 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)

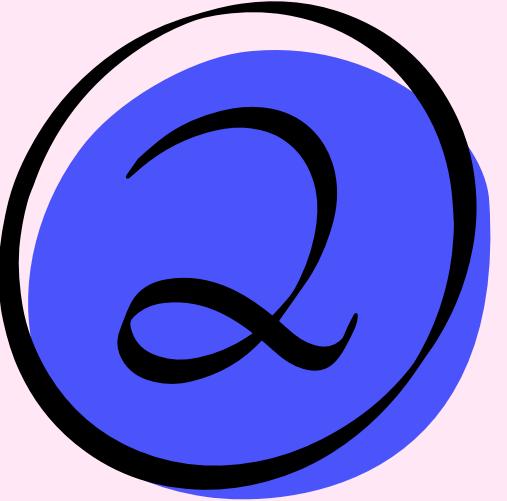


1

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:

- **PO₄³⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻**
- **BRO₃⁻, BR⁻, ClO₄⁻**
- **CH₃COO⁻, S₂⁻, I⁻**
- **NO₃⁻, NO₂⁻, HCOO⁻**



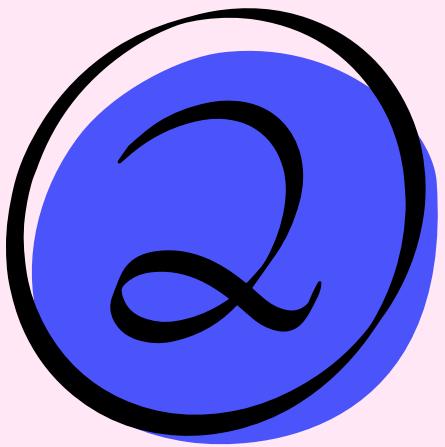
ГРУПОВИЙ РЕАГЕНТ НА II АНАЛІТИЧНУ ГРУПУ АНІОНІВ. РЕАКЦІЇ

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

ГРУПОВИЙ РЕАКТИВ: НІТРАТ СРІБЛА
 AgNO_3 В ПРИСУТНОСТІ HNO_3

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





◆ Хлорид-іони (Cl^-)

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

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

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

◆ Бромід-іони (Br^-)

$\text{Ag}^+ \rightarrow$ жовтий осад 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 (Cl_2 , 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 слабко розчинний осад $AgSCN$

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

для сульфід-аніонів (S^{2-}):

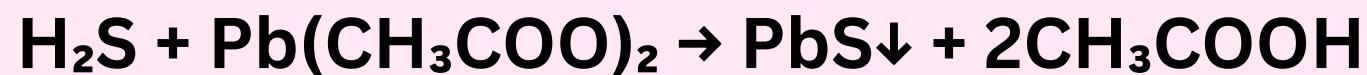
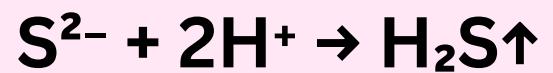
$Ag^+ \rightarrow$ чорний осад Ag_2S



$Cd^{2+} \rightarrow$ жовтий осад CdS

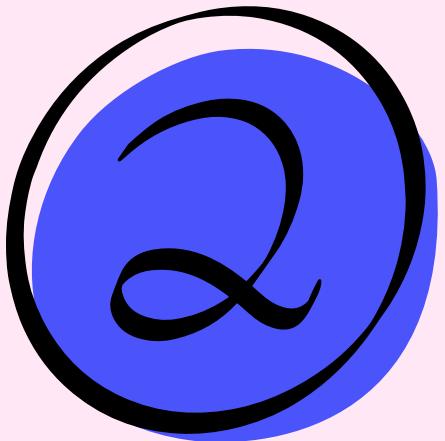


Кислоти \rightarrow утворюється H_2S (сірководень, характерний запах, почорніння паперу з Pb^{2+})



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





ТЕСТИ-КРОК

Єдного 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
- БАРИЮ
- БІСМУТУ





ГРУПОВИЙ РЕАГЕНТ НА III АНАЛІТИЧНУ ГРУПУ АНІОНІВ. РЕАКЦІЇ

АНІОНИ: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-

ГРУПОВИЙ РЕАКТИВ: ГРУПОВОГО
РЕАГЕНТА НЕМАЄ

УТВ.: СОЛІ БАРИЮ І СРІБЛА
РОЗЧИННІ В ВОДІ

Аніони третьої аналітичної групи (NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , BrO_3^- , ClO_4^- , саліцилат-аніони) не мають
групового реагенту. Аніони III аналітичної групи у
розвині безбарвні





1. Нітрат-аніони (NO_3^-)

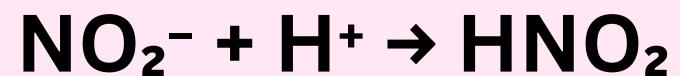
а) Дифеніламін → синє забарвлення:

NO_3^- окислює дифеніламін → дифенілбензидин →
дифенілбензидин фioletovий

б) Відновники (Al, Zn, лужне середовище) →
утворюється NH_3

2. Нітрит-аніони (NO_2^-)

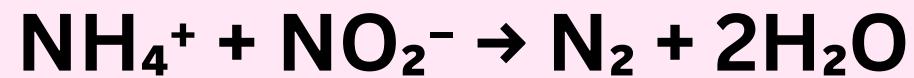
- Кислоти:



- Антиpirin: утворює зелений нітрозоантиpirin
- KMnO_4 (кисле середовище): знебарвлює розчин



- NH_4Cl (нагрівання):



- Al в лужному середовищі:



- Йодид калю + H_2SO_4 : фioletове забарвлення шару органічного розчинника (I_2)





3. Аніони органічних кислот

Ацетат (CH_3COO^-)

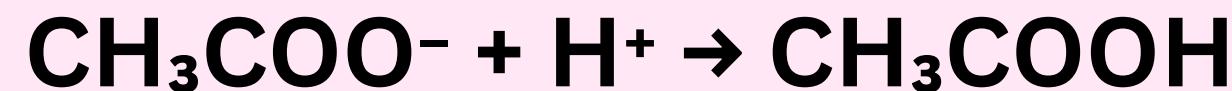
Етерифікація з етанолом + H_2SO_4 : утворюється етилацетат



Fe^{3+} : комплекс бурого кольору



H^+ (кислоти): відновлення до оцтової кислоти





Тартрат-аніони ($C_4H_4O_6^{2-}$)

KCl: білий кристалічний осад $KHC_4H_4O_6$

Rезорцин + H_2SO_4 : червоне забарвлення

Цитрат-аніони ($C_6H_5O_7^{3-}$)

CaCl₂ (кип'ятіння): білий осад $Ca_3(C_6H_5O_7)_2$

HCl: осад розчиняється → відновлення $H_3C_6H_5O_7$,

Бензоат-аніони ($C_6H_5COO^-$)

Fe³⁺ (нейтральне середовище): рожево-жовтий осад $(C_6H_5COO)_3Fe \cdot Fe(OH)_3 \cdot 7H_2O$

H_2SO_4 або HCl: сильна кислота витісняє бензойну кислоту, випадає білий наліт або осад



Саліцилат-аніони (Sal⁻)

Fe³⁺: синьо-фіолетове → червоно-фіолетове забарвлення



HCl: сильна кислота витісняє саліцилову кислоту





ТЕСТИ-КРОК

**Фармакопейною
реакцією
визначення**

бензоат-іонів €

взаємодія з:

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



