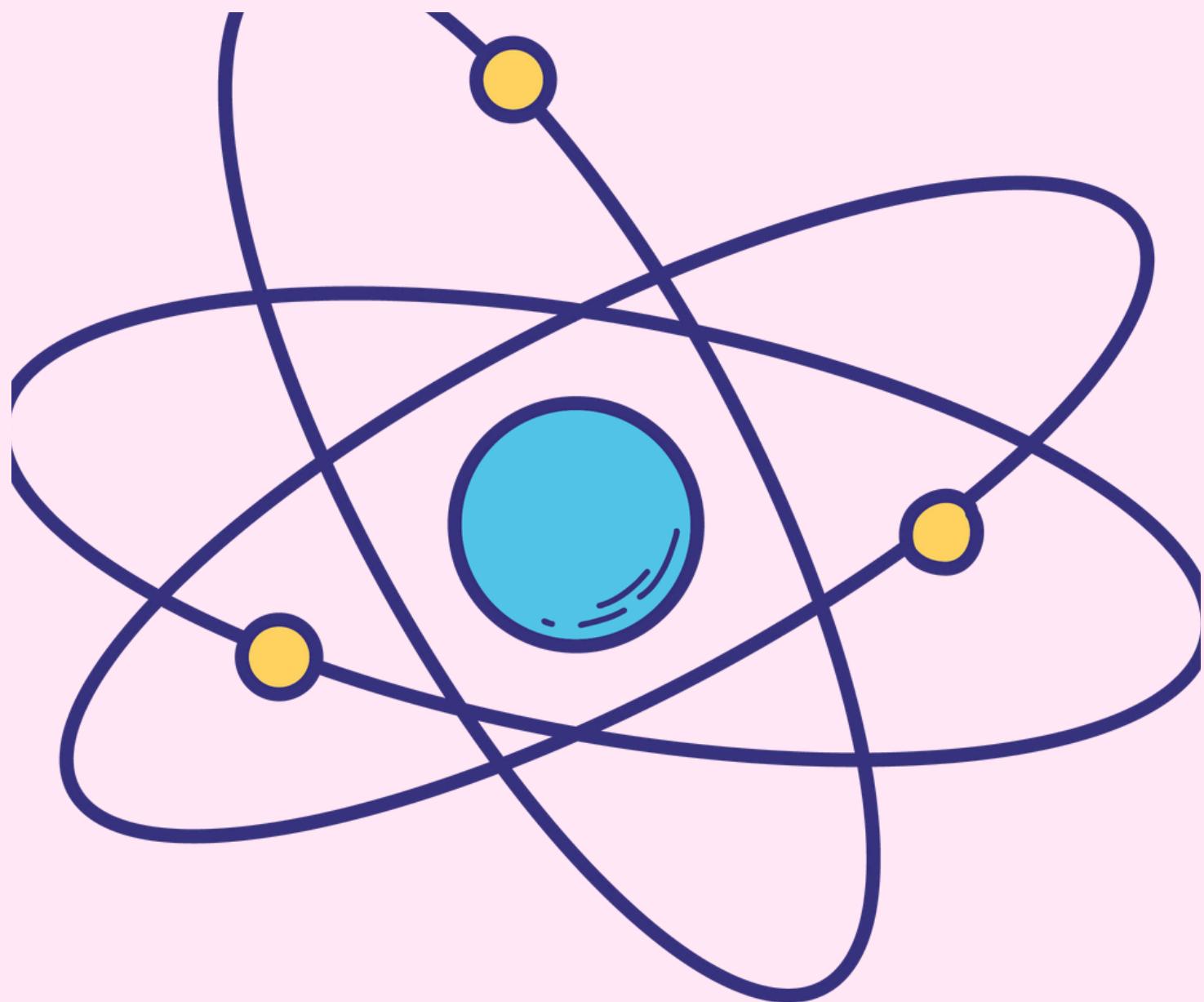




Розділ: Теоретичні основи фармацевтичного аналізу

Підрозділ: ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ.
Реакції ідентифікації іонів

ТЕМА: Реакції катіонів II-VI
аналітичних груп з
груповими реагентами





Систематичний хід аналізу катіонів II аналітичної групи оснований на реакціях: осадження комплексоутворення окислення-відновлення.



ГРУПОВИЙ РЕАГЕНТ НА ІІ АНАЛІТИЧНУ ГРУПУ КАТІОНІВ, ОСОБЛИВОСТІ ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ. РЕАКЦІЇ.



КАТІОНИ: Pb²⁺, Ag⁺, Hg²²⁺

ГРУПОВИЙ РЕАГЕНТ: розчин HCl

УТВ.: Нерозчинні галогеніди

(крім фториду срібла)

сульфати, сульфіди, хромати,

фосфати, арсеніти, арсенати,

гідроксиди (оксиди),

карбонати





PB²⁺, AG⁺, HG²²⁺

1. Дія групового реагенту – розчину хлороводневої (соляної) кислоти.

Катіони II аналітичної групи з HCl утворюють осади білого кольору.



Осади хлоридів розчиняються в надлишку концентрованої HCl з утворенням комплексних іонів



Тому не треба давати великий надлишок групового реагенту

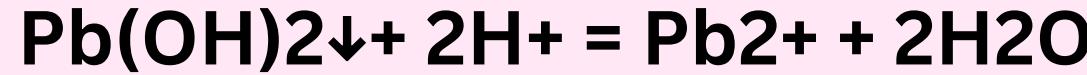




2. Дія лугів. Катіони свинцю з лугами утворюють білий осад $\text{Pb}(\text{OH})_2$.



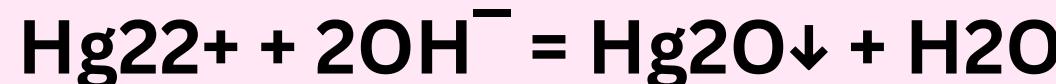
Гідроксид свинцю має амфотерні властивості, тому розчиняється як в азотній кислоті, так і в надлишку лугу:



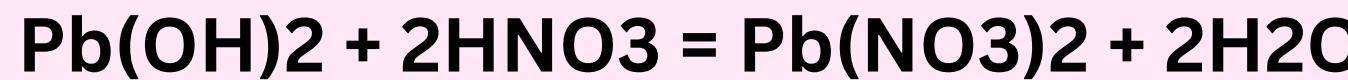
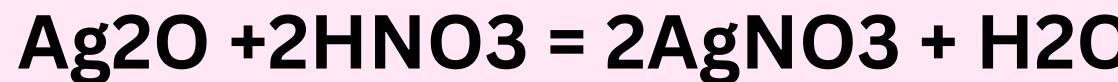
Катіони срібла з лугами утворюють осад гідроксиду срібла AgOH , який швидко розкладається з утворенням оксиду срібла



Катіони ртути (І) при взаємодії з лугами утворюють чорний осад оксиду ртути (І):



Всі оксиди та гідроксиди катіонів другої аналітичної групи розчинні в азотній кислоті.





3. Дія розчину йодиду калю. Катіони II аналітичної групи утворюють забарвлені малорозчинні йодиди:



Йодид свинцю розчинний у підкисленій оцтовою кислотою гарячій воді.

Йодид ртуті (І) Hg_2I_2 реагує з надлишком реагенту:



ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ КАТИОНІВ ІІ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ (ЗА ДФУ)



Ag⁺ (срібло)

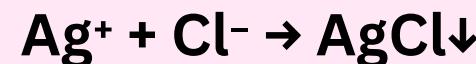
При додаванні HCl → білий сирнистий осад



AgCl розчиняється в NH₃ (утворюється



Рівняння:

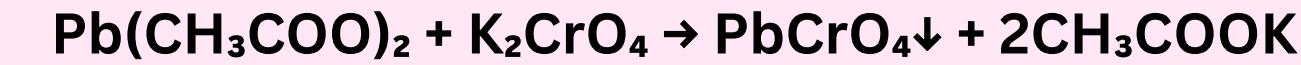


Pb²⁺ і Hg₂²⁺ в NH₃ не розчиняються → реакція специфічна для Ag⁺.

Pb²⁺ (свинцева сіль)

а) З K₂CrO₄:

Жовтий осад PbCrO₄, який розчиняється в NaOH (утворення комплексів).



б) З KI («золотий дощ»):

Утворюється жовтий осад PbI₂.

При нагріванні розчиняється, при охолодженні знову випадає блискучими жовтими пластинками.



Hg₂²⁺ (ртуть(I))

На мідній фользі → темно-сіра пляма (Hg металева), при натиранні блискуча.

При нагріванні зникає (Hg випаровується або проникає в мідь).



ТЕСТИ-КРОК



За кислотно-основною класифікацією для виявлення **катіонів ІІ** аналітичної групи (катіони аргентуму, меркурію(I), плюмбуму) використовують такий груповий реагент:

- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- **HCl**
- надлишок концентрованого розчину $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$
- надлишок концентрованого розчину аміаку

Чому саме HCl?

Ці катіони утворюють малорозчинні хлориди:

AgCl (білий сирнистий осад)

PbCl_2 (білий осад, розчиняється у гарячій воді)

Hg_2Cl_2 (білий осад, який при подальших реакціях змінює колір).





ГРУПОВИЙ РЕАГЕНТ НА III АНАЛІТИЧНУ ГРУПУ КАТІОНІВ, ОСОБЛИВОСТІ ЙОГО ЗАСТОСУВАНЯ. РЕАКЦІЇ

КАТИОНИ: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

ГРУПОВИЙ РЕАГЕНТ: розчин SO_4^{2-}

УТВ.: білі осади сульфатів





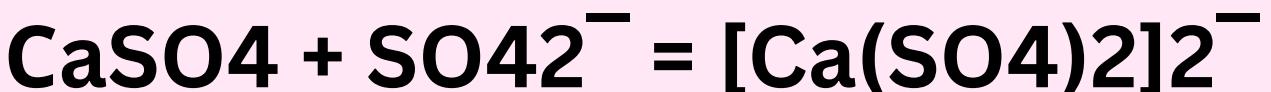
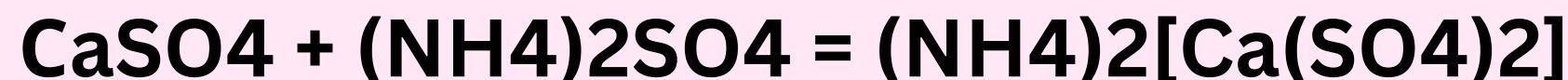
СА²⁺, SR²⁺, ВА²⁺

РЕАКЦІЇ КАТИОНІВ III АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

1. Дія групового реагенту — розчину сірчаної кислоти. Катіони Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺ при дії розчину сірчаної кислоти утворюють білі осади 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. CaSO₄ розчинний в концентрованих розчинах (NH₄)₂SO₄:

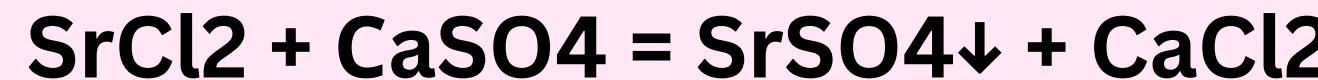
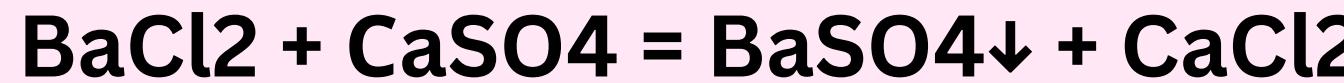


Ця властивість використовується для відділення іонів Ca²⁺ від Sr²⁺ при їх одночасній присутності.



3

2. Дія гіпової води. Гіпова вода (насичений розчин CaSO_4) осаджує іони Ba^{2+} і Sr^{2+} у вигляді сульфатів:



Добуток розчинності BaSO_4 малий, тому осад випадає швидко. Осад SrSO_4 утворюється повільно (спостерігається помутніння розчину), бо добуток розчинності SrSO_4 , більший, ніж добуток розчинності BaSO_4 .

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



3

ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ КАТИОНІВ ТРЕТЬОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

◆ Мікрокристалоскопічна реакція



Кристили легко відрізнити від BaSO_4 і SrSO_4 .

Дає змогу визначити Ca^{2+} у присутності Ba^{2+} і Sr^{2+} .

◆ За ДФУ

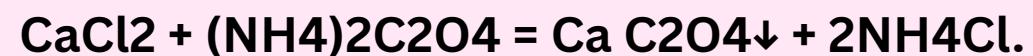
Ca^{2+} у лужному середовищі з глюксальгідроксіанілом і $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$ хлороформний шар червоного кольору.

Пояснення та рівняння реакцій

Утворюється нерозчинна у воді сіль — оксалат кальцію:



наприклад:



Сіль кальцію, змочена кислотою хлористоводневою і внесена у безбарвне полум'я, забарвлює його в оранжево-червоний колір.

Реакції іонів стронцію Sr^{2+}

Характерними реакціями є наведені вище реакції:

- з родизонатом натрію,
- з гіповою водою.

Реакції іонів барію Ba^{2+}

Характерними реакціями є наведені вище реакції:

- з родизонатом натрію,
- з дихроматом калю у присутності ацетату натрію,
- з гіповою водою.



3

ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ КАТИОНІВ ТРЕТЬОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Кальцій (Ca^{2+})

1. Осад з оксалатами:

Білий, нерозчинний у воді осад.

2. Полум'яна проба:

Ca^{2+} (змочений HCl) забарвлює полум'я в оранжево-червоний колір.

3. Мікрокристалоскопія:

З H_2SO_4 утворює кристали гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, відмінні від BaSO_4 і SrSO_4 .

Стронцій (Sr^{2+})

1. Осад з сульфатами (гіпсова вода):

Білий осад, кристали мають іншу форму, ніж CaSO_4 і BaSO_4 .

2. Реакція з родизонатом натрію:

Утворюється характерне забарвлення (відмінна якісна реакція на Sr^{2+}).

3. Полум'яна проба:

Забарвлює полум'я у карміново-червоний колір.

Барій (Ba^{2+})

1. Осад з сульфатами:

Білий, дуже малорозчинний осад.

2. Осад з дихроматом калію (в присутності CH_3COONa):

Жовтий осад хромату барію.

3. Реакція з родизонатом натрію:

Характерна забарвлення реакція.

4. Полум'яна проба:

Забарвлює полум'я в жовто-зелений колір.



ТЕСТИ-КРОК



До III аналітичної групи катіонів за кислотно-основною класифікацією належать такі катіони:

- катіони алюмінію, магнію, цинку
- катіони кальцію, стронцію, барію
- катіони калію, барію, бісмуту
- катіони аргентуму, плюмбуму, ніколу

🔑 Чому саме вони?

- Гідроксиди $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – мало розчинні, але не випадають одразу у вигляді осаду при дії групового реагента (наприклад, NH_4OH).
→ Тому вони не відносяться до II групи.
- Сульфати (CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4) – ще менш розчинні й можуть випадати з розчинів. Це використовується як групова реакція.
- Всі три катіони легко виявляються полум'яною пробою, що теж характерно для саме цієї



4

ГРУПОВИЙ РЕАГЕНТ НА IV АНАЛІТИЧНУ ГРУПУ КАТИОНІВ, ОСОБЛИВОСТІ ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ. РЕАКЦІЇ

КАТИОНИ:

- р-елементів Al^{3+} , Sn^{2+} Sn(IV), As(V),
As(III)
- d-елементів: Zn^{2+} , Cr^{3+} .

ГРУПОВИЙ РЕАГЕНТ: NaOH або КОН
УТВ.: осади гідроксидів

ВІДПОВІДНИХ МЕТАЛІВ



4

AL³⁺, SN²⁺ SN(IV), AS(V), AS(III)

Zn²⁺, Cr³⁺

РЕАКЦІЇ КАТИОНІВ IV АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Дія групового реагенту NaOH або KOH

При поступовому додаванні гідроксидів калію або натрію спочатку утворюються осади гідроксидів відповідних металів:

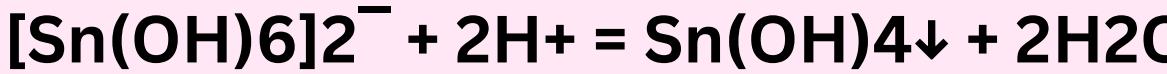
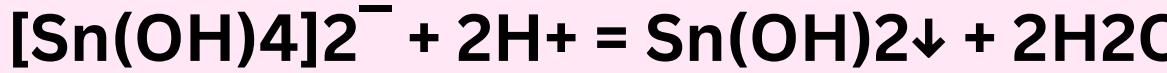
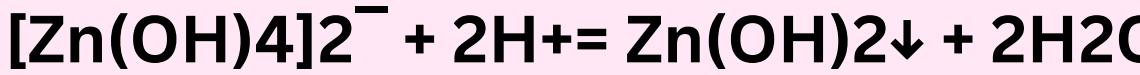
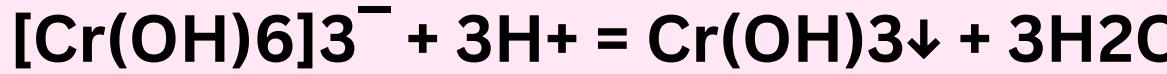


Гідроксиди мають амфотерні властивості, тому вони розчиняються у надлишку лугу, утворюючи гідроксокомплексні аніони:

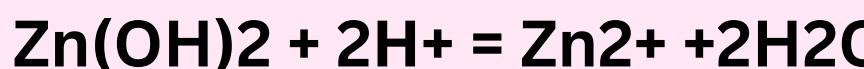
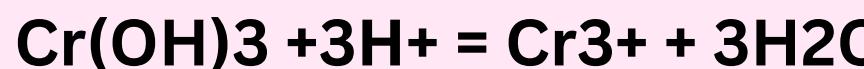
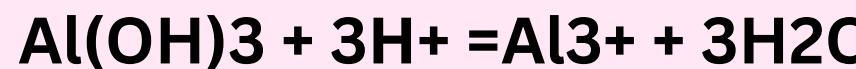




Гідроксокомплексні аніони стійкі тільки у сильнолужному середовищі, а при зниженні pH (при додаванні кислоти) знову утворюються осади відповідних гідроксидів:



При подальшому додаванні кислоти осади розчиняються:



Гідроксокомплексні аніони алюмінію, хрому, стануму також утворюють осади відповідних гідроксидів, якщо додати концентрований розчин NH_4Cl :



4

ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ КАТИОНІВ (Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Zn^{2+} , Cr^{3+})

P-ЕЛЕМЕНТИ

Al^{3+} (алюміній)

Гідроксид:



Амфотерність: розчиняється у надлишку
 $\text{NaOH} \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

Специфічна ознака: утворення білої сусpenзії,
яка розчиняється в лугах.

Sn^{4+} (олово(IV))



Розчинний у лугах $\rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$

Амфотерність: $\text{Sn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$

As^{3+} (миш'як(III))



Розчинний у лугах \rightarrow амфотерні арсенати

As^{5+} (миш'як(V))

H_2S не осаджує (только в сильно кислотному середовищі)

Розчинний у лугах \rightarrow утворює арсенати $[\text{AsO}_4]^{3-}$

D-ЕЛЕМЕНТИ

Zn^{2+} (цинк)



Гідроксид: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow \text{ білий осад}$

Амфотерність: $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \rightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$

Специфічна реакція: утворення
аммінокомплексів $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Cr^{3+} (хром(III))

$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow \text{ сірий/зелений осад (у слабколужному середовищі)}$

Гідроксид: $\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$

Амфотерність: $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \rightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$



5

ГРУПОВИЙ РЕАГЕНТ НА V АНАЛІТИЧНУ ГРУПУ КАТИОНІВ, ОСОБЛИВОСТІ ЙОГО ЗАСТОСУВАНЯ. РЕАКЦІЇ

КАТИОНИ: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sb
 (III) , Sb(V) , Bi^{3+}

ГРУПОВИЙ РЕАГЕНТ: розчини лугів, H_2S у кислому

середовищі

УТВ.: осади

- зелений Fe(OH)_2 ,
- темно-бурий Fe(OH)_3 ,
- білі Bi(OH)_3 , Sb(OH)_3 , SbO(OH)_3 , Fe(OH)_2 , Mn(OH)_2 останні два швидко буріють внаслідок окиснення киснем повітря до Fe(OH)_3 та MnO(OH)_2



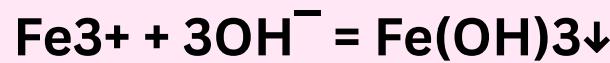
5

Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sb (III), Sb (V), Bi^{3+}

РЕАКЦІЇ КАТИОНІВ В АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

1. Дія розчинів гідроксидів калію або натрію

Катіони п'ятої аналітичної групи з гідроксидами калію або натрію утворюють аморфні осади гідроксидів: білі осади гідроксидів магнію, мангану, вісмуту та стибію; зелений осад гідроксиду заліза (II) та червоно-бурий осад гідроксиду заліза (III).



Всі гідрокси迪 катіонів V аналітичної групи розчинні в сильних кислотах, наприклад:



Гідрокси迪 Sb(III) та Sb(V) розчинні у надлишку лугу з утворенням гідроксокомплексних солей:



Гідрокси迪 магнію, та заліза (II) розчинні також в концентрованому розчині NH_4Cl :



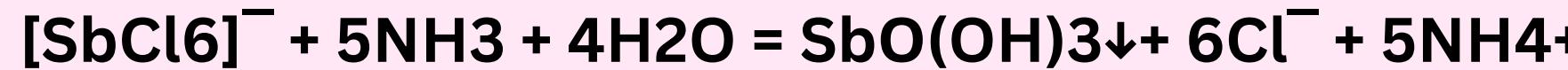
Ця реакція використовується для відділення магнію від інших іонів V аналітичної групи.



5

2. Дія розчину аміаку

При дії розчину аміаку утворюються осади гідроксидів відповідних катіонів:



3. Гідроліз солей вісмути, стибію(III) та стибію(V).

Розчини солей вісмути, стибію(III) та стибію(V) при розведенні водою гідролізують.

Продукти гідролізу осаджуються у вигляді білого осаду



5

ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ КАТИОНІВ В АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Fe^{2+} (залізо(ІІ))

Групова реакція (H_2S , кисле середовище):



Гідроксид:

$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$ блідо-зелений осад, на повітрі окислюється до $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (бурий)

Mg^{2+} (магній)

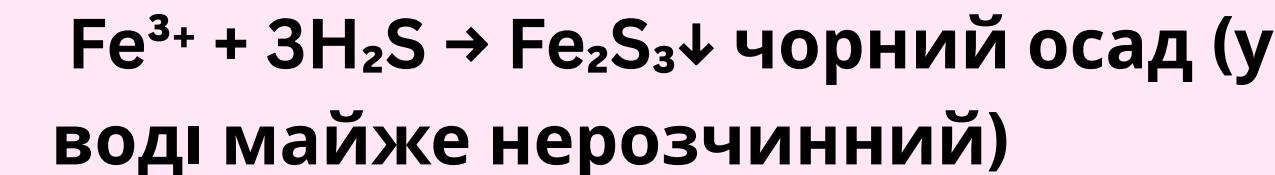
Групова реакція: H_2S не дає осаду в кислому середовищі \rightarrow не груповий осад

Гідроксид / комплекс: $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$ білий осад, практично нерозчинний

Специфічна реакція: утворення $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \downarrow$ у присутності NH_4^+ та PO_4^{3-} (осад «стружки магнію»)

Fe^{3+} (залізо(ІІІ))

Групова реакція (H_2S у кислому середовищі):



Гідроксид:



Специфічна реакція: реакція з KSCN \rightarrow червоний комплекс $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$



5

Mn²⁺ (марганець(ІІ))

Групова реакція (H₂S, кисле/слабколужне середовище):

Mn²⁺ + S²⁻ → MnS↓ світло-рожевий осад, темніє при окисленні

Гідроксид: Mn²⁺ + 2OH⁻ → Mn(OH)₂↓ світло- рожевий, на повітрі буріє

Специфічна реакція: окиснення сильним окисником → MnO₄⁻ фіолетове

Bi³⁺ (вісмут)

H₂S → Bi₂S₃↓ чорний осад

Гідроксид: Bi³⁺ + 3OH⁻ → Bi(OH)₃↓ білий осад, амфотерний

Розчинний у надлишку лугу → [Bi(OH)₄]⁻

Sb³⁺ (антимон III)

H₂S → Sb₂S₃↓ оранжево-жовтий осад

Амфотерність: Sb₂S₃ + NaOH → розчинні тетрагідроксоантимонати [Sb(OH)₄]⁻

Sb⁵⁺ (антимон V)

H₂S у кислому середовищі не осаджує

Амфотерні солі: Sb₂O₅ + луг → [Sb(OH)₆]⁻





ГРУПОВИЙ РЕАГЕНТ НА VI АНАЛІТИЧНУ ГРУПУ КАТИОНІВ, ОСОБЛИВОСТІ ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ. РЕАКЦІЇ

КАТИОНИ: Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} .

ГРУПОВИМ РЕАГЕНТОМ : РОЗЧИН NH₃

УТВ.: осади різні за складом і кольором:

- сині $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ та $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$,
- білі $\text{Cd}(\text{OH})_2$ та $[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl}$,
- зелені $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$
- $(\text{NiOH})_2\text{SO}_4$.





CU²⁺, CO²⁺, NI²⁺, CD²⁺, HG²⁺.

РЕАКЦІЇ КАТИОНІВ VI АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Характерні реакції катіонів Cu²⁺ (мідь(ІІ))

Реакція з аміаком

Спочатку осад основної солі Cu(OH)₂SO₄↓ синьо-зелений:

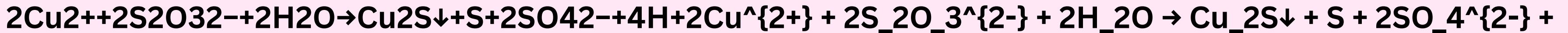


У надлишку NH₃ → комплекс [Cu(NH₃)₄]²⁺, інтенсивно синьо-фіолетовий:



Під дією кислот комплекс руйнується → блакитний розчин Cu²⁺.

Реакція з тіосульфатом Na₂S₂O₃



Темно-бурий осад Cu₂S + сірка.

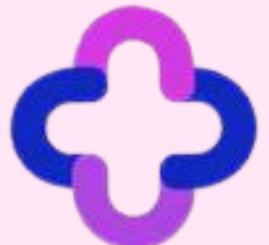
Використовують для відділення Cu²⁺ від Cd²⁺ (Cd²⁺ не осаджується).

Відновлення до металічної міді



Cu²⁺ + Zn → Cu↓ + Zn²⁺ Cu²⁺ + Zn → Cu↓ + Zn²⁺

На металічній платівці утворюється червонувата пляма міді.





Характерні реакції катіонів Cd²⁺

1. Реакція з лугами

При дії NaOH, KOH → білий осад Cd(OH)₂, нерозчинний у надлишку лугу.

Осад розчиняється в кислотах та у розчині аміаку з утворенням комплексів.

2. Реакція з сульфідами

При дії Na₂S або H₂S → жовтий/жовтогарячий осад CdS.

CdS нерозчинний у кислотах.

3. Реакції з органічними та специфічними реагентами

З дипіридилодидом Fe(II) [FeDp₂]I₂ і KI → червоне забарвлення іонної пари [FeDp₂][CdI₄].

З K[BiI₄] → чорний осад BiI₃.

З дитизоном у хлороформі (лужне середовище) → рожеве забарвлення хлороформного шару.





Характерні реакції катіонів Hg^{2+}

1. Реакція з лугами

З NaOH утворюється жовтий осад HgO , нерозчинний у надлишку лугу.

2. Реакція з йодидами

З KI утворюється оранжево-червоний осад HgI_2 .

У надлишку KI осад розчиняється з утворенням комплексного аніону $[\text{HgI}_4]^{2-}$ (розчин прозорий).

3. Реакція з сульфідами

З Na_2S утворюється темно-коричневий/чорний осад HgS .

HgS не розчинний у розведеній HNO_3 .

4. Відновлення хлоридом олова (II)

SnCl_2 відновлює Hg^{2+} спочатку до Hg_2Cl_2 (білий осад).

Далі Hg_2Cl_2 швидко відновлюється до металічної $\text{Hg} \rightarrow$ осад чорніє

5. «Реакція мідної монети»

При нанесенні розчину HgCl_2 на мідну монету \rightarrow на поверхні з'являється сіра пляма металічної ртуті.

При натиранні \rightarrow пляма стає дзеркально-сріблястою.



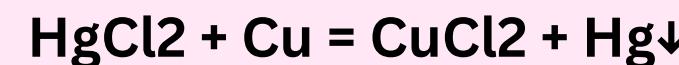
6

За ДФУ ртуть(II) визначають такими реакціями

1. Близько 0.1 мл розчину випробовуваної субстанції поміщають на ретельно очищено поверхню мідної фольги; з'являється темно-сіра пляма, яка при натиренні стає бліскучою. Фольгу висушують і нагрівають у пробірці; пляма зникає.

Пояснення та рівняння реакцій

Металічна мідь витісняє із сполук металічну ртуть, яка при натиренні утворює бліскучу дзеркальну пляму:



Бліскуча дзеркальна пляма при нагріванні зникає, бо частина ртути випаровується, а решта — дифундує вглиб металічної міді.

2. До розчину, зазначеного в окремій статті, додають розчин натрію гідроксиду розділений до сильнолужної реакції середовища. утворюється густий осад жовтого кольору.

Пояснення та рівняння реакцій

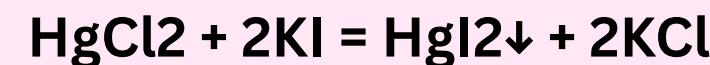
При додаванні NaOH утворюється жовтий осад HgO, бо відповідний гідроксид ртути відразу розкладається на оксид ртути(II) і воду:



3. До розчину випробовуваної субстанції додають обережно краплями розчин калю йодиду; утворюється червоний осад, розчинний у надлишку цього реагенту.

Пояснення та рівняння реакцій

Спочатку утворюється червоний осад HgI₂, потім надлишок KI утворює розчинну комплексну сіль K₂[HgI₄]:



Реакції катіонів кобальту

1. Реакція з 1-нітрозо-2-нафтол-3,6-дисульфонатом (тривіальна назва — нітрозо-R-сіль). Нітрозо-R-сіль застосовується для виявлення кобальту в лікарських препаратах. У кислому середовищі відбувається окислення Co²⁺ до Co³⁺. А Co³⁺ утворює з нітрозо-R-сілью внутрішньокомплексну сполуку червоного кольору



