Зміст

ЗМІСТ 1
ВСТУП 2
ЗАСТОСУВАННЯ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ В ФАРМАЦІЇ 2
ВИЗНАЧЕННЯ СПРАВЖНОСТІ ЛІКАРСЬКОЇ РЕЧОВИНИ 2
ВИПРОБУВАННЯ НА ГРАНИЧНИЙ ВМІСТ ДОМІШОК 3
МЕТОДИ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ 3
СПОСОБИ ВИКОНАННЯ АНАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ 4
ЧУТЛИВІСТЬ І СПЕЦИФІЧНІСТЬ АНАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ 4
ХІМІЧНІ РЕАКТИВИ ТА РОБОТА З НИМИ 7
ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН 8
ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ КАТІОНІВ 8
АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАТІОНІВ 11
КАТІОНИ ПЕРШОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ 11
ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА 11
Реакції іонів калію K+ 11
Реакції іонів натрію Na+ 12
Реакції іонів амонію NH4+ 13
СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ ПЕРШОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ 14
Практичні рекомендації до проведення аналізу суміші катіонів І аналітичної групи 14
КАТІОНИ ДРУГОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ 16
ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА 16
РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ ДРУГОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ 16
СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ КАТІОНІВ ІІ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ 19
КАТІОНИ ТРЕТЬОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ 20
ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА 20
РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ ІІІ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ 20
СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ КАТІОНІВ ІІІ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ 24
КАТІОНИ IV АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ 24
ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА 24
РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ IV АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ 24
РЕАКЦІЇ СПОЛУК АРСЕНУ (МИШ'ЯКУ) 25
Реакції катіонів олова(II) 27
Реакції олова(IV) 27
Реакції катіонів хрому(III) 28
Реакції катіонів цинку 29
Реакція катіонів алюмінію 30
СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ IV АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ 31
КАТІОНИ V АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ 32
ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА 32
РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ V АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ 32
Реакції катіонів магнію 33
Реакції катіонів заліза (II) 34
Реакції катіонів заліза(III) 35
Реакції катіонів мангану (марганцю) 36
Реакції катіонів бісмуту (вісмуту) 37
Реакція іонів стибію(III) і стибію (V) (сурми) 37
СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ КАТІОНІВ V АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ 38
КАТІОНИ VI АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ 38
ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА 38
РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ VI АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ 39
Реакції катіонів міді (II) 39
Реакції катіонів кадмію(II) 39
Реакції катіонів ртуті(II) 40
Реакції іонів кобальту 41
Реакції катіонів нікелю 42
СИСТЕМЕТИЧНИЙ ХІД НАЛІЗУ КАТІОНІВ VI АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ 42

ВСТУП

Аналітична хімія – не просто дисципліна, що накопичує і систематизує знання; ця наука має величезне практичне значення в житті суспільства. Вона відшукує і створює засоби для хімічного аналізу і забезпечує його здійснення. Без ефективних хімічних аналізів неможливе функціонування ведучих галузей народного господарства, у тому числі фармації, неможливий розвиток багатьох суміжних областей знання.

Аналітичну хімію поділяють на дві частини:

а) якісний аналіз

б) кількісний аналіз.

Якісний аналіз дозволяє встановити, з яких хімічних елементів складається досліджувана проба, які іони, функціональні групи або молекули входять до її складу. При дослідженні невідомих речовин якісний аналіз завжди передує кількісному.

У залежності від складу досліджуваного об'єкта розрізняють:

– аналіз неорганічних речовин, який включає знаходження катіонів та аніонів;

– аналіз органічних речовин, який включає:

а) елементний аналіз – знаходження і визначення хімічних елементів;

б) функціональний аналіз – визначення функціональних груп, які містять в собі декілька хімічних елементів і мають певні властивості;

в) молекулярний аналіз – знаходження окремих хімічних сполук.

Тому основним завданням якісного аналізу є знаходження у досліджуваній пробі відповідних катіонів, аніонів, функціональних груп, молекул тощо.

Основним завданням кількісного аналізу є визначення того, скільки певного компонента міститься в аналізованій пробі. Детальніше завдання і методи кількісного аналізу розглянуто в частині 2 "Методичного посібника з аналітичної хімії для студентів фармацевтичного факультету".

ЗАСТОСУВАННЯ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ В ФАРМАЦІЇ

Для перевірки й оцінки якості лікарських препаратів широко застосовують різноманітні методи якісного аналізу. Якісні хімічні реакції в фармацевтичному аналізі використовують для

- визначення справжності лікарської речовини;
- випробовування на чистоту і наявність домішок;
- ідентифікації окремих інгредієнтів у лікарських препаратах, які містять декілька речовин.

ВИЗНАЧЕННЯ СПРАВЖНОСТІ ЛІКАРСЬКОЇ РЕЧОВИНИ

Для визначення справжності проводять аналітичні хімічні реакції, які є характерними для лікарської речовини, а також при необхідності вимірюють

відповідні фізико-хімічні константи (температура кипіння, температура плавлення тощо). Якщо визначувана речовина є електролітом, то визначення справжності зводиться до визначення відповідних аніонів і катіонів. Ідентифікацію більшості органічних лікарських речовин проводять за специфічними реакціями, які основані на хімічних властивостях функціональних груп визначуваної речовини.

ВИПРОБУВАННЯ НА ГРАНИЧНИЙ ВМІСТ ДОМІШОК

Критерієм чистоти лікарської речовини є відсутність одних і обмежена кількість інших речовин. Домішки умовно можна поділити на дві групи:

1) домішки, які негативно впливають на фармакологічну дію лікарського препарату;

2) домішки, які не впливають на фармакологічну дію, вказують на ступінь чистоти препарату.

На першу групу домішок, наявність котрих не є допустимою в лікарських препаратах, проба повинна бути негативною. Друга група не впливає на фармакологічний ефект, але присутність їх у великих кількостях знижує концентрацію фізіологічно-активної речовини і, відповідно, зменшує лікарську активність препарату. Перелік показників і норм вмісту цих домішок поданий у відповідній літературі.

МЕТОДИ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ

У хімічних методах якісного аналізу використовують **якісні аналітичні реакції**. За допомогою таких реакцій потрібний хімічний елемент чи функціональну групу перетворюють у сполуку, яка має ряд характерних властивостей: колір, запах, агрегатний стан.

Речовина, яка використовується для проведення якісної аналітичної реакції, зветься ***реагентом або реактивом***.

Хімічні методи характеризуються високою селективністю, простотою виконання, надійністю, але чутливість їх не дуже висока: 10^{-5} – 10^{-6} моль/л. У тих випадках, коли потрібна більш висока чутливість, використовують фізико-хімічні або фізичні методи аналізу.

Фізичні методи основані на вимірюванні певного фізичного параметра системи, який залежить від вмісту компонента. Наприклад, у спектральному якісному аналізі використовують спектри випромінювання, бо кожний хімічний елемент має характерний для нього спектр випромінювання. За спектром випромінювання інертний хімічний елемент гелій був відкритий спочатку на сонці, а потім знайдений не землі. У люмінесцентному якісному аналізі використовують спектри люмінесцентного випромінювання, які характерні для індивідуальної речовини.

У фізико-хімічних методах аналізу спочатку виконують відповідну хімічну реакцію, а потім вимірюють який-небудь фізичний метод для дослідження одержаного продукту реакції.

Фізичні та фізико-хімічні методи аналізу досить часто дозволяють проводити і якісний аналіз, і кількісний аналіз. Використання цих методів часто потребує застосування дорогої апаратури. Тому в якісному аналізі фізичні та фізико-хімічні методи аналізу використовують не так часто, як хімічні методи.

При виконанні хімічного якісного аналізу потрібна певна кількість речовини. В залежності від взятої для аналізу кількості речовини методи аналізу діляться на **макрометоди**, **напівмікрометоди**, **мікрометоди** та **ультрамікрометоди** аналізу.

При **макроаналізі** використовують 0,5 – 1,0г речовини або 20 – 50мл розчину. Аналіз виконують у звичайних пробірках, хімічних стаканах, колбах, осади відділяють фільтруванням через фільтри, наприклад паперові.

При **мікроаналізі** використовують, як правило, від 0,01 до 0,001г речовини або від 0,05 до 0,5мл розчину, реакції виконують крапельним або мікрокристалоскопічним методом.

Напівмікроаналіз займає проміжне становище між макрометодами та мікрометодами. Для аналізу звичайно використовують від 0,01 до 0,1г сухої речовини або 0,5 – 5,0мл розчину. Аналітичні реакції звичайно проводять у конусних пробірках, дозування розчину проводиться за допомогою крапельниці. Розділення твердої та рідкої фази проводять за допомогою центрифуги.

СПОСОБИ ВИКОНАННЯ АНАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ

Аналітичні реакції виконують **«сухим»** та **«мокрим»** способом. У першому випадку пробу, яку аналізують, і аналітичний реагент беруть у твердому стані і, як правило, нагрівають до високої температури. До таких реакцій відносяться:

1. Реакція забарвлення полум'я. Летючі солі деяких металів на платиновій дротині вносять у ту частину полум'я пальника, яка не світиться, і спостерігають забарвлення полум'я в характерний колір.

2. Реакція утворення "перлів" бури $Na_2B_4O_7$ або гідрофосфату амонію натрію $NaNH_4HPO_4$. Невелику кількість однієї з цих солей сплавляють у вушку платинової дротини до утворення склоподібної маси, яка дещо нагадує перлину. Потім на неї наносять декілька крупинок речовини, яку аналізують, і знову вносять в полум'я пальника. За зміною забарвлення "перлини" роблять висновок про наявність відповідних хімічних елементів.

3. Реакції сплавлення з сухими речовинами: (Na_2CO_3; $KClO_3$; KNO_3 тощо) з одержанням специфічно забарвлених продуктів.

Реакції, які виконані **«сухим»** способом носять допоміжний характер, використовуються для попередніх випробувань. Реакції, виконані **"мокрим"** способом (у розчині), є основними в якісному аналізі.

Реакції, які виконуються "мокрим" способом повинні супроводжуватися "зовнішнім" ефектом: зміною забарвлення розчину, утворенням або розчиненням осаду, виділенням газу тощо.

ЧУТЛИВІСТЬ І СПЕЦИФІЧНІСТЬ АНАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ

В якісному аналізі хімічні реакції характеризують такими параметрами:

а) специфічність, селективність.

б) чутливість.

Специфічною є така реакція, за допомогою якої можна визначити наявність певного іона у присутності інших іонів. Прикладом специфічної реакції є відкриття іонів NH_4^+ дією розчину сильного лугу при нагріванні:

$$NH_4^+ + OH^- = NH_3 \uparrow + H_2O$$

Якщо в аналізованій пробі є іони амонію, то при нагріванні виділяється газоподібний аміак, який легко можна визначити по запаху або за зміною кольору червоного лакмусового папірця. Ця реакція специфічна, їй не заважають ніякі інші іони.

Специфічних реакцій в якісному аналізі відомо небагато, тому використовуються реакції, які можна проводити лише тоді, коли в аналізованому розчині відсутні ті іони, які заважають проведенню потрібної реакції.

Селективною називають реакцію, для проведення якої потрібно спочатку видалити з розчину певні іони, які заважають проведенню потрібної якісної реакції. Наприклад якісна реакція на іони K^+ – це взаємодія з розчином кислого виннокислого натрію $NaHC_4H_4O_6$:

$$KCl + NaHC_4H_4O_6 = KHC_4H_4O_6 \downarrow + NaCl$$

Якщо в аналізованій пробі є іони калію, то утворюється білий осад кислого виннокислого калію. Але точно такий ефект дають іони NH_4^+:

$$NH_4Cl + NaHC_4H_4O_6 = NH_4HC_4H_4O_6 \downarrow + NaCl$$

Отже іони амонію заважають визначенню іонів калію. Тому перед визначенням іонів калію потрібно видалити іони амонію. Ефективне виконання селективних реакцій можливе, якщо із розчину видалити іони, які заважають визначенню даного іону або речовини. Найчастіше для цього використовують розділення системи (на осад та розчин) так, щоб іон, який визначається, та іон, який заважає цьому, знаходилися у різних частинах системи.

Чутливість реакції має велике значення при виконанні аналітичних досліджень. Адже чим меншу кількість речовини можна виявити певною реакцією, тим вона чутливіша. Тому при виборі реакцій для виявлення різних іонів треба знати кількісну характеристику чутливості реакцій. Кількісними характеристиками чутливості реакції є **відкриваний мінімум** (мінімум, що відкривається), **межа визначення** і **граничне розведення**.

Найменша кількість речовини або іонів, яку можна виявити за допомогою тієї або іншої реакції в певних умовах, називається відкриваним мінімумом (мінімум, що відкривається)**.** Ця величина дуже мала, її виражають у мікрограмах, тобто в мільйонних частинах грама, і позначають грецькою літерою γ (гамма); $1\gamma = 0{,}000001$г $= 10^{-6}$г.

За пропозицією термінологічної комісії ІЮПАК (міжнародний союз теоретичної і прикладної хімії) для характеристики найменшого вмісту, який можна визначити за даною методикою, рекомендує використовувати термін – межа визначення. Таким чином, **межа визначення – найменший вміст компонента, при якому даною методикою визначають присутність визначуваного компонента з заданою довірчою імовірністю 0,9.** Наприклад, $C_{min\ 0.9}$= 0,01мкг, означає, що даним методом визначають 0,01мкг речовини з довірчою імовірністю 0,9. Довірчу імовірність позначають «р», тоді у загальному вигляді межу визначення треба позначати так: $C_{min\ p}$.

Слід пам'ятати, що чутливість реакції не можна характеризувати лише абсолютною кількістю речовини. Важливе значення має і концентрація іонів або речовини у розчині. Найменша концентрація іонів або речовини, при якій можна їх виявити за даною реакцією, називається граничною концентрацією. В аналітичній практиці використовують величину, обернену граничній концентрації,

яка називається "**граничне розведення".** Кількісно граничне розведення (h) виражається співвідношенням:

$$h = \frac{1}{V(р-ну)},$$

де V(р–ну) – об'єм максимально розведеного розчину (у мл), що містить 1г речовини або іонів, які треба відкрити. Наприклад, для реакції на іони заліза за допомогою роданіду калію граничне розведення 1:10000. Це значить, що при розведенні розчину, який містить 1г іонів заліза, до об'єму 10000мл (10л) виявлення іонів Fe^{3+}за допомогою даної реакції ще можливе.

Чутливість реакцій значною мірою залежить від умов їх проведення (pH розчину, нагрівання чи охолодження додавання неводних розчинників тощо). На чутливість реакцій впливають також сторонні іони, які в більшості випадків присутні в розчині, який аналізують.

Проведення якісного аналізу досліджуваної проби можливе двома методами, які мають такі назви:

а) **дробний аналіз**;

б) **систематичний аналіз**.

Дробний аналіз використовують для виявлення потрібних іонів у присутності інших іонів. Так як специфічних реакцій, які дозволяють виявити певний іон у присутності будь-яких інших іонів, відомо небагато, то у дробному аналізі багато якісних реакцій проводять після попередньої обробки аналізованої проби реагентами, що осаджують або маскують іони, які заважають проведенню визначенню. Значний внесок у теорію і практику дробного аналізу вніс Н. А. Тананаєв. Аналітичні реакції у дробному аналізі називають дробними реакціями.

При виборі і проведенні дробних реакцій необхідно:

- підібрати найбільш специфічну реакцію виявлення аналізованого іона;
- з'ясувати за літературним даним або експериментально, які катіони, аніони або інші сполуки заважають проведенню вибраної реакції;
- установити присутність в аналізованій пробі іонів, що заважають проведенню вибраної реакції;
- підібрати, керуючись даними з довідників, реагент, який видаляє або маскує такі іони і не вступає в реакцію з аналізованими іонами.

Як приклад розглянемо проведення дробної реакції виявлення Ca^{2+}, використовуючи найбільш уживану реакцію виявлення Ca^{2+} – реакцію з оксалатом амонію $(NH_4)_2C_2O_4$:

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} = CaC_2O_4\downarrow.$$

У пробі присутні іони Fe^{2+} і Ba^{2+}, які також утворюють не розчинні у воді оксалати. За літературними даними відомо, що проведенню реакції з оксалатами заважають більшість іонів *d*-елементів, а також решта s^2-елементів (Sr^{2+}, Ba^{2+}). Залізо (II) можна видалити дією аміаку у вигляді $Fe(OH)_2$ (ДР= $7{,}9\cdot10^{-16}$). У цих умовах іони Ca^{2+} осаджуватись не будуть, бо $Ca(OH)_2$ – сильна основа, яка достатньо розчинна у воді. У присутності оксалатів Fe^{2+} при цьому практично цілком перейде в осад $Fe(OH)_2$, а Ca^{2+} вступить у реакцію із $C_2O_4^{2-}$. Для видалення Ba^{2+} доцільно використати дію сульфатів, з огляду на те, що $CaSO_4$ значно розчинний у воді. Отже техніка виконання дробної реакції визначення іонів Ca^{2+} така. До випробуваного розчину додають розчин аміаку (до pH 8 – 9) і розчин $(NH_4)_2SO_4$. Утворились осади $Fe(OH)_3$ і $BaSO_4$, які відфільтровують. У фільтрат

додають $(NH_4)_2C_2O_4$. Поява білого осаду CaC_2O_4 свідчить про присутність іонів Ca^{2+}.

Систематичним аналізом називають аналіз досліджуваної суміші іонів шляхом розділення їх на декілька аналітичних груп. Іони певної аналітичної групи виділяють з розчину дією групового реагенту. Груповий реагент повинен кількісно осаджувати іони відповідної аналітичної групи, а надлишок групового реагенту не повинен заважати визначенню іонів, які залишилися в розчині. Одержаний осад повинен бути розчинним у кислотах або інших реагентах, щоб можна було визначити іони, що були в осаді.

ХІМІЧНІ РЕАКТИВИ ТА РОБОТА З НИМИ

Хімічні реактиви – це речовини, що використовуються для хімічних реакцій. За ступенем чистоти і призначенням виділяють наступні категорії реактивів:

1) особливої чистоти (надвисокої очистки);
2) хімічно чисті («х.ч.»);
3) чисті для аналізу («ч. д. а.»);
4) чисті («ч.»);
5) технічні продукти, розфасовані в дрібну тару («техн.»).

Реагенти особливої чистоти готують для спеціальних потреб; їхня чистота може бути надзвичайно високою.

До категорії «х.ч.» відносять реагенти максимальної чистоти, яку можна досягти при звичайній (не спеціальній) техніці виробництва у великих масштабах.

Чистота реактивів різних категорій регламентується ГОСТ і технічними умовами (ТУ), номери яких повинні позначатися на етикетках. Іноді на цих же етикетках указується вміст основних домішок.

Реактиви також розділяють у залежності від їхнього складу і призначення. За складом реактиви поділяють на:

а) неорганічні реактиви,
б) органічні реактиви,
в) реактиви, мічені радіоактивними ізотопами, тощо.

За призначенням виділяють, наприклад, органічні аналітичні реагенти, комплексони, фіксанали, pH-індикатори, первинні стандарти, розчинники для спектроскопії тощо.

Призначення реактивів часто відбито на етикетках, де іноді також указують ряд відомостей, що відносяться до реактивів як до індивідуальних хімічних сполук, особливо у випадку органічних речовин. Вказується повна раціональна назва, назва на декількох мовах, формула, молярна маса, температура плавлення або інші характеристики, а також номер партії і дата випуску.

При роботі з хімічними реактивами необхідно враховувати їх токсичність і виконувати правила техніки безпеки.

Всі роботи з реактивами, при взаємодії яких утворюються шкідливі для здоров’я речовини, треба проводити у витяжній шафі.

При роботі з кислотами та лугами треба пам’ятати про правила обережного поводження з ними. При попаданні на шкіру людини вони можуть спричинити опіки, а при попаданні на одежу – її псування.

При розбавленні концентрованої сірчаної кислоти необхідно обережно **лити кислоту у воду**, а не навпаки.

Після роботи у лабораторії необхідно ретельно вимити руки.

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

Якісний аналіз неорганічних речовин дозволяє встановити якісний склад як індивідуальних речовин, так і сумішей, а також визначити для фармацевтичного препарату його справжність (автентичність) та наявність домішок. Якісний аналіз неорганічних речовин поділяється на аналіз катіонів та аналіз аніонів.

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ КАТІОНІВ

Існує декілька методів систематичного аналізу катіонів у залежності від застосування групових реагентів:

а) сульфідний (сірководневий) метод, групові реагенти – сірководень та сульфід амонію(таблиця 1);

б) аміачно-фосфатний метод, груповий реагент – суміш $(NH_4)_2HPO_4 + NH_3$ (таблиця 2);

в) кислотно-основний метод, групові реагенти – кислоти(HCl, H_2SO_4), основи ($NaOH$, KOH, $NH_3 \cdot H_2O$) (таблиця 3).

У фармацевтичній практиці частіше застосовується кислотно-основний метод, оснований на різній розчинності гідроксидів і деяких солей, утворених цими катіонами (хлоридів, сульфатів тощо) (таблиця 3).

Систематичний аналіз починають з попередніх випробувань, які найчастіше проводять сухим шляхом (див. стор. 3). Потім проводять розчинення проби і знаходження окремих катіонів(NH_4^+, Fe^{2+}, Fe^{3+} та ін.), для яких відомі специфічні якісні реакції (як відомо, проведенню специфічних реакцій не заважають інші катіони). Після цього осаджують у вигляді гідроксидів та основних солей катіони 2-6 груп, діючи на окремі порції розчину K_2CO_3 або Na_2CO_3, а в фільтраті знаходять іони Na^+ (коли діяли K_2CO_3) та K^+, (коли діяли Na_2CO_3). Потім в окремій порції розчину осаджують другу аналітичну групу, діючи розчином соляної (хлороводневої) кислоти. Катіони III аналітичної групи у вигляді сульфатів осаджують 1М розчином сірчаної кислоти у присутності етанолу, а катіони I, III, VI аналітичних груп залишаються в розчині.

Таблиця 1

КЛАСИФІКАЦІЯ КАТІОНІВ ЗА СУЛЬФІДНИМ МЕТОДОМ

№ групи	Груповий реагент	Катіони
1	Немає	**Li^+; Na^+; K^+; NH_4^+**
2	**$(NH_4)_2CO_3 + NH_3 + NH_4Cl$.** Карбонати не розчиняються у воді	**(Mg^{2+}); Ca^{2+}; Sr^{2+}; Ba^{2+}**
3	**$(NH_4)_2S + NH_3 + NH_4Cl$.** Сульфіди не розчиняються у воді, аміаку, розчиняються в HCl.	**Ni^{2+}; Co^{2+}; Fe^{2+}; Fe^{3+}; Al^{3+}; Cr^{3+}; Mn^{2+}; Zn^{2+}**
4	**$H_2S + HCl$** Сульфіди не розчиняються в HCl.	**Cu^{2+}; Cd^{2+}; Bi^{3+}; Hg^{2+}; As^{3+}; As^{5+}; Sb^{3+}; Sb^{5+}; Sn^{2+}; Sn^{4+}**

5	**HCl.** Хлориди не розчиняються у воді та кислотах	**Ag^{+}; Pb^{2+}; Hg_2^{2+}**

Таблиця 2

АМОНІЙНО-ФОСФАТНА КЛАСИФІКАЦІЯ КАТІОНІВ.

№ групи	Груповий реагент	Катіони
1	Немає	**Na^+; K^+; NH_4^+**
2	**$(NH_4)_2HPO_4 + NH_3$.** Фосфати не розчиняються у воді та аміаку	**Mg^{2+}; Ca^{2+}; Sr^{2+}; Ba^{2+};Mn^{2+}; Fe^{2+}; Fe^{3+}; Al^{3+}; Cr^{3+};Bi^{3+}; Li^+**
3	**Na_2HPO_4.** Фосфати розчиняються в аміаку з утворенням аміакатів	**Cu^{2+}; Cd^{2+}; Hg^{2+}; Co^{2+}; Ni^{2+}; Zn^{2+}**
4	**HNO_3**. Окислюються до вищих ступенів окислення	**As^{3+}; As^{5+}; Sb^{3+}; Sb^{5+}; Sn^{2+}; Sn^{4+}**
5	**HCl**. Хлориди не розчиняються у воді та кислотах	**Ag^+; Pb^{2+}; Hg_2^{2+}**

Таблиця 3

КИСЛОТНО-ОСНОВНА КЛАСИФІКАЦІЯ КАТІОНІВ.

№ групи	Груповий реагент	Катіони
1	Немає. Хлориди, сульфати та гідроксиди розчинні у воді	**Na^+; K^+; NH_4^+**
2	**HCl**. Хлориди не розчиняються у воді та кислотах.	**Ag^+; Pb^{2+}; Hg_2^{2+}**
3	**H_2SO_4**. Сульфати не розчиняються у воді, кислотах і лугах.	**Ca^{2+}; Sr^{2+}; Ba^{2+}**
4	**NaOH**. Гідроксиди не розчиняються у воді, розчиняються і в кислотах, і в лугах.	**Zn^{2+}; Al^{3+}; Cr^{3+}; Sn^{2+}; Sn(IV); As(III); As(V);**
5	**NaOH**. Гідроксиди не розчиняються у воді, в аміаку і лугах.	**Mn^{2+}; Mg^{2+}; Fe^{2+}; Fe^{3+}; Bi^{3+}; Sb(III); Sb(V)**
6	**NH_3**. Гідроксиди не розчиняються у воді, у надлишку лугу, розчиняються в аміаку, утворюють аміакати.	**Cu^{2+}; Cd^{2+}; Ni^{2+}; Co^{2+}; Hg^{2+}**

Додаючи надлишок NaOH, розділяють досліджувану суміш таким чином: катіони I та IV групи знаходяться у розчині, а катіони V та VI груп знаходяться в осаді у вигляді гідроксидів. Подальше розділення катіонів V та VI груп проводять дією надлишку аміаку. При цьому гідроксиди катіонів VI аналітичної групи утворюють розчинні аміакати, а гідроксиди V аналітичної групи залишаються в осаді.

Таким чином, основним завданням групового аналітичного реагенту є:

а) знаходження у розчині, що аналізують, катіонів відповідної аналітичної групи;

б) відділення катіонів певної групи від катіонів інших аналітичних груп.

АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАТІОНІВ

КАТІОНИ ПЕРШОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

K^+, Na^+, NH_4^+

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

До І аналітичної групи катіонів відносять катіони лужних металів K^+, Na^+, а також комплексний катіон NH_4^+. Ці катіони мають малу поляризаційну здатність, тому що в них великі іонні радіуси. Іонні радіуси K^+ та NH_4^+ близькі, тому ці іони мають майже однакові аналітичні властивості. Більшість сполук катіонів І аналітичної групи розчиняються у воді. Тому І аналітична група катіонів не має групового реагенту.

У розчині гідратовані іони K^+, Na^+ та NH_4^+ безбарвні. Забарвлення деяких сполук натрію, калію чи амонію обумовлене забарвленням аніону, наприклад: Na_2CrO_4 має жовтий колір, а $KMnO_4$ – червоно-фіолетовий.

Реакції іонів калію К+

1. Дія суміші винної кислоти з ацетатом натрію. Іони калію утворюють білий кристалічний осад гідротартрату калію:

$$KCl + H_2C_4H_4O_6 + CH_3COONa = KHC_4H_4O_6\downarrow + NaCl + CH_3COOH$$

$$K^+ + H_2C_4H_4O_6 + CH_3COO^- = KHC_4H_4O_6\downarrow + CH_3COOH$$

1-а. Дія кислої солі винної кислоти (гідротартрату натрію) $NaHC_4H_4O_6$:

$$KCl + NaHC_4H_4O_6 = KHC_4H_4O_6\downarrow + NaCl$$

$$K^+ + HC_4H_4O_6^- = KHC_4H_4O_6\downarrow$$

Осад $KHC_4H_4O_6$ розчинний у мінеральних кислотах та лугах:

$$KHC_4H_4O_6 + H^+ = K^+ + H_2C_4H_4O_6$$

$$KHC_4H_4O_6 + OH^- = K^+ + C_4H_4O_6^{2-} + H_2O$$

Реакцію виявлення іонів калію виконують у нейтральному середовищі. Розчинність осаду $KHC_4H_4O_6$ збільшується з підвищенням температури. Тому для утворенню цього осаду треба охолодити розчин холодною водою.

2. Дія гексанітрокобальтату (ІІІ) натрію $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Іони калію з цим реагентом утворюють жовтий кристалічний осад гексанітрокобальтату (ІІІ) калію натрію:

$$2KCl + Na_3[Co(NO_2)_6] = K_2Na\,[Co(NO_2)_6]\downarrow + 2NaCl$$

$$2K^+ + Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} = K_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow$$

Осад розчинний у мінеральних кислотах з утворенням нестійкої кислоти $H_3[Co(NO_2)_6]$ при pH<4.

$$K_2Na[Co(NO_2)_6] + 3H^+ = 2K^+ + Na^+ + H_3[Co(NO_2)_6]$$

Луги розкладають реагент з утворенням бурого осаду $Co(OH)_3$:

$$K_2Na[Co(NO_2)_6] + 3KOH = Co(OH)_3\downarrow + 5KNO_2 + NaNO_2$$

$$K_2Na[Co(NO_2)_6] + 3OH^- = Co(OH)_3\downarrow + 2K^+ + Na^+ + 6NO_2^-$$

Іони амонію заважають знаходженню іонів калію, тому що реагують аналогічно іонам калію.

3. Реакція забарвлення полум'я (реакція фармакопейна). Солі калію забарвлюють безбарвне полум'я пальника у фіолетовий колір. При наявності у розчині іонів натрію, які забарвлюють полум'я у жовтий колір і маскують фіолетове забарвлення іонів калію, спостереження полум'я слід вести через кобальтове синє

скло. Жовте випромінювання натрію поглинає синє скло. Через синє скло випромінювання калію буде спостерігатись як пурпурно-червоне.

Реакції іонів натрію Na+

1. Дія гексагідроксостибіату калію $K[Sb(OH)_6]$. Концентровані розчини солей натрію при взаємодії з цим реагентом утворюють білий кристалічний осад:

$$NaCl + K[Sb(OH)_6] = Na[Sb(OH)_6]\downarrow + KCl$$

$$Na^+ + [Sb(OH)_6]^- = Na[Sb(OH)_6]\downarrow$$

$Na[Sb(OH)_6]$ — дрібний кристалічний осад, швидко осідає на дно пробірки, частково пристає до стінок. Осад добре видно, коли нахилити пробірку або вилити з неї розчин. Якщо осад відразу не випадає (пересичений розчин), треба потерти стінки пробірки скляною паличкою й охолодити розчин.

Особливості умов виконання реакції.

1. У досліджуваному розчині повинна бути нейтральна або слабко-лужна реакція. У кислому середовищі реагент $K[Sb(OH)_6]$ розкладається, в результаті чого утворюється білий аморфний осад метасурм'яної кислоти $HSbO_3$:

$$K[Sb(OH)_6] + HCl = KCl + H[Sb(OH)_6]\downarrow = HSbO_3\downarrow\cdot + 3H_2O$$

Цей осад приймають за осад $Na[Sb(OH)_6]$ і роблять помилковий висновок про наявність у розчині іонів натрію. Тому кислі розчини спочатку нейтралізують лугом КОН.

2. Сіль $Na[Sb(OH)_6]$ помітно розчиняється у воді і здатна утворювати пересичені розчини, тому з розбавлених розчинів осад не випадає або випадає через тривалий час. Концентрація солі натрію в розчині повинна бути досить високою, розбавлені розчини спочатку концентрують випарюванням.

3. Реакцію треба проводити на холоді, бо розчинність $Na[Sb(OH)_6]$ зростає з підвищенням температури.

4. Солі амонію заважають реакції. Внаслідок гідролізу водні розчини солей амонію мають кислу реакцію, тому реактив $K[Sb(OH)_6]$ у присутності амонійних солей розкладається, як у випадку дії кислот. Іони Mg^{2+} також заважають виявленню іонів Na^+, бо вони з $K[Sb(OH)_6]$ утворюють кристалічний осад, який легко можна прийняти за кристалічний осад $Na[Sb(OH)_6]$.

Отже, при виявленні іонів Na^+ за допомогою $K[Sb(OH)_6]$ слід виконувати такі умови:

- у досліджуваному розчині не повинно бути іонів NH_4^+ і Mg^{2+};
- розчин повинен бути нейтральним або єлабко-лужним і досить концентрованим;
- реакцію треба проводити у холодному розчині.

2.Дія цинк-ураніл-ацетату $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$. Іони натрію з цим реагентом у нейтральних або оцтовокислих розчинах утворюють блідо-жовтий осад цинк-ураніл-ацетату натрію:

$$NaCl + Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8 + CH_3COOH + 9H_2O = NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9\cdot 9H_2O\downarrow + HCl$$

$$Na^+ + Zn^{2+} + 3UO_2^{2+} + 8CH_3COO^- + CH_3COOH + 9H_2O = NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9\cdot 9H_2O\downarrow + H^+$$

Під мікроскопом кристали $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9\cdot 9H_2O$ мають вигляд правильних октаедрів або тетраедрів. Знаходженню іонів Na^+ в цьому випадку не заважають іони K^+ та NH_4^+.

3. Реакція забарвлення полум'я. Солі натрію забарвлюють полум'я пальника в жовтий колір.

Реакції іонів амонію NH4+

1. Дія лугу. Іони амонію реагують з розчинами лугів (KOH, NaOH). При нагріванні виділяється газоподібний аміак:

$$NH_4^+ + OH^- = NH_3\uparrow + H_2O$$

Це реакція специфічна, досить чутлива. Інші катіони не заважають знаходженню іонів амонію.

Газоподібний аміак може бути виявлений декількома способами:

– по запаху;
– за посинінням червоного лакмусового папірця, змоченого дистильованою водою;
– відповідними хімічними реакціями, наприклад, реакція між аміаком і нітратом ртуті(I) відбувається за таким рівнянням:

$$2Hg_2(NO_3)_2 + 4NH_3 + H_2O = \left[O \begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix} NH_2 \right] NO_3\downarrow + 2Hg\downarrow + 3NH_4NO_3$$

При цьому відбувається диспропорціонування ртуті(I) у ртуть(II) і металічну ртуть. (***Диспропорціонуванням*** *називається реакція зміни ступеня окислення атомів елемента в сполуці з утворенням двох речовин, в яких цей елемент виявляє вищий і нижчий ступінь окислення порівняно з початковим ступенем окислення елемента у вихідній сполуці*). Фільтрувальний папір, змочений розчином нітрату ртуті (I), чорніє. Почорніння фільтрувального паперу зумовлюється виділенням вільної металічної ртуті.

При внесенні в газоподібний аміак скляної палички, змоченої концентрованою соляною кислотою, з'являється білий "димок" хлориду амонію NH_4Cl внаслідок такої хімічної реакції: $NH_3 + HCl = NH_4Cl$

2. Дія реактиву Несслера $K_2[HgI_4]$. Іони амонію з реактивом Несслера (лужний розчин $K_2[HgI_4]$) утворюють червоно-бурий аморфний осад амідного комплексу ртуті (II), що має таку формулу:

$$\left[\begin{matrix} I-Hg \\ I-Hg \end{matrix} NH_2 \right] I,$$

або

$$[NH_2Hg_2I_2]I$$

Цей амідний комплекс має таку назву: йодид дийододимеркурамонію.

$$NH_4Cl + 2K_2[HgI_4] + 2KOH = [NH_2Hg_2I_2]I\downarrow + 5KI + KCl + 2H_2O$$

$$NH_4^+ + 2[HgI_4]^{2-} + 2OH^- = [NH_2Hg_2I_2]I\downarrow + 5I^- + 2H_2O$$

Реакція дуже чутлива. При малих концентраціях іонів амонію осад не утворюється, а розчин забарвлюється у жовтий колір. У кислому розчині реагент $K_2[HgI_4]$ руйнується з утворенням червоного осаду HgI_2. Реакцію треба проводити в нейтральному або лужному середовищі. Реакції заважають іони важких металів, які утворюють з лугами забарвлені гідроксиди $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ тощо.

3. Дія гексагідроксостибіату калію $K[Sb(OH)_6]$ на розчин, що містить іони амонію. У розчині солей амонію відбувається гідроліз:

$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows NH_4OH + H^+ \quad pH < 7.$$

У кислому середовищі $K[Sb(OH)_6]$ розкладається, утворюється білий осад $HSbO_3$:

$$[Sb(OH)_6]^- + H^+ = HSbO_3\downarrow + 3H_2O$$

4.Відношення солей амонію до нагрівання. Усі солі амонію при високій температурі розкладаються. Процес розкладання солей амонію залежить від природи аніону.

Солі амонію, які містять аніон леткої кислоти (HCl, HBr, HF тощо) при нагріванні розкладаються на газоподібний аміак і летку кислоту, наприклад,

$$NH_4Cl \rightarrow NH_3\uparrow + HCl\uparrow$$

Але при виході із зони високої температури продукти розкладу знову сполучаються, утворюючи сіль амонію:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl.$$

Якщо до складу солей амонію входять аніони нелетких кислот, то при прожарюванні виділяється газоподібний аміак, а нелетка кислота залишається:

$$(NH_4)_3PO_4 = 3NH_3\uparrow + H_3PO_4$$

$$H_3PO_4 = H_2O\uparrow + HPO_3$$

або

$$NH_4)_3PO_4 = 3NH_3\uparrow + H_2O\uparrow + HPO_3$$

У випадках, коли аніон солі має окислювальні властивості, аміак окислюється до азоту або до оксидів азоту. Наприклад:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = N_2 + 4H_2O + Cr_2O_3$$

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

Приклади розкладання деяких інших солей амонію:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

$$3(NH_4)_2SO_4 = N_2 + 4NH_3 + 6H_2O + 3SO_2$$

$$(NH_4)_2C_2O_4 = 2NH_3 + H_2O + CO + CO_2$$

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ ПЕРШОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

При аналізі катіонів І аналітичної групи спочатку визначають іони амонію. Для цього до невеликої кількості розчину додають розчин лугу і нагрівають. При наявності іонів амонію відчувається запах аміаку. Якщо іони амонію знайдені, то їх необхідно видалити з розчину, тому що вони заважають визначенні іонів калію та натрію. Для відкриття іонів натрію до окремої порції розчину додають КОН або K_2CO_3 і кип'ятять до видалення аміаку. Потім розчин нейтралізують оцтовою кислотою (CH_3COOH), охолоджують і відкривають Na^+ дією розчину $K[Sb(OH)_6]$ або $Zn(UO_2)_3(CH3COO)_8$. Для знаходження іонів K^+ аміак видаляють з розчину дією NaOH або Na_2CO_3 при кип'ятінні розчину. Потім розчин нейтралізують оцтовою кислотою і після охолодження визначають K^+ дією розчинів $NaHC_4H_4O_6$ або $Na_3[Co(NO_2)_6]$

Практичні рекомендації до проведення аналізу суміші катіонів І аналітичної групи

1. Знаходження іонів амонію. До 2 –3 крапель визначуваного розчину додають 6 – 8 крапель розчину NaOH і нагрівають. До отвору пробірки підносять вологий червоний лакмусовий папір.

У випадку, коли іони амонію виявлені, перед знаходженням іонів калію чи натрію потрібно видалити іони амонію (див. наступні пункти). Якщо ж іонів амонію немає, то пункти 2 та 5 виконувати не треба. Іони калію відкривають, виконуючи п. 3 або 4. Іони натрію відкривають, виконуючи п. 6 або 7.

2.Приготування розчину для знаходження катіонів калію. До 5 крапель досліджуваного розчину додають 5 крапель розчину Na_2CO_3 або NaOH. Пробірку з розчином нагрівають до повного видалення аміаку (зникнення запаху, вологий червоний лакмусовий папір не повинен синіти) . Після видалення іонів амонію до розчину додають по краплям розчин оцтової кислоти до кислої реакції (лакмусовий папірець повинен почервоніти) і охолоджують.

3. Знаходження катіонів калію дією розчину $NaHC_4H_4O_6$. До 2 – 3 крапель розчину, що не містить іонів NH_4^+, додають 3 – 4 краплі розчину $NaHC_4H_4O_6$, прискорюючи випадання осаду за допомогою тертя скляною паличкою об стінки пробірки та охолодженням розчину.

4.Знаходження катіонів калію дією розчину $Na_3[Co(NO_2)_6]$. На предметне скло наносять 1 краплю розчину, що не містить іонів NH_4^+, поряд наносять 1 краплю розчину $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Краплі перемішують скляною паличкою.

5. Приготування розчину для знаходження катіонів натрію. До 5 крапель аналізованого розчину додають 5 крапель розчину K_2CO_3 або КОН. Пробірку нагрівають на до повного видалення аміаку. Після цього прибавити оцтову кислоту до нейтральної реакції.

Таблиця 4

ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ І АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Катіон	**Реагент**	**Продукт реакції та його властивості**
Na^+	$K(Sb(OH)_6]$	$Na[Sb(OH)_6]\downarrow$; білий; р. к. л.
	$Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$ + $+CH_3COOH$	$NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O\downarrow$; зел.-жовтий;
	Полум’я	жовтий колір полум’я
K^+	$NaHC_4H_4O_6$	$KHC_4H_4O_4\downarrow$; білий; р. к. л.
	$Na_3[Co)_6(NO_2]$	$K_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow$; жовтий; р. к. л.,
	Полум’я	фіолетовий колір полум'я
NH_4^+	NaOH	$NH_3 \rightarrow$ лакмусовий папірець синіє $4NH_3+2Hg_2(NO_3)_2+ H_2O$ $\rightarrow[HgOHgNH_2]NO_3\downarrow+$ $+ Hg\downarrow$, чорний $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$; білий дим
	$K_2[HgI_4]$+KOH	$[NH_2Hg_2I_2]\downarrow$; бурий

р. — розчинний; к. — кислотах; л. — лугах,.

6. Знаходження катіонів натрію. До 3 – 4 крапель розчину, що не містить іонів NH_4^+, додають 3 – 4 краплі розчину $K[Sb(OH)_6]$ і потирають внутрішні стінки пробірки скляною паличкою.

7. Знаходження катіонів натрію мікрокристалічною реакцією. На предметне скло наносять краплю розчину, що не містить іонів NH_4^+. Обережно випарюють майже насухо. Поруч наносять краплю розчину $Zn(UO_2)_3(CH3COO)_8$, з’єднують краплі між собою скляною паличкою. Утворені кристали розглядають під мікроскопом.

КАТІОНИ ДРУГОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

До другої аналітичної групи катіонів відносяться катіони Pb^{2+}, Ag^{+}, Hg_2^{2+}. Катіони другої аналітичної групи утворюють нерозчинні галогеніди (крім фториду срібла) сульфати, сульфіди, хромати, фосфати, арсеніти, арсенати, гідроксиди (оксиди), карбонати. Це пояснюється високою поляризаційною здатністю цих катіонів.

Груповим реагентом на II аналітичну групу є розчин HCl. При дії HCl осаджуються хлориди катіонів тільки другої аналітичної групи. Катіони інших аналітичних груп залишаються в розчині.

Для катіонів II аналітичної групи характерні реакції комплексоутворення, а для іонів Hg_2^{2+} – реакції окислення-відновлення та реакції диспропорціонування. Тому систематичний хід аналізу катіонів II аналітичної групи оснований на реакціях осадження, комплексоутворення та окислення-відновлення. Більшість солей катіонів II аналітичної групи безбарвні. Забарвленими є солі, які містять забарвлені аніони – хромати.

РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ ДРУГОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

1. Дія розчину хлороводневої (соляної) кислоти. Катіони II аналітичної групи з HCl утворюють осади білого кольору.

$$Ag^{+} + Cl^{-} = AgCl\downarrow \qquad ДР = 1{,}78\cdot10^{-10}$$
$$Hg_2^{2+} + 2Cl^{-} = Hg_2Cl_2\downarrow \qquad ДР = 1{,}3\cdot10^{-18}$$
$$Pb^{2+} + 2Cl^{-} = PbCl_2\downarrow \qquad ДР = 1{,}6\cdot10^{-5}$$

Осади хлоридів розчиняються в надлишку концентрованої HCl з утворенням комплексних іонів

$$AgCl\downarrow + 2HCl = H_2[AgCl_3]$$
$$AgCl\downarrow + 2Cl^{-} = [AgCl_3]^{2-}$$
$$PbCl_2\downarrow + 2HCl = H_2[PbCl_4]$$
$$PbCl_2\downarrow + 2Cl^{-} = [PbCl_4]^{2-}$$

У зв'язку з цим не треба давати великий надлишок групового реагенту.

Найбільш розчинним з хлоридів II аналітичної групи є хлорид свинцю, який помітно розчиняється в гарячій воді (при 100°C у 100 г H_2O можна розчинити 3,34 г $PbCl_2$). Це використовують для відділення $PbCl_2$ від інших катіонів цієї групи.

Хлорид срібла розчинний в аміаку на відміну від хлориду ртуті (I):

$$AgCl\downarrow + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl$$
$$AgCl\downarrow + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^{+} + Cl^{-}$$

Ця реакція використовується для відділення AgCl від Hg_2Cl_2.

Якщо на осад Hg_2Cl_2 подіяти розчином аміаку, то він почорніє внаслідок утворення дрібнодисперсної металічної ртуті

$$Hg_2Cl_2\downarrow + 2NH_3 = [NH_2Hg]Cl\downarrow + Hg\downarrow + NH_4Cl.$$

Амідохлорид ртуті $[NH_2Hg]Cl$, який утворюється у цій реакції, можна розглядати як хлорид амонію NH_4Cl, в якому два атоми водню заміщені на один двохзарядний іон ртуті. Ця реакція використовується для визначення Hg_2^{2+} та відділення від інших катіонів у ході аналізу.

2. Дія лугів.

Катіони свинцю з лугами утворюють білий осад $Pb(OH)_2$.

$$Pb^{2+} + 2OH^{-} = Pb(OH)_2\downarrow$$

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

$$Pb(OH)_2\downarrow + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$
$$Pb(OH)_2\downarrow + 2H^+ = Pb^{2+} + 2H_2O$$
$$Pb(OH)_2\downarrow + 2NaOH = Na_2[Pb(OH)_4]$$
$$Pb(OH)_2\downarrow + 2OH^- = [Pb(OH)_4]^{2-}$$

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

$$Ag^+ + OH^- = AgOH\downarrow$$
$$2AgOH\downarrow = Ag_2O\downarrow + H_2O$$

Катіони ртуті (I) при взаємодії з лугами утворюють чорний осад оксиду ртуті (I):

$$Hg_2^{2+} + 2OH^- = Hg_2O\downarrow + H_2O$$

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

$$Ag_2O + 2HNO_3 = 2AgNO_3 + H_2O$$
$$Hg_2O + 2HNO_3 = Hg_2(NO_3)_2 + H_2O$$
$$Pb(OH)_2 + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

3. Дія розчину йодиду калію.

Катіони II аналітичної групи утворюють забарвлені малорозчинні йодиди:

$Ag^+ + I^- = AgI\downarrow$ жовтого кольору
$Pb^{2+} + 2I^- = PbI_2\downarrow$ золотаво-жовтого кольору
$Hg_2^{2+} + 2I^- = Hg_2I_2\downarrow$ зеленого кольору.

Йодид свинцю розчинний у підкисленій оцтовою кислотою гарячій воді. Йодид ртуті (I) Hg_2I_2 реагує з надлишком реагенту:

$$Hg_2I_2\downarrow + 2I^- = [HgI_4]^{2-} + Hg\downarrow$$

4. Дія розчину аміаку.

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

$$Ag^+ + NH_4OH + AgOH\downarrow + NH_4^+$$
$$2AgOH\downarrow = Ag_2O\downarrow + H_2O$$
$$Ag_2O\downarrow + 4NH_3 + H_2O = 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^-$$

У кислому середовищі аміачний комплекс срібла руйнується:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + 2H^+ = Ag^+ + 2NH_4^+$$

Також він руйнується під дією йодид-іонів з утворенням осаду йодиду срібла:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + I^- = AgI\downarrow + 2NH_3$$

Катіони ртуті (I) з розчином аміаку утворюють аміачний комплекс ртуті (II) та металічну ртуть. Наприклад, з $Hg_2(NO_3)_2$ реакція йде згідно з рівнянням

$$2Hg_2^{2+} + NO_3^- + 4NH_3 + H_2O = \left[O \begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix} NH_2 \right] NO_3\downarrow + 3NH_4^+ + 2Hg\downarrow$$

Катіони свинцю утворюють з розчином аміаку гідроксид білого кольору, який не розчиняється в надлишку реагенту:

$$Pb^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O = Pb(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$$

5. Дія хроматів.

Катіони II аналітичної групи утворюють забарвлені осади при дії K_2CrO_4 чи Na_2CrO_4:

$2Ag^+ + CrO_4^{2-} = Ag_2CrO_4\downarrow$ цегляно-червоний;

$Hg_2^{2+} + CrO_4^{2-} = Hg_2CrO_4\downarrow$ червоний;

$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} = PbCrO_4\downarrow$ жовтий.

Хромат срібла легко розчиняється в розчині аміаку:

$$Ag_2CrO_4\downarrow + 4NH_3 = 2[Ag(NH_3)_2]^+ + CrO_4^{2-}$$

Осад хромату свинцю розчинний у гідроксидах калію та натрію:

$$PbCrO_4\downarrow + 4OH^- = [Pb(OH)_4]^{2-} + CrO_4^{2-}$$

Осади хроматів розчинні в азотній кислоті:

$$2Ag_2CrO_4\downarrow + 4HNO_3 = 4AgNO_3 + H_2Cr_2O_7 + H_2O$$

6. Дія карбонатів.

Катіони срібла утворюють з карбонат-аніонами білий осад:

$$2Ag^+ + CO_3^{2-} = Ag_2CO_3\downarrow$$

Карбонат срібла розчинний в азотній кислоті та розчині аміаку:

$$Ag_2CO_3\downarrow + 4NH_3 = 2[Ag(NH_3)_2]^+ + CO_3^{2-}$$

$$Ag_2CO_3\downarrow + 2H^+ = 2Ag^+ + H_2O + CO_2\uparrow$$

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

$$Hg_2^{2+} + CO_3^{2-} = Hg_2CO_3\downarrow$$

Карбонат ртуті (I) нестійкий і розкладається:

$$Hg_2CO_3\downarrow = HgO\downarrow + Hg\downarrow + CO_2\uparrow$$

Катіони свинцю утворюють білий осад основної солі:

$$2Pb(NO_3)_2 + 3Na_2CO_3 + 2H_2O = (PbOH)_2CO_3\downarrow + 2NaHCO_3 + 4NaNO_3$$

$$2Pb^{2+} + 3CO_3^{2-} + 2H_2O = (PbOH)_2CO_3\downarrow + 2HCO_3^-$$

Осад основної солі свинцю розчинний в кислотах і лугах:

$$(PbOH)_2CO_3\downarrow + 4H^+ = 2Pb^{2+} + CO_2\uparrow + 3H_2O$$

$$(PbOH)_2CO_3\downarrow + 6OH^- = 2[Pb(OH)_4]^{2-} + CO_3^{2-}$$

7. Дія сульфатів.

Катіони II аналітичної групи утворюють малорозчинні сполуки білого кольору:

$$2Ag^+ + SO_4^{2-} = Ag_2SO_4\downarrow$$

$$Hg_2^{2+} + SO_4^{2-} = Hg_2SO_4\downarrow$$

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4\downarrow$$

Сульфат свинцю розчинний в лугах та 30% розчині оцтовокислого амонію:

$$PbSO_4\downarrow + 4OH^- = [Pb(OH)_4]^{2-} + SO_4^{2-}$$

$$PbSO_4\downarrow + 2CH_3COONH_4 = Pb(CH_3COO)_2 + (NH_4)_2SO_4.$$

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

Дія деяких реагентів на катіони II аналітичної групи представлена у таблиці 5.

Таблиця 5

ДІЯ ДЕЯКИХ РЕАГЕНТІВ НА КАТІОНИ ІІ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Реагент	**Катіони**		
	Ag^+	**Hg_2^{2+}**	**Pb^{2+}**
HCl	AgCl, білий осад, розчинний в NH_3.	Hg_2Cl_2, біл. 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.	HgS + Hg. Чорний осад, розчинний в царській горілці.	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.	$Pb(OH)_2$, 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 горілці.	$PbSO_4$, білий осад, розчинний в лугах та 30% розчині оцтовокислого амонію.

Таким чином до ІІ аналітичної групи відносяться катіони Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}. При взаємодії солей катіонів ІІ аналітичної групи з HCl утворюються білі осади AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, важкорозчинні у воді і 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 $[Ag(NH_3)_2]Cl$. Ця комплексна сполука розкладається при дії азотної кислоти з утворенням AgCl, що випадає в осад, і NH_4NO_3. Ця реакція використовується для відділення Ag^+ від інших катіонів ІІ групи. AgCl також помітно розчиняється в надлишку хлоридів з утворенням комплексних сполук типу $M[AgCl_2]$

Hg_2Cl_2 при взаємодії з розчином аміаку утворює $[Hg(NH_2)]Cl$ і металічну ртуть, унаслідок чого осад чорніє. Осад $PbCl_2$ мало розчинний у холодній воді і розчинний у гарячій воді. Ця властивість використовують для відділення Pb^{2+} від інших катіонів ІІ групи.

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ КАТІОНІВ ІІ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

При аналізі катіонів ІІ аналітичної групи попередньо відкривають ртуть (І) реакцією з металічною міддю. Груповим реагентом (розчином HCl) осаджують катіони ІІ аналітичної групи у вигляді хлоридів. Іон Pb^{2+} осаджуються не повністю.

Осад хлоридів обробляють гарячою водою і швидко фільтрують. У фільтраті відкривають іони свинцю. Якщо вони знайдені, то осад промивають декілька разів гарячою водою до негативної реакції на іони Cl^- (проба при додаванні $AgNO_3$).

Після відділення $PbCl_2$ на осад діють розчином аміаку. Хлорид срібла розчиняється з утворенням аміакату срібла $[Ag(NH_3)_2]Cl$, а осад хлориду ртуті перетворюється на суміш NH_2HgCl і Hg чорного кольору. Миттєве почорніння осаду свідчить про наявність Hg_2^{2+}.

У фільтраті відкривають іони срібла: при додаванні азотної кислоти утворення білого осаду показує наявність у суміші іонів срібла:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 = AgCl\downarrow + 2NH_4NO_3$$

Осад розчиняється в розчині аміаку.

КАТІОНИ ТРЕТЬОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

До III аналітичної групи катіонів відносяться катіони лужноземельних металів: Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, що належать до головної підгрупи другої групи періодичної системи Д.І. Менделєєва. Більшість солей цих катіонів малорозчинні: сульфати, карбонати, хромати, оксалати, фосфати. Для катіонів III аналітичної групи реакції окислення-відновлення не характерні, вони мають постійний ступінь окислення. Катіони цієї аналітичної групи не мають забарвлення, більшість їх солей безбарвні. Забарвлені сполуки катіони III аналітичної групи утворюються лише із забарвленими аніонами, наприклад: жовтий колір $BaCrO_4$ обумовлений відповідним забарвленням іонів CrO_4^{2-}.

Груповим реагентом на катіони III аналітичної групи є розчин сірчаної кислоти. Для забезпечення повного осадження $BaSO_4$, $SrSO_4$ і $CaSO_4$ у розчин додають етиловий спирт. Катіони IV – VI аналітичних груп сірчаною кислотою не осаджуються.

РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ III АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

1. Дія розчину сірчаної кислоти. Катіони Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} при дії розчину сірчаної кислоти утворюють білі осади сульфатів:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow \qquad ДР = 1{,}1\cdot10^{-10}$$
$$Sr^{2+} + SO_4^{2-} = SrSO_4\downarrow \qquad ДР = 3{,}2\cdot10^{-7}$$
$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} = CaSO_4\downarrow \qquad ДР = 2{,}5\cdot10^{-5}$$

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 $(NH_4)_2SO_4$:

$$CaSO_4 + (NH_4)_2SO_4 = (NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$$
$$CaSO_4 + SO_4^{2-} = [Ca(SO_4)_2]^{2-}$$

Ця властивість використовується для відділення іонів Ca^{2+} від Sr^{2+} при їх одночасній присутності.

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

$$BaCl_2 + CaSO_4 = BaSO_4\downarrow + CaCl_2$$
$$SrCl_2 + CaSO_4 = SrSO_4\downarrow + CaCl_2$$

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 іони Ba^{2+} , Sr^{2+}, Ca^{2+} у вигляді білих кристалічних осадів:

$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} = BaCO_3\downarrow \qquad ДР = 4{,}0\cdot10^{-10}$$

$$Sr^{2+} + CO_3^{2-} = SrCO_3\downarrow \qquad ДР = 1{,}1\cdot10^{-10}$$
$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3\downarrow \qquad ДР = 3{,}8\cdot10^{-9}$$

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

$$BaCO_3 + 2H^+ = Ba^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow$$
$$BaCO_3 + 2CH_3COOH = Ba^{2+} + 2CH_3COO^- + H_2O + CO_2\uparrow$$

4. Дія хроматів. Хромат-аніони утворюють з іонами Ba^{2+} та Sr^{2+} жовті осади:

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} = BaCrO_4\downarrow \qquad ДР = 1{,}2\cdot10^{-10}$$
$$Sr^{2+} + CrO_4^{2-} = SrCrO_4\downarrow \qquad ДР = 3{,}6\cdot10^{-5}$$

Вони розчинні в сильних кислотах (HCl, HNO_3)

$$2BaCrO_4 + 2H^+ = 2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Хромат стронцію на відміну від хромату барію розчинний в оцтовій кислоті. Ця різниця у властивостях хроматів використовується для знаходження і відділення іонів Ba^{2+}. У присутності іонів Ca^{2+}, Sr^{2+} та Ba^{2+} в оцтовокислому середовищі при дії розчину K_2CrO_4 утворюється осад тільки $BaCrO_4$.

5. Дія оксалатів. Оксалат-іони (солі щавлевої кислоти $H_2C_2O_4$) утворюють білі кристалічні осади:

$$Ba^{2+} + C_2O_4^{2-} = BaC_2O_4\downarrow \qquad ДР = 1{,}1\cdot10^{-7}$$
$$Sr^{2+} + C_2O_4^{2-} = SrC_2O_4\downarrow \qquad ДР = 1{,}6\cdot10^{-7}$$
$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} = CaC_2O_4\downarrow \qquad ДР = 2{,}3\cdot10^{-9}$$

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

$$BaC_2O_4 + 2H^+ = Ba^{2+} + H_2C_2O_4$$

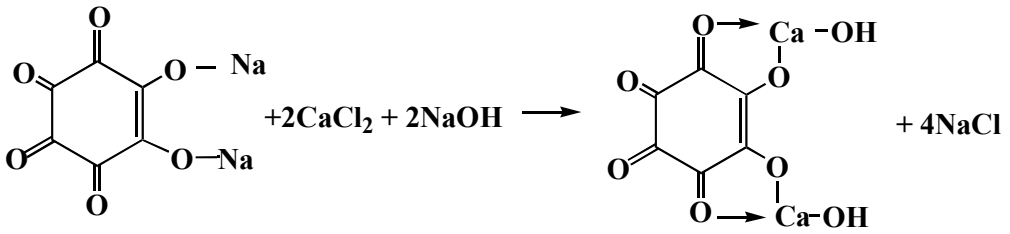
Цю реакцію можна використовувати для відкриття іонів кальцію, заважають іони барію та стронцію.

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+}. Іони кальцію з розчином сірчаної кислоти утворюють характерні кристали гіпсу $CaSO_4\cdot2H_2O$. Під мікроскопом вони легко відрізняються від маленьких кристаликів $BaSO_4$ та $SrSO_4$. Таке дослідження дозволяє відкрити кальцій у присутності стронцію та барію.

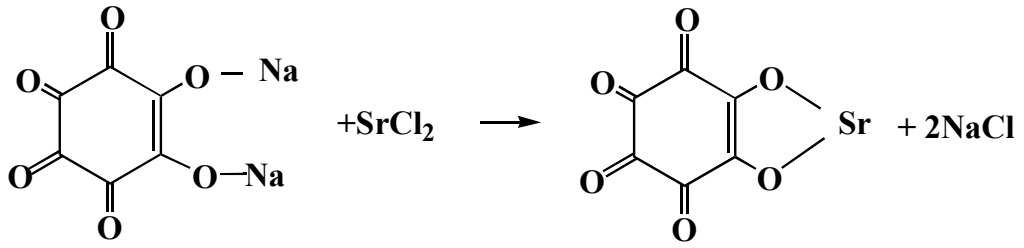
8. Дія родизонату натрію. З катіонами III аналітичної групи родизонат натрію утворює забарвлені сполуки у різних умовах, що дозволяє виявляти іони кальцію, стронцію і барію без попереднього їх розділення.

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



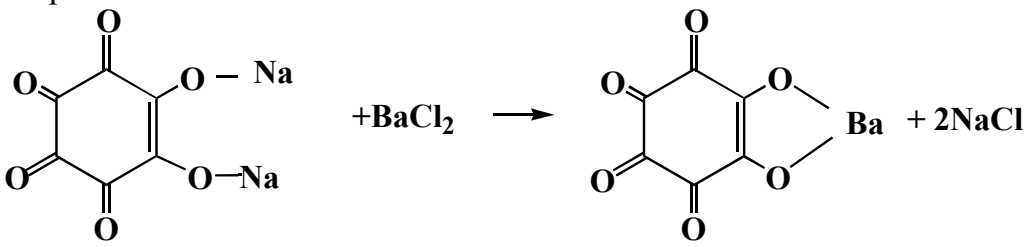
Родизонат натрію

З іонами стронцію родизонат натрію утворює у нейтральному середовищі осад родизонату стронцію бурого кольору:

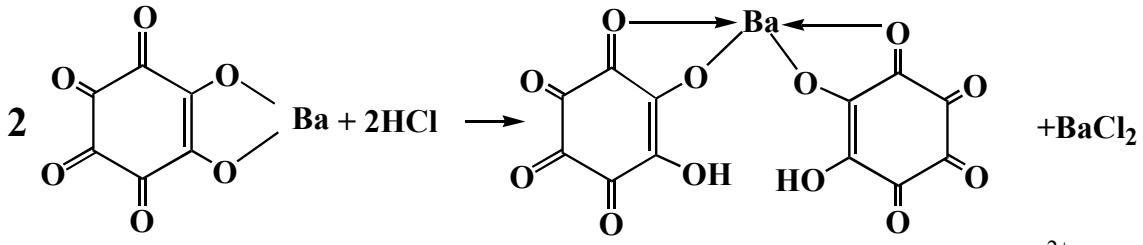


Реакцію проводять краплинним методом. На фільтрувальному папері при взаємодії розчинів солей стронцію і родизонату натрію утворюється червоно-буре забарвлення, що зникає при додаванні краплі HC1 (розчинення осаду). Проведенню реакції не заважає присутність K_2CrO_4 (відмінність від Ba^{2+}). Ця властивість дозволяє виявити Sr^{2+} у присутності Ba^{2+} (катіони кальцію зазначену реакцію дають тільки в лужному середовищі). У присутності солей хромової кислоти Ba^{2+} зв'язується в осад $BaCrO_4$, що не реагує з родизонатом натрію. Чутливість реакції 7 мкг.

Родизонат натрію утворює із солями барію червоний осад родизонату барію. При нанесенні на фільтрувальний папір краплі нейтрального розчину солі барію і розчину родизонату натрію з'являється червоно-бура пляма осаду родизонату барію.



При додаванні краплі HCl пляма червоніє внаслідок переходу родизонату барію в гідрородизонат барію:



У присутності K_2CrO_4 родизонат барію не утворюється (зв'язування Ba^{2+} в осад $BaCrO_4$). Реакція специфічна для Ba^{2+}. Реакція утворення родизонату стронцію на відміну від Ba^{2+} проходить у присутності хромату калію. Реакція може бути використана для виявлення Ba^{2+} і Sr^{2+} при спільній їх присутності. Краплю розчину, який містить суміш іонів Ba^{2+} і Sr^{2+}, наносять на папір і додають краплю розчину родизонату натрію.

Поява червоно-бурого забарвлення, що переходить у червоне при додаванні краплі HC1, говорить про присутність Ba^{2+}. Якщо забарвлення при додаванні HC1 зникає, то у розчині присутні тільки іони Sr^{2+}. У присутності іонів Ba^{2+} виявляють іони Sr^{2+} , наносячи на папір краплю аналізованого розчину хромату калію, краплю розчину суміші і краплю розчину родизонату натрію. Поява бурочервоного забарвлення плями свідчить про присутність Sr^{2+}, тому що з хроматом калію утворився $BaCrO_4$, який реакції з родизонатом натрію не дає. Чутливість реакції 0,25 мкг. Дія деяких реагентів на катіони III аналітичної групи наведені в табл. 6.

Таблиця 6

ДІЯ ДЕЯКИХ РЕАГЕНТІВ НА КАТІОНИ III 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 $SrSO_4$ випадає не відразу	—
Na_2CO_3 K_2CO_3 $(NH_4)_2CO_3$	З нейтрального або слабко лужного розчину випадає білий аморфний осад $BaCO_3$. Розчиняється в розведених мінеральних кислотах (крім H_2SO_4) і оцтовій кислоті.	З нейтрального або слабко лужного розчину випадає білий аморфний осад $SrCO_3$. Розчиняється у розведених мінеральних кислотах (крім H_2SO_4) і оцтовій кислоті	З нейтрального або слабко лужного розчину випадає білий осад $CaCO_3$. Розчиняється у розведених мінеральних кислотах і оцтовій 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 оцтовій кислоті	З концентрованих розчинів жовтий кристалічний осад $SrCrO_4$. Розчиняється в кислотах (мінеральних і оцтовій)	—
$K_2Cr_2O_7$ + CH_3COONa	Жовтий кристалічний осад $BaCrO_4$. Розч. в мінер. кислотах, не розч в оцтовій кислоті	—	—
$(NH_4)_2C_2O_4$	Білий осад BaC_2O_4. Погано розч. в оцт. к-ті, розч. в мін. к-тах	Білий осад SrC_2O_4. Погано розч. в оцт. к-ті і легко розч в мін. к-тах	Біл. осад CaC_2O_4. Не роз. в оцт. к., розч. в мін. кислотах

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ КАТІОНІВ ІІІ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

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

$$SrSO_4\downarrow + CO_3^{2-} = SrCO_3\downarrow + SO_4^{2-}$$

Для $BaSO_4$ ця реакція проходить важко, тому що $ДР_{BaSO_4} < ДР_{BaCO_3}$. Проте, якщо відношення концентрацій $\frac{[CO_3]^{2-}}{[SO_4]^{2-}} > 50$, то реакція проходить. Для цього використовують насичений розчин Na_2CO_3 та багаторазову обробку цим реагентом.

Осади карбонатів розчиняють у надлишку оцтової 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 іони Sr^{2+} та Ca^{2+}. В окремій пробі знаходять іони Sr^{2+} дією гіпсової води або родизонату натрію. Іони Ca^{2+} з гіпсовою водою і родизонатом натрію у нейтральному розчині не реагують.

КАТІОНИ IV АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

До катіонів IV аналітичної групи відносяться катіони ***p*-елементів** Al^{3+}, Sn^{2+} Sn(IV), As(V), As(III) та ***d*-елементів**: Zn^{2+}, Cr^{3+}. Вони утворюють багато малорозчинних сполук (сульфіди, фосфати, карбонати, гідроксиди тощо).

Іони ***p*-елементів** (Sn, As) та ***d*–елементів** (Cr) з незакінченою 18-електронною оболонкою легко вступають у реакції окислення-відновлення, які використовуються в ході аналізу для відділення та відкриття іонів.

NaOH є груповим реагентом на катіони IV групи. При дії NaOH утворюються осади гідроксидів катіонів IV групи (крім арсену): зелений $Cr(OH)_3$, білі $A1(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, а також $Sn(OH)_4$. Гідроксиди катіонів IV аналітичної групи амфотерні, тому реагують з розчинами сильних основ (утворюють гідроксокомплексні солі), а також із кислотами (крім арсену).

У залежності від pH середовища арсен(III) і арсен(V) можуть знаходитися в розчинах у різній формі внаслідок виражених амфотерних властивостей, більше зміщених у бік утворення аніонів, особливо для арсену (V). У розчинах, що мають сильнокислу реакцію середовища, арсен(III) існує в основному у вигляді катіонів. У слабокислому середовищі арсен(III) і арсен(V) існують у вигляді аніонів AsO_2^- та AsO_3^-. У лужному середовищі утворюються солі арсенітної кислоти H_3AsO_3 (арсеніти) або арсенатної кислоти H_3AsO_4 (арсенати). Тому виявлення арсену у вигляді катіонів проводять у сильнокислому середовищі. У слабокислому, нейтральному або лужному середовищі арсен виявляють у вигляді аніонів.

Солі Арсену (миш'яку) отруйні!

РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ IV АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

1. Дія групового реагенту NaOH або KOH

При поступовому додаванні гідроксилів калію або натрію спочатку утворюються осади гідроксидів:

$$Cr^{3+} + 3OH^- = Cr(OH)_3\downarrow$$

$$Zn^{2+} + 2OH^- = Zn(OH)_2\downarrow$$
$$Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_3\downarrow$$
$$Sn^{2+} + 2OH^- = Sn(OH)_2\downarrow$$
$$Sn^{4+} + 4OH^- = Sn(OH)_4\downarrow = H_2SnO_3\downarrow + H_2O$$

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

$$Al(OH)_3 + OH^- = [Al(OH)_4]^-$$
$$Cr(OH)_3 + 3OH^- = [Cr(OH)_6]^{3-}$$
$$Zn(OH)_2 + 2OH^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$$
$$Sn(OH)_2 + 2OH^- = [Sn(OH)_4]^{2-}$$
$$H_2SnO_3 + 2OH^- + H_2O = [Sn(OH)_6]^{2-}$$

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

$$[Al(OH)_4]^- + H^+ = Al(OH)_3\downarrow + H_2O$$
$$[Cr(OH)_6]^{3-} + 3H^+ = Cr(OH)_3\downarrow + 3H_2O$$
$$[Zn(OH)_4]^{2-} + 2H^+ = Zn(OH)_2\downarrow + 2H_2O$$
$$[Sn(OH)_4]^{2-} + 2H^+ = Sn(OH)_2\downarrow + 2H_2O$$
$$[Sn(OH)_6]^{2-} + 2H^+ = Sn(OH)_4\downarrow + 2H_2O = H_2SnO_3\downarrow + 3H_2O$$

При подальшому додаванні кислоти осади розчиняються:

$$Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$$
$$Cr(OH)_3 + 3H^+ = Cr^{3+} + 3H_2O$$
$$Zn(OH)_2 + 2H^+ = Zn^{2+} + 2H_2O$$
$$Sn(OH)_2 + 2H^+ = Sn^{2+} + 2H_2O$$

Дія концентрованого розчину NH_4Cl на гідроксокомплексні аніони алюмінію, хрому, стануму також викликає утворення осаду відповідного гідроксиду:

$$[Al(OH)_4]^- + NH_4^+ = Al(OH)_3\downarrow + NH_3 + H_2O$$
$$[Cr(OH)_6]^{3-} + 3NH_4^+ = Cr(OH)_3\downarrow + 3NH_3 + 3H_2O$$
$$[Sn(OH)_4]^{2-} + 2NH_4^+ = Sn(OH)_2\downarrow + 2NH_3 + 2H_2O$$

При дії NH_4Cl на іони $[Zn(OH)_4]^{2-}$ утворюється розчинний аміачний комплекс $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ (осад $Zn(OH)_2$ не утворюються):

$$[Zn(OH)_4]^{2-} + 4NH_4^+ = [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$$

Гідроксокомплексні аніони $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Cr(OH)_6]^{3-}$ і $[Sn(OH)_4]^{2-}$ при кип'ятінні розкладаються з утворенням відповідних гідроксидів:

$$[Zn(OH)_4]^{2-} = Zn(OH)_2\downarrow + 2OH^-$$
$$[Cr(OH)_6]^{3-} = Cr(OH)_3\downarrow + 3OH^-$$
$$[Sn(OH)_4]^{2-} = Sn(OH)_2\downarrow + 2OH^-$$

РЕАКЦІЇ СПОЛУК АРСЕНУ (МИШ'ЯКУ)

Арсен(III) у нейтральних та лужних розчинах перебуває у вигляді аніонів AsO_2^-, AsO_3^{3-}. У кислих розчинах є помітна кількість іонів As^{3+}. Арсен(V) у розчинах перебуває виключно лише у вигляді аніонів AsO_4^{3-}, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_3^-.

Реакція із сульфідами. Однієї з найважливіших реакцій виявлення Арсену є реакція із розчинами сульфідів натрію або амонію. Сульфіди у сильно кислому середовищі утворюють із солями арсену осади As_2S_3 або As_2S_5 жовтого кольору.

Осад As_2S_3 не розчиняється у концентрованій HCl, розчиняється в розчинах Na_2S, аміаку і $(NH_4)_2CO_3$:

$$As_2S_3 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_3$$

$$As_2S_3 + 6NH_3 + 3H_2O = (NH_4)_3AsS_3 + (NH_4)_3As0_3$$

$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_3AsS_3 + (NH_4)_3AsO_3 + 3CO_2\ (г)$$

Осад As_2S_5 розчинний у надлишку розчину сульфідів:

$$As_2S_5 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_4$$

Реакція з нітратом срібла $AgNO_3$. Нітрат срібла $AgNO_3$ утворює із солями арсенітної кислоти H_3AsO_3 осад <u>Ag_3AsO_3 жовтого кольору</u>, а з солями арсенатної кислоти H_3AsO_4 – осад <u>Ag_3AsO_4 шоколадного кольору</u>. Реакцію проводять у нейтральному або лужному середовищі:

$$3AgNO_3 + Na_3AsO_3 = Ag_3AsO_3\downarrow + 3NaNO_3$$

$$3Ag^+ + AsO_3^{3-} = Ag_3AsO_3\downarrow\ (жовтого\ кольору)$$

$$3AgNO_3 + Na_3AsO_4 = Ag_3AsO_4\downarrow + 3NaNO_3$$

$$3Ag^+ + AsO_4^{3-} = Ag_3AsO_4\downarrow\ (шоколадного\ кольору)$$

Осади розчинні в азотній кислоті і розчині аміаку:

$$Ag_3AsO_3 + 3HNO_3 = 3AgNO_3 + H_3AsO_3$$

$$Ag_3AsO_3 + 3H^+ = 3Ag^+ + H_3AsO_3$$

$$Ag_3AsO_4 + 3HNO_3 = 3AgNO_3 + H_3AsO_4$$

$$Ag_3AsO_4 + 3H^+ = 3Ag^+ + H_3AsO_4$$

$$Ag_3AsO_3 + 6NH_3 = [Ag(NH_3)_2]_3AsO_3$$

$$Ag_3AsO_3 + 6NH_3 = 3[Ag(NH_3)_2]^+ + AsO_3^{3-}$$

$$Ag_3AsO_4 + 6NH_3 = [Ag(NH_3)_2]_3AsO_4$$

$$Ag_3AsO_4 + 6NH_3 = 3[Ag(NH_3)_2]^+ + AsO_4^{3-}$$

Реакція з магнезіальною сумішшю. Магнезіальна суміш ($MgSO_4 + NH_3 + NH_4Cl$) утворює з арсенат-іонами білий кристалічний осад магній-амоній арсенату, розчинний у хлороводневій кислоті. Цією реакцією арсенати (солі кислоти H_3AsO_4) можна відрізнити від арсенітів (солі кислоти H_3AsO_3). Цій реакції заважають іони PO_4^{3-}.

$$Na_3AsO_4 + MgSO_4 + NH_4Cl = MgNH_4AsO_4\downarrow + NaCl + Na_2SO_4$$

$$AsO_4^{3-} + Mg^{2+} + NH_4^+ = MgNH_4AsO_4\downarrow$$

$$MgNH_4AsO_4 + 3HC1 = MgCl_2 + NH_4Cl + H_3AsO_4$$

$$MgNH_4AsO_4 + 3H^+ = H_3AsO_4 + Mg^{2+} + NH_4^+$$

Реакція відновлення до AsH_3. Сліди арсену виявляють реакцією відновлення арсену(III) і арсену(V) до арсину AsH_3. Арсин утворює із $AgNO_3$ сполуку жовтого кольору $AsAg_3 \cdot 3AgNO_3\downarrow$, яка розкладається під дією води до дрібнодисперсного металічного срібла (темно-коричневий колір). Відновлення арсену до AsH_3 проводять цинком у кислому середовищі:

$$AsCl_3 + 3HCl + 3Zn = AsH_3\uparrow + 3ZnCl_2$$

$$\begin{array}{c|l} 1 & \overset{+3}{As} + 6e \rightarrow \overset{-3}{As} \\ 3 & \overset{0}{Zn} - 2e \rightarrow \overset{+2}{Zn} \\ \hline & \quad 6 \end{array}$$

$$As^{3+} + 3Zn + 3H^+ = AsH_3\uparrow + 3Zn^{2+}$$

$$AsH_3 + 6AgNO_3 = AsAg_3 \cdot 3AgNO_3\downarrow + 3HNO_3$$

$$AsAg_3 \cdot 3AgNO_3 + 3H_2O = H_3AsO_3 + 6Ag + 3HNO_3$$

У пробірку з розчином, який аналізують, наливають розчин HC1 і додають металічний цинк. У пробірку вкладають ватний тампон, змочений розчином ацетату свинцю для поглинання H_2S, який також може утворюватись у таких умовах. Отвір пробірки закривають фільтрувальним папером, який змочили розчином $AgNO_3$. При наявності у пробі сполук Арсену через 2 – 3 хвилини папір приймає забарвлення від темно-жовтого до темно-коричневого внаслідок виділення дрібнодисперсного металічного срібла. Проведенню реакції заважають сполуки сурми, фосфору. Наявність AsH_3 можна також виявити іншими методами.

Крім описаних реакцій солі арсену дають ряд інших якісних реакцій. Арсен(III) з $CuSO_4$ у середовищі NaOH (жовто-зелений осад $Cu_3(AsO_2)_2$), із $SnCl_2$ у середовищі HC1 (коричнево-чорний осад As), з $AuC1_3$ (синьо-червоний осад Au при дії AsH_3). Арсен(V) із $(NH_4)_2MoO_4$ у середовищі HNO_3 (жовтий осад, що має такий склад: $(NH_4)_3AsO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 6H_2O$), $SnCl_2$ в середовищі HCl (коричнево-чорний осад As).

Реакції катіонів олова(II)

Дія солей ртуті (II). Катіони олова (II) відновлюють розчин хлориду ртуті (II) до Hg_2Cl_2, що випадає у вигляді білого осаду:

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 + 2HCl = H_2SnCl_6 + Hg_2Cl_2$$

$$\begin{array}{l|l} 2 & \overset{+2}{Hg} + e \rightarrow \overset{+1}{Hg} \\ 1 & \overset{+2}{Sn} - 2e \rightarrow \overset{+4}{Sn} \\ \hline & \quad 2 \end{array}$$

Білий осад Hg_2Cl_2 швидко чорніє, бо відновлюється до металічної ртуті:

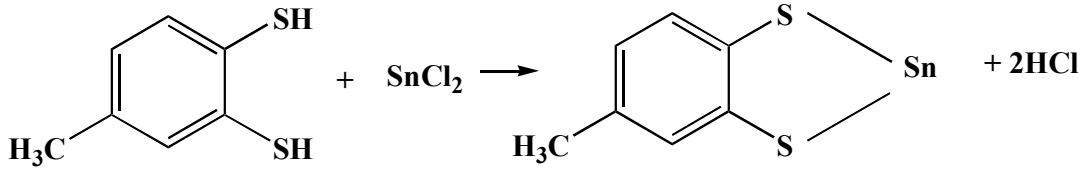
$$SnCl_2 + Hg_2Cl_2 + 2HCl = H_2SnCl_6 + 2Hg$$

$$\begin{array}{l|l} 2 & \overset{+1}{Hg} + e \rightarrow \overset{0}{Hg} \\ 1 & \overset{+2}{Sn} - 2e \rightarrow \overset{+4}{Sn} \\ \hline & \quad 2 \end{array}$$

Дія сірководню чи сульфіду амонію. Катіони олова (II) утворюють осад сульфіду олова (II) темно-коричневого кольору, який на відміну від SnS_2, Sb_2S_3, As_2S_3, As_2S_5 не розчиняється в лугах і надлишку сульфіду амонію.

$$SnCl_2 + H_2S = SnS\downarrow + 2HCl$$

Дія дитіолу. Іони Sn^{2+} з дитіолом утворюють сполуку червоного кольору.



Реакції олова(IV)

Луги, розчин аміаку, карбонати лужних металів і карбонат амонію утворюють драглистий осад гідроксиду олова (IV) білого кольору:

$$SnCl_4 + 4NaOH = Sn(OH)_4\downarrow + 4NaCl$$

$$Na_2[SnCl_6] + 4NaOH = Sn(OH)_4\downarrow + 6NaCl$$

$$[SnCl_6]^{2-} + 4OH^- = Sn(OH)_4\downarrow + 6Cl^-$$

$$Na_2[SnCl_6] + 4NH_3 + 4H_2O = Sn(OH)_4\downarrow + 2NaCl + 4NH_4Cl$$

$$[SnCl_6]^{2-} + 4NH_3 + 4H_2O = Sn(OH)_4\downarrow + 4NH_4^+ + 6Cl^-$$

$$Na_2[SnCl_6] + 2Na_2CO_3 + 2H_2O = Sn(OH)_4\downarrow + 6NaCl + 2CO_2\uparrow$$

$$[SnCl_6]^{2-} + 2CO_3^{2-} + 2H_2O = Sn(OH)_4\downarrow + 6Cl^- + 2CO_2\uparrow$$

Осад має амфотерні властивості розчиняється в надлишку лугів:

$$Sn(OH)_4\downarrow + 2NaOH = Na_2[Sn(OH)_6]$$

$$Sn(OH)_4\downarrow + 2OH^- = [Sn(OH)_6]^{2-}$$

Осад $Sn(OH)_4$ розчиняється також у концентрованій соляній кислоті:

$$Sn(OH)_4\downarrow + 6HCl = H_2[SnCl_6] + 4H_2O$$

$$Sn(OH)_4\downarrow + 4H^+ + 6Cl^- = [SnCl_6]^{2-} + 4H_2O$$

Дія металічного заліза. У кислому середовищі металічне залізо відновлює Sn(IV) тільки до солей олова (II):

$$H_2[SnCl_6] + Fe = SnCl_2 + FeCl_2 + 2HCl$$

$$[SnCl_6]^{2-} + Fe = Sn^{2+} + Fe^{2+} + 6Cl^-$$

Іони Sn^{2+}, що утворились, можна виявити за допомогою реакції відновлення іонів ртуті (II) або вісмуту (III).

Дія сірководню H_2S. При дії сірководню в розчинах солей олова (IV) утворюється жовтий осад SnS_2, розчинний у концентрованій HCl:

$$H_2[SnCl_6] + 2H_2S = SnS_2\downarrow + 6HCl$$

Осад SnS_2 реагує з розчином $(NH_4)_2S$ з утворенням розчинної тіосолі $(NH_4)_2SnS_3$ (відмінність від Sn^{2+}):

$$SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3$$

Крім описаних реакцій Sn(IV) дає характерні реакції з дитіолом (червоний осад $SnDt_2$) і солями рубідію, цезію, амонію в присутності хлоридів (кристали осадів типу $Cs_2[SnCl_6]$).

Реакції катіонів хрому(III)

Дія лугів (NaOH, KOH). Іони хрому (III) утворюють сіро-зелений осад гідроксиду хрому, який має амфотерні властивості (див. п.1 Дія групового реагенту).

Окислення хрому (III) до хрому (VI). У лужному середовищі відбувається окислення з утворенням іонів CrO_4^{2-}, які дають жовте забарвлення.

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O_2 + 10NaOH = 2Na_2CrO_4 + 3Na_2SO_4 + 8H_2O$$

$$\begin{array}{c|c|l} 6 & 3 & \overset{-1}{O} + 1e \rightarrow \overset{-2}{O} \\ 2 & 1 & \overset{+3}{Cr} - 3e \rightarrow \overset{+6}{Cr} \\ \hline & & 3 \end{array}$$

У кислому середовищі відбувається окислення до іонів $Cr_2O_7^{2-}$.

$$5Cr_2(SO_4)_3 + 6KMnO_4 + 11H_2O = 5H_2Cr_2O_7 + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 6H_2SO_4$$

$$\begin{array}{c|c|l} 6 & 3 & \overset{+7}{Mn} + 5e \rightarrow \overset{+2}{Mn} \\ 10 & 5 & \overset{+3}{Cr} - 3e \rightarrow \overset{+6}{Cr} \\ \hline & & 15 \end{array}$$

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2S_2O_8 + 7H_2O = H_2Cr_2O_7 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6H_2SO_4$$

$$\begin{array}{c|l} 3 & S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-} \\ 1 & 2Cr^{3+} + 7H_2O - 6e = Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \\ \hline & 6 \end{array}$$

Утворення надхромової кислоти. У кислому середовищі дихромат-іони окислюються перекисними сполуками, наприклад H_2O_2, до надхромової кислоти H_2CrO_6, яка має інтенсивне синє забарвлення:

$$H_2Cr_2O_7 + 4H_2O_2 = 2H_2CrO_6 + 3H_2O$$

Надхромова кислота у водних розчинах нестійка. Для збільшення стійкості її екстрагують органічним розчинником (наприклад діетиловим ефіром, аміловим спиртом тощо).

Утворення забарвлених перлів бури з солями хрому. Тетраборат натрію $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ при сплавленні з солями хрому, утворюють перли забарвлені у смарагдово-зелений колір. Забарвлення обумовлене утворенням метабората хрому $Cr(BO_2)_3$.

Реакції катіонів цинку

Дія розчину $K_4[Fe(CN)_6]$. У слабокислому середовищі іони цинку утворюють з $K_4[Fe(CN)_6]$ білий осад подвійної солі:

$$3ZnCl_2 + 2K_4[Fe(CN)_6] = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 6KCl$$

$$3Zn^{2+} + 2K^+ + 2[Fe(CN)_6]^{4-} = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$$

Реакція може бути використана для знаходження цинку у присутності алюмінію, який з цим реагентом не утворює осаду.

Реакція із сульфідом натрію. Сульфід натрію осаджує з водних розчинів солей цинку білий осад ZnS, який не розчиняється в оцтовій кислоті і розчиняється у розведеної HC1:

$$Zn^{2+} + S^{2-} = ZnS\downarrow$$

$$ZnS\downarrow + 2HCl = ZnCl_2 + H_2S\uparrow$$

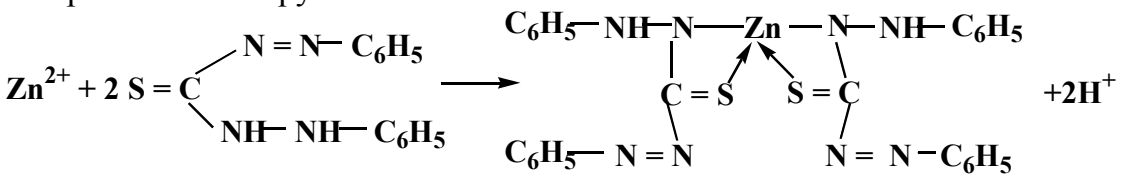
$$ZnS\downarrow + 2Cl^- = Zn^{2+} + H_2S\uparrow$$

Реакцію із сульфідами використовують як дробну, попередньо виділивши Pb^{2+}, що заважає, осадженням у вигляді сульфату, Sn^{2+} – окисленням H_2O_2 до Sn^{4+}, інші катіони, що заважають, осаджують надлишком NaOH

Реакція утворення "зелені Рінмана". Після спалювання шматочка фільтрувального паперу, змоченого розчином солі цинку і розчином нітрату кобальту, утворюється попіл, забарвлений у зелений колір цинкатом кобальту ("зелень Рінмана"):

$$Zn(NO_3)_2+Co(NO_3)_2 = CoZnO_2 + 4NO_2\uparrow+O_2$$

Дія дитизону. Дитизон, (дифенілкарбазон) утворює з катіонами цинку в хлороформі або чотирихлористому вуглеці внутрішньокомплексну сполуку яскраво-червоного кольору:



Реакція виконується в аміачному буферному розчині і дозволяє відкривати катіони цинку в присутності інших катіонів четвертої групи. Чутливість реакції 0,025 мкг.

Реакція катіонів алюмінію

Реакція з розчином аміаку. Іони алюмінію з розчином аміаку утворюють білий аморфний осад $A1(OH)_3$:

$$A1^{3+} + 3NH_3+3H_2O = A1(OH)_3\downarrow +3NH_4^+$$

Як указувалось вище, $A1(OH)_3$ має амфотерні властивості. Він розчиняється в лугах з утворенням гідроксокомплексних солей:

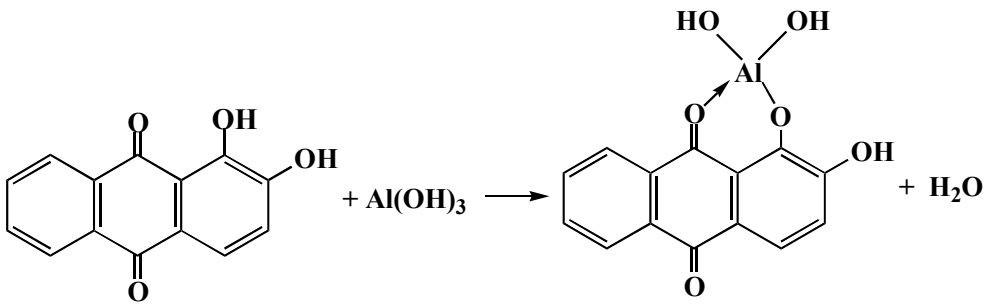
$$Al(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[A1(OH)_6].$$

Реакція з хлоридом амонію. При нагріванні гідроксокомплексних солей алюмінію з NH_4Cl відбувається гідроліз з утворенням осаду $Al(OH)_3$:

$$Na_3[A1(OH)_6] + 3NH_4Cl = Al(OH)_3\downarrow + 3NH_3 + 3NaCI + 3H_2O$$

Цю реакцію з NH_4Cl використовують для відділення і виявлення $A1^{3+}$ у присутності Zn^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+} та інших катіонів. Аналізуючи розчин, який містить суміш катіонів, додають надлишок NaOH. При цьому гідроксиди, які не розчинні в надлишку NaOH, випадають в осад, у розчині залишаються алюміній, хром, цинк олово у вигляді гідроксокомплексних солей. При нагріванні розчину гідроксокомплексні солі олова, цинку і хрому(III) розкладаються з утворенням осадів гідроксидів цинку і хрому(III) (див п.1. Дія групового реагенту). Осад відокремлюють, а до фільтрату додають NH_4Cl і знову нагрівають розчин. Якщо при цьому випадає білий осад, то роблять висновок про наявність іонів $A1^{3+}$.

Дія алізарину. Алізарин (1,2-диоксиантрахінон) утворює з гідроксидом алюмінію внутрішньокомплексну сполуку – алізаринат алюмінію яскраво-червоного кольору (алюмінієвий лак):



Реакцію з алізарином дають багато інших катіонів, тому її доцільно проводити краплинним методом у присутності $K_4[Fe(CN)_6]$. На фільтрувальний папір наносять спочатку краплю розчину $K_4[Fe(CN)_6]$, а потім – краплю розчину, що аналізується. Катіони, що заважають визначенню іонів алюмінію, при цьому зв'язуються у малорозчинні гексаціаноферати і при розмиванні плями водою залишаються в центрі на відміну від іонів алюмінію, які не утворюють осаду з $K_4[Fe(CN)_6]$ і переміщаються до периферії плями. При наступній обробці парами аміаку і розчином алізарину на периферії плями утворюється рожеве забарвлення алізаринату алюмінію на тлі фіолетового забарвлення алізарину. Фіолетове забарвлення фона зникає при висушуванні паперу, а забарвлення алюмінієвого лаку залишається. Чутливість реакції 0,5 мкг.

Дія ацетату натрію. Катіони алюмінію з ацетатом натрію при нагріванні утворюють білий осад основної солі алюмінію

$$Al^{3+} + 3CH_3COO^- + 2H_2O = Al(OH)_2CH_3COO\downarrow + 2CH_3COOH.$$

Осад розчинний в надлишку гідроксидів калію або натрію

$$Al(OH)_2CH_3COO + 2OH^- = [Al(OH)_4]^- + CH_3COO^- + H_2O.$$

Дія нітрату кобальту. Ця реакція виконується сухим способом. Нітрат кобальту при прожарюванні із солями алюмінію утворює алюмінат кобальту синього кольору, який називають “тенарова синь”:

$$2Al_2(SO_4)_3+2Co(NO_3)_2 = 2Co(A1O_2)_2+4NO_2\uparrow+O_2\uparrow + 6SO_3\uparrow$$

$$\begin{array}{l|c|c} \overset{+5}{N} + 1e = \overset{+4}{N} & 2 & 4 \\ \overset{-2}{O} - 2e = \overset{0}{O} & 1 & 2 \\ \hline \quad 2 & & \end{array}$$

Для проведення реакції використовують розведені розчини солей кобальту. Реакцію проводять у тиглі або на платиновій дротині, прожарюючи сіль алюмінію, змочену розчином солі кобальту, або на фільтрувальному папері, після спалювання якого утворюється попіл синього кольору.

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ IV АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

У розчині, який містить катіони IV аналітичної групи, дробними реакціями виявляють арсен, хром та олово(II). Потім пероксидом водню в лужному середовищі переводять у вищий ступінь окислення такі катіони: $As^{3+} \rightarrow AsO_4^{3-}$; $Cr^{3+} \rightarrow CrO_4^{2-}$; $Sn^{2+} \rightarrow [Sn(OH)_6]^{2-}$. Додаванням NH_4C1 до лужного розчину осаджують $A1(OH)_3$ і $Sn(OH)_4$, осад відділяють. розчиняють у HCl й аналізують. Фільтрат після відділення $A1(OH)_3$ і $Sn(OH)_4$ при необхідності аналізують на присутність іонів цинку, хрому, арсену.

КАТІОНИ V АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

До п'ятої аналітичної групи відносяться Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Bi^{3+}, Sb(III), Sb(V). Груповим реактивом на катіони V групи є розчини лугів, які осаджують гідроксиди: зелений $Fe(OH)_2$, темно-бурий $Fe(OH)_3$, білі, $Mn(OH)_2$, $Bi(OH)_3$, $Sb(OH)_3$, $SbO(OH)_3$. Осади гідроксидів заліза (II) і марганцю (II) на повітрі швидко буріють внаслідок окислення киснем повітря до $Fe(OH)_3$ та $MnO(OH)_2$.

Розчинність осадів гідроксидів різна для різних катіонів п'ятої аналітичної групи. У лугах вони не розчиняються за винятком свіжоосадженого $Sb(OH)_3$, який перетворюється у розчинну гідроксокомплексну сіль, наприклад $K_3[Sb(OH)_6]$. Гідроксиди $Fe(OH)_2$ і $Mg(OH)_2$ розчиняються в солях амонію. Якщо у розчині є багато солей амонію, то $Fe(OH)_2$ і $Mg(OH)_2$ не осаджуються. Усі гідроксиди катіонів п'ятої аналітичної групи розчинні в сильних кислотах, з утворенням відповідних солей.

Подальший хід аналізу катіонів V аналітичної групи оснований на різній розчинності гідроксидів цих катіонів в концентрованих солях амонію, кислотах, а також окислювально-відновних реакціях та реакціях осадження.

Більшість катіонів V аналітичної групи безбарвні (за винятком Fe^{2+} Fe^{3+}), а їх сполуки білого кольору. Сполуки Fe^{3+} мають буро-жовтий колір, а Fe^{2+} – блідо-зелений.

РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ V 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, марганцю, вісмуту та сурми; зелений осад гідроксиду заліза (II) та червоно-бурий осад гідроксиду заліза (III).

$$Mg^{2+} + 2OH^- = Mg(OH)_2\downarrow$$
$$Mn^{2+} + 2OH^- = Mn(OH)_2\downarrow$$
$$Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2\downarrow$$
$$Fe^{3+} + 2OH^- = Fe(OH)_3\downarrow$$
$$Bi^{3+} + 3OH^- = Bi(OH)_3\downarrow$$
$$H_3[SbCl_6] + 6OH^- = Sb(OH)_3\downarrow + 6Cl^- + 3H_2O$$
$$H[SbCl_6] + 6OH^- = SbO(OH)_3\downarrow + 6Cl^- + 3H_2O$$

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

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ = Fe^{3+} + 3H_2O$$

Гідроксиди Sb(III) та Sb(V) розчинні у надлишку лугу з утворенням гідроксокомплексних солей

$$Sb(OH)_3 + 3OH^- = [Sb(OH)_6]^{3-}$$
$$SbO(OH)_3 + OH^- + H_2O = [Sb(OH)_6]^-$$

Гідроксиди магнію, та заліза (II) розчинні також в концентрованому розчині NH_4Cl

$$Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl = MgCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$$
$$Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+ = Mg^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O$$

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

2. Дія розчину аміаку

При дії розчину аміаку утворюються осади гідроксидів відповідних катіонів:

$$Mg^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O = Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$$
$$Mn^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O = Mn(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$$
$$Fe^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O = Fe(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$$
$$Fe^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$$
$$[SbCl_6]^- + 5NH_3 + 4H_2O = SbO(OH)_3\downarrow + 6Cl^- + 5NH_4^+$$
$$[SbCl_6]^{3-} + 3NH_3 + 3H_2O = Sb(OH)_3\downarrow + 6Cl^- + 3NH_4^+$$

3. Гідроліз солей сурми (III) та (V) та вісмуту

Розчини солей вісмуту, сурми (III) та сурми (V) при розведенні водою гідролізують. Продукти гідролізу осаджуються у вигляді білого осаду

$$Bi^{3+} + H_2O + NO_3^- = BiONO_3\downarrow + 2H^+$$
$$[SbCl_6]^{3-} + H_2O = SbOCl\downarrow + 5Cl^- + 2H^+$$
$$[SbCl_6]^- + 2H_2O = SbO_2Cl\downarrow + 5Cl^- + 4H^+$$

Всі осади розчинні в кислотах

Реакції катіонів магнію

Реакція із фосфатом натрію і хлоридом амонію. До розчину солі магнію треба додати розчини NH_4Cl, NH_3 і Na_3PO_4. Утворюється білий кристалічний осад магній-амоній фосфату:

$$MgCl_2 + NH_4Cl + Na_3PO_4 = MgNH_4PO_4\downarrow + 3NaCl.$$
$$Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-} = MgNH_4PO_4\downarrow.$$

Можна також до розчину солі магнію додавати гідрофосфат натрію у присутності NH_4Cl і аміаку. При цьому теж утворюється білий кристалічний осад магній-амоній фосфату.

$$MgCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_3 = MgNH_4PO_4\downarrow + 2NaCl$$
$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_3 = MgNH_4PO_4\downarrow$$

Чутливість реакції 10мкг. Частинки осаду мають характерну кристалічну форму у вигляді шестипроменевих (із концентрованих розчинів) або чотирипроменевих (із розведених розчинів) зірок, що спостерігаються під мікроскопом при проведенні реакції на предметному склі. Проведенню реакції заважають Li^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} та інші катіони, які утворюють нерозчинні фосфати. Реакцію проводять у присутності хлориду амонію щоб уникнути випадання в лужному середовищі осаду $Mg(OH)_2$. При великому надлишку NH_4C1 осадження магній-амоній фосфату не наступає, тому що утворюються комплексні іони трихлормагнію $[MgCl_3]^-$ і тетрахлормагнію $[MgCl_4]^{2-}$

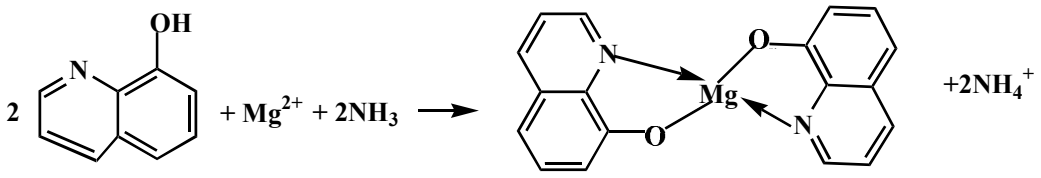
$$MgNH_4PO_4 + 3NH_4Cl = NH_4[MgCl_3] + (NH_4)_3PO_4$$
$$MgNH_4PO_4 + 3NH_4^+ + 3Cl^- = NH_4^+ + [MgCl_3]^- + 3NH_4^+ + PO_4^{3-}$$
$$MgNH_4PO_4 + 3Cl^- = [MgCl_3]^- + NH_4^+ + PO_4^{3-}$$

Осад магній-амоній фосфату розчиняється в сильних кислотах і оцтовій кислоті:

$$MgNH_4PO_4\downarrow + 3H^+ = Mg^{2+} + NH_4^+ + H_3PO_4$$
$$2MgNH_4PO_4 + 4CH_3COOH = Mg(H_2PO_4)_2 + 2CH_3COONH_4 + Mg(CH_3COO)_2$$
$$2MgNH_4PO_4 + 4CH_3COOH = 2Mg^{2+} + 2H_2PO_4^{2-} + 4CH_3COO^- + 2NH_4^+$$

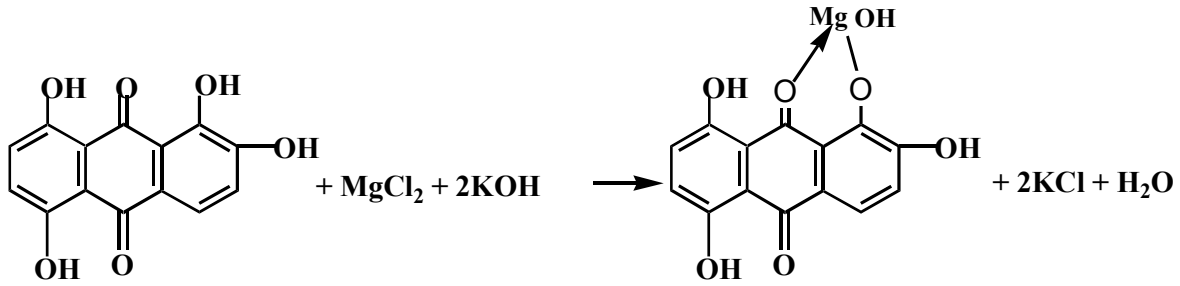
Реакція з гідрофосфатами використовується як дробна (селективна). Катіони, що заважають, попередньо видаляють: d-елементів відновленням металічним цинком у середовищі NH_3, Sr^{2+}, Ba^{2+} осадженням при дії $(NH_4)_2SO_4$, іонів Fe^{3+}, $A1^{3+}$, Cr^{3+} осадженням дією розчину аміаку, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+} окисленням при дії H_2O_2 в середовищі NH_3.

Реакція з оксихіноліном. 8-Оксихінолін утворює комплексні сполуки з Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}. Найбільшою стійкість має оксихінолят магнію ($Кн = 4{,}7\cdot10^{-7}$). Реакція з 8-оксихіноліном використовується для виявлення Mg^{2+} після осадження Ca^{2+}, Ba^{2+} і Sr^{2+} сульфатом натрію. При додаванні до розчину, що залишився після відділення осаду сульфатів, розчину 8-оксихіноліну разом з NH_3 і NH_4C1 утворюється жовто-зелений осад оксихіноляту магнію $MgOx_2$;. Чутливість реакції 0,25мкг.



8 - оксихінолін **оксихінолят магнію**

Реакція з хіналізарином. Вибірною є реакція з з хіналізарином у лужному середовищі., Хіналізаринат магнію утворює осад синього кольору. Чутливість реакції 0,25мкг:



хіналізарин **хіналізаринат магнію**

Катіони Mg^{2+} можна виявити також рядом інших якісних реакцій.

Реакції катіонів заліза (II)

Реакція з гексаціанофератом(III) калію. Гексаціаноферат (III) калію $K_3[Fe(CN)_6]$ з іонами Fe^{2+} утворює синій осад, який має тривіальну назву "турнбулева синь".

$$FeSO_4 + K_3[Fe(CN)_6] = KFe[Fe(CN)_6]\downarrow + K_2SO_4$$

$$Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-} = KFe[Fe(CN)_6]\downarrow + 2K^+ + SO_4^{2-}$$

$$Fe^{2+} + K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-} = KFe[Fe(CN)_6]\downarrow$$

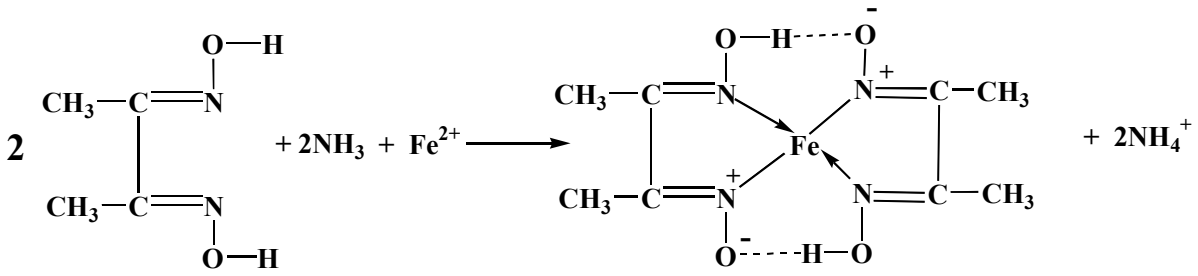
Реакцію проводять у кислому середовищі. Чутливість 0,05мкг.

Реакція з сульфідом амонію. Сульфід амонію утворює із солями заліза (II) чорний осад FeS:

$$Fe^{2+} + S^{2-} = FeS\downarrow$$

Осад розчиняється в розведених мінеральних кислотах.

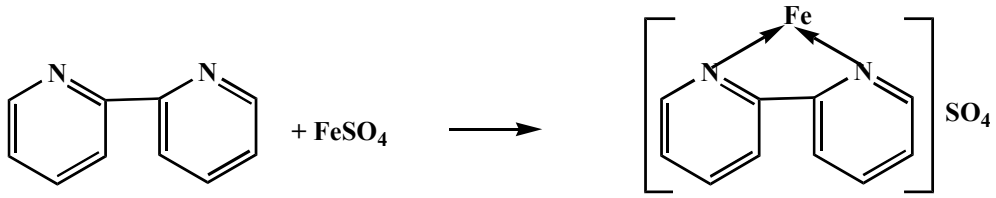
Реакція з діацетилдіоксимом. Діацетилдіоксим в аміачному середовищі утворює з іонами Fe^{2+} карміново-червоний комплекс діацетилдіоксимат заліза (II):



Діацетилдіоксим **діацетилдіоксимат заліза (II)**

Визначенню Fe^{2+} заважають катіони Ni^{2+}. Чутливість реакції 0,4мкг.

Реакція з 2,2-дипіридилом. 2,2-Дипіридил або о-фенантролін у кислому середовищі утворюють з Fe^{2+} комплексну сполуку темно-червоного кольору:



Реакції катіонів заліза(III)

Реакція з гексаціанофератом(II) калію. Гексаціаноферат (II) калію $K_4[Fe(CN)_6]$ у слабокислому середовищі утворює з Fe^{3+}темно-синій осад, який має тривіальну назву "берлінська лазур":

$$Fe^{3+} + K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} = K\,Fe\,[Fe(CN)_6]\downarrow$$

За даними рентгеноструктурних досліджень берлінська лазур ідентична з турнбулевою синню, яка утворюється при реакції Fe^{2+} із $K_3[Fe(CN)_6]$.

Реакція специфічна. Проведенню реакції заважають окислювачі, які здатні окислити реагент $K_4[Fe(CN)_6]$ до $K_3[Fe(CN)_6]$. (див. "Реакції катіонів заліза(II)).

Реакція з тіоціанатом (роданідом) амонію. Солі Fe^{3+} утворюють з тіоціонат-іоном комплексну сполуку, забарвлену в червоний колір:

$$Fe^{3+} + 3SCN^- = [Fe(SCN)_3]$$

При надлишку реагенту утворюються комплексні іони змінного складу: $[Fe(SCN)_4]^-$, $[Fe(SCN)_5]^{-2}$, $[Fe(SCN)_6]^{3-}$. Виконувати реакцію належить в кислому середовищі (pH ≈ 2). Чутливість реакції 0,25мкг. Заважають відкриттю іони NO_2^- (утворюють із SCN^- сполуку NOSCN червоного кольору), а також ті іони, які утворюють із залізом (III) більш стійкі безбарвні сполуки, наприклад:

$$[Fe(SCN)_3] + 6F^- = [FeF_6]^{3-} + 3SCN^-$$

Реакція із сульфідом натрію. Сульфід натрію Na_2S осаджує з розчинів солей заліза (III) Fe_2S_3 чорного кольору:

$$2Fe^{3+} + 3S^{2-} = Fe_2S_3\downarrow$$

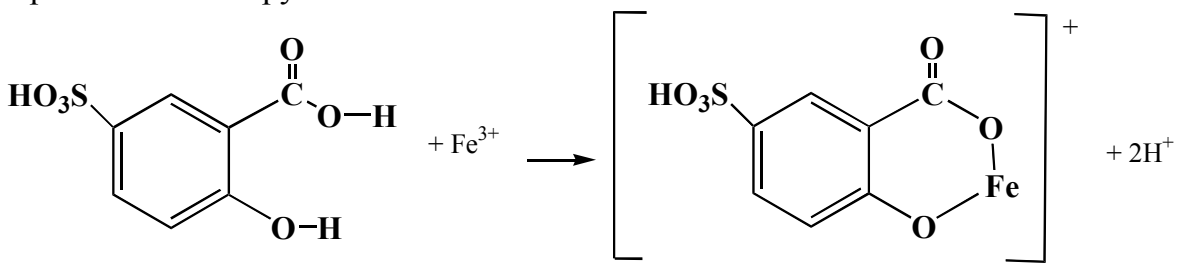
Fe_2S_3 розчиняється в мінеральних кислотах:

$$Fe_2S_3\downarrow + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2S\uparrow$$

$$Fe_2S_3\downarrow + 6H^+ = 2Fe^{3+} + 3H_2S\uparrow$$

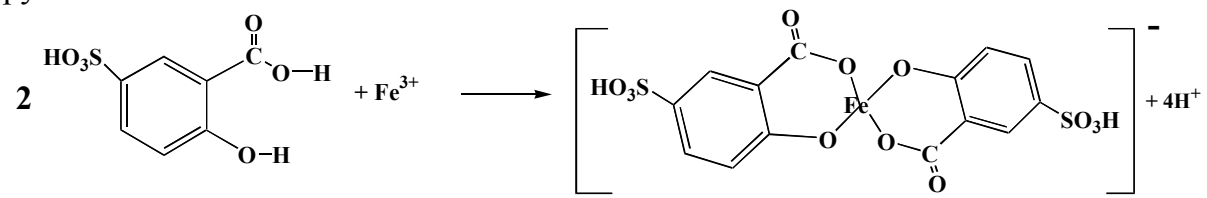
Дія сульфосаліцилової кислоти. Катіони заліза (III) можуть утворювати з сульфосаліциловою кислотою комплексні забарвлені сполуки різного складу в залежності від pH розчину.

При pH 1,8 – 2,5 утворюється моносульфосаліцилатний комплекс заліза буровато-рожевого кольору:



сульфосаліцилова кислота

При pH 4 – 8 утворюється дисульфосаліцилатний комплекс заліза бурого кольору:



При pH 8 – 11 утворюється трисульфосаліцилатний комплекс заліза жовтого кольору.

Реакції катіонів мангану (марганцю)

Реакція з розчинами сульфідів. При дії сульфіду амонію утворюється осад MnS тілесного кольору:

$$Mn^{2+} + S^{2-} = MnS\downarrow$$

MnS розчинний у розведених мінеральних кислотах, тому він не осаджується з водних розчинів, підкислених хлороводневою кислотою.

Реакція з лугами. Гідроксиди лужних металів осаджують із водних розчинів солей марганцю(II) білий осад $Mn(OH)_2$, який буріє на повітрі внаслідок окислення киснем повітря до $MnO(OH)_2$:

$$Mn^{2+}+2OH^{-} = Mn(OH)_2\downarrow$$

$$2Mп(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 2Mп(OH)_4\downarrow = MпO(OH)_2\downarrow$$

Осад $Mn(OH)_2$ не розчиняється у лугах.

Реакція з окисниками. При. дії сильних окисників Mn^{2+} окисляється до аніона MnO_4^{-}, який має в розчинах характерне малинове забарвлення. Для окислення Mn^{2+} використовують декілька окисників:

1. Пероксодисульфат амонію $(NH_4)_2S_2O_8$ (персульфат амонію) у кислому середовищі:

$$2MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O =-2HMпO_4+5\ (NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4$$

Реакцію проводять при нагріванні у присутності каталізатора $AgNO_3$. Розчин забарвлюється в малиновий колір.

2. Діоксид свинцю PbO_2 у присутності азотної кислоти:

$$2MnSO_4 + 5\ PbO_2 + бHNO_3 = 2HMпO_4 + 2PbSO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Реакцію проводять при нагріванні, реакційна суміш забарвлюється в малиновий колір.

3. NaBrO у лужному середовищі:

$$5NaBrO + 2MnSO_4 + 6NaOH = 2NaMnO_4 + 2Na_2SO_4 + 5NaBr + 3H_2O$$

Реакція окислення Mn^{2+} до MnO_4^- специфічна і дозволяє виявляти Mn^{2+} у присутності всіх інших катіонів.

Крім того Mn^{2+} дає якісну реакцію з аміакатом срібла (чорний осад MnO_2 і Ag):

$$MnSO_4 + 2[Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O = MnO_2\downarrow + 2Ag\downarrow + 2NH_4Cl + (NH_4)_2SO_4$$

Реакції катіонів бісмуту (вісмуту)

Реакція з йодидом калію. Йодид калію осаджує з розчинів солей вісмуту чорний осад BiI_3:

$$Bi^{3+} + 3I^- = BiI_3\downarrow$$

Чорний осад BiI_3 розчиняється у надлишку реагенту з утворенням комплексної солі – тетрайодовісмутату калію:

$$BiI_3\downarrow + KI = K[BiI_4]$$

Реакція з сульфідом натрію. Сульфід натрію в кислому середовищі утворює із солями вісмуту(III) коричнево-чорний осад Bi_2S_3:

$$2Bi^{3+} + 3S^{2-} = Bi_2S_3\downarrow$$

Осад не розчиняється в розведених кислотах крім азотної кислоти, розчиняється в розчині $FeCl_3$ із виділенням елементарної сірки:

$$Bi_2S_3 + FeCl_3 = 2BiCl_3 + 6FeCl_2 + 3S\downarrow$$

Осад розчиняється в розведеній азотній кислоті:

$$Bi_2S_3 + 8HNO_3 = 2Bi(NO_3)_3 + 2NO\uparrow + 3S\downarrow + 4H_2O$$

$$\begin{array}{l|l} 3 & \overset{-2}{S} - 2e = \overset{0}{S} \\ 2 & \overset{+5}{N} + 3e = \overset{+2}{N} \\ \hline & 6 \end{array}$$

Реакція гідролізу. Солі вісмуту легко гідролізують, утворюючи основні солі. Так, при гідролізі хлориду вісмуту утворюється осад BiOCl – хлорид вісмутилу (однозарядну групу BiO^+ називають “вісмутил”). Спочатку при гідролізі утворюється $Bi(OH)_2Cl$:

$$BiCl_3 + 2H_2O = Bi(OH)_2Cl\downarrow + 2HC1$$

Потім $Bi(OH)_2Cl$ відщеплює молекулу H_2O і перетворюється у BiOCl

$$Bi(OH)_2Cl\downarrow = BiOCl\downarrow + H_2O$$

Осад розчиняється в мінеральних кислотах і не розчиняється у винній кислоті (відмінність від осаду SbOCl, який розчиняється у винній кислоті).

Реакція з відновниками. Відновники, наприклад $Na_2[Sn(OH)_4]$, відновлюють $Bi(OH)_3$ до дрібнодисперсного металічного вісмуту, який має чорний колір:

$$3Na_2[Sn(OH)_4] + 2Bi(OH)_3\downarrow = 3Na_2[Sn(OH)_6] + 2Bi\downarrow$$

Проведенню реакції заважають Ag^+, Hg^{2+} тощо, які також можуть відновлюватися.

Реакція іонів стибію(III) і стибію (V) (сурми)

Реакції гідролізу при розбавленні розчинів. Солі сурми (III) у слабокислих розчинах при додаванні великої кількості води легко гідролізують, утворюючи білий осад SbOCl:

$$H_3[SbCl_6] + H_2O = SbOCl\downarrow + 5HC1$$

Винна кислота заважає процесу гідролізу, бо взаємодіє із солями сурми (III) з утворенням розчинної комплексної сполуки:

$$SbOCl\downarrow + H_2C_4H_4O_6 = [SbOHC_4H_4O_6] + HC1$$

При гідролізі солей сурми (V) виділяється білий осад основної солі сурми (V), розчинний у HC1:

$$H[SbCl_6] + 2H_2O = SbO_2Cl\downarrow + 5HC1$$

Реакція з тіосульфатом натрію. Тіосульфат натрію утворює в кислих розчинах із солями сурми (III) осад сульфіду сурми оранжево-червоного кольору:

$$2H_3[SbCl_6] + 3Na_2S_2O_3 + 3H_2O = Sb_2S_3\downarrow + 12HC1 + 3Na_2SO_4$$

Проведенню реакції заважають іони Bi^{3+}, які утворюють осад Bi_2S_3 чорного кольору.

Реакція з сірководнем. Сірководень утворює із солями сурми у кислому середовищі оранжево-червоні осади Sb_2S_3 і Sb_2S_5.

$$2H_3[SbCl_6] + 3H_2S = Sb_2S_3\downarrow + 12HCl$$

$$2H[SbCl_6] + 5H_2S = Sb_2S_5\downarrow + 12HCl$$

Осади розчинні в розчинах сульфідів амонію і лужних металів з утворенням тіосолей:

$$Sb_2S_3\downarrow + 3Na_2S = 2Na_3SbS_3$$

$$Sb_2S_5\downarrow + 3Na_2S = 2Na_3SbS_4$$

Тіосолі сурми розкладаються під дією кислот, утворюючи сульфіди сурми.

Реакції відновлення . Іони сурми (III) і сурми (V) у кислому середовищі відновлюються металами, що знаходяться лівіше від сурми в ряді напруг (Zn, Fe, A1) до металічної сурми. Так, наприклад, цинкова платівка чорніє від того, що на поверхні утворюється металічна сурма:

$$2H_3[SbCl_6] + 3Zn = 2Sb\downarrow + 3ZnCl_2 + 6HCl$$

Крім описаних вище реакцій іони сурми (III) дають також реакції: із 8-оксихіноліном і KI (жовтий осад $[SbI_4]Ox)]$, фосфорномолібденовою кислотою (утворення молібденової сині).

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ КАТІОНІВ V АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Аналіз суміші солей катіонів п'ятої аналітичної групи проводять, попередньо відкривши в окремих пробах розчину іони Fe^{3+} та Fe^{2+}. Розбавляючи розчин, що аналізується, водою, осаджують основні солі стибію та вісмуту. Ці основні солі розділяють, використовуючи здатність солей стибію розчинятися у винній кислоті. Фільтрат після відділення основних солей стибію та вісмуту обробляють розчином, який містить NaOH і·H_2O_2. При цьому осаджуються $Mg(OH)_2$, $MnO(OH)_2$ і $Fe(OH)_3$, які потім розділяють, розчиняючи $Mg(OH)_2$ в NH_4Cl, а $Fe(OH)_3$ – в HCl.

КАТІОНИ VI АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

До VI аналітичної групи відносяться катіони d-елементів Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}.

Груповим реагентом є розчин NH_3. При дії невеликої кількості розчину NH_3 утворюються осади різні за складом: сині $(CuOH)_2SO_4$ та CoOHCl, білі $Cd(OH)_2$ та $[NH_2Hg]Cl$, зелені NiOHCl або $(NiOH)_2SO_4$. При дії надлишку розчи-

ну аміаку утворюються розчинні комплексні сполуки, до складу яких входять такі комплексні катіони: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$.

Катіони VI аналітичної групи здатні утворювати комплексні сполуки як з неорганічними лігандами (NH_3, SCN^- тощо), так і з органічними лігандами (діацетилдіоксим, дифенілкарбазид, дитизон тощо).

РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ VI АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Реакції катіонів міді (II)

Реакція з розчином аміаку. Розчин аміаку осаджує з розчинів солей міді(II) спочатку осад основної солі міді синього кольору:

$$2CuSO_4 + 2NH_3 + 2H_2O = (CuOH)_2SO_4\downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

Осад розчиняється в надлишку реагенту з утворенням комплексних солей інтенсивного синьо-фіолетового кольору:

$$(CuOH)_2SO_4\downarrow + (NH_4)_2SO_4 + 6NH_3 = 2[(Cu(NH_3)_4]SO_4 + 2H_2O$$

Комплексні іони $[(Cu(NH_3)_4]^{2+}$руйнуються під дією кислот. При цьому синьо-фіолетове забарвлення розчину переходить у блакитне:

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 4HCl = CuSO_4 + 4NH_4Cl.$$

Реакція з тіосульфатом натрію. Солі міді(II) з тіосульфатом натрію $Na_2S_2O_3$ утворюють осад CuS чорного кольору:

$$Cu^{2+} + S_2O_3^{2-} = CuS_2O_3$$

$$CuS_2O_3 + H_2O = CuS\downarrow + H_2SO_4$$

З надлишком реагенту в кислому середовищі при нагріванні утворюється осад темно-бурого кольору, який складається з Cu_2S і сірки:

$$2Cu^{2+} + 2S_2O_3^{2-} + 2H_2O = Cu_2S + S + 2SO_4^{2-} + 4H^+$$

Цю реакцію використовують для відокремити Cu^{2+} від Cd^{2+}, бо при дії $Na_2S_2O_3$ у кислому середовищі іони кадмію не осаджуються.

Реакція відновлення іонів міді до металічної міді. При нанесенні на металічну платівку (Fe, Zn, Al) підкисленого сірчаною або хлороводневою кислотою розчину солі міді утворюється червонувата пляма металічної міді:

$$Cu^{2+} + Zn = Cu + Zn^{2+}$$

Реакція з $K_4[Fe(CN)_6]$. Гексаціаноферат (II) калію $K_4[Fe(CN)_6]$ при взаємодії із солями міді утворює червоно-бурий осад гексаціанофератy(II) міді, який не розчиняється у розведених кислотах:

$$2CuSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] = Cu_2[(Fe(CN)_6]\downarrow + 2K_2SO_4$$

. У надлишку розчину аміаку осад розчиняється, переходячи в гідроксид тетрамінміді (II):

$$Cu_2[(Fe(CN)_6]\downarrow + 12NH_3 + 4H_2O = (NH_4)_4[Fe(CN)_6] + 2[(Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

Реакція забарвлення полум’я. Солі міді (II) забарвлюють полум'я газового пальника у зелений колір.

Крім описаних реакцій Cu^{2+} виявляють реакціями із сульфідами (чорний осад CuS), тіоціанатами (чорний осад $Cu(SCN)_2$).

Реакції катіонів кадмію(II)

Реакція з лугами. Гідроксиди лужних металів осаджують із розчинів солей кадмію білий осад $Cd(OH)_2$, не розчинний у лугах, розчинний у кислотах і розчині аміаку.

$$Cd^{2+} + 2OH^- = Cd(OH)_2\downarrow$$

З аміаком $Cd(OH)_2$ утворює безбарвні комплексні іони $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$:

$$Cd(OH)_2 + 4NH_3 = [Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

Реакція з розчинами сульфідів, наприклад Na_2S. Під дією сульфідів Cd^{2+} утворює осад CdS жовтого або жовтогарячого кольору (у кислому середовищі):

$$Cd^{2+} + S^{2-} = CdS\downarrow$$

Осад CdS не розчинний у кислотах.

Cd^{2+} також можна виявити реакціями з дипіридилйодидом заліза (II) $[FeDp_2]I_2$ і KI (червоне забарвлення іонної пари $[FeDp_2]$ $[CdI_4]$); із тетрайодовісмутатом калію $K[BiI_4]$ (чорний осад BiI_3); у лужному середовищі із розчином дитизону в хлороформі (рожеве забарвлення шару хлороформу).

Реакції катіонів ртуті(II)

Дія розчину гідроксиду натрію. З катіонами ртуті(II) NaOH утворює осад HgO жовтого кольору:

$$Hg^{2+} + 2OH^- = HgO\downarrow + H_2O$$

Дія розчину йодиду калію. З катіонами ртуті(II) KI утворює осад оранжево-червого кольору:

$$Hg^{2+} + 2I^- = HgI_2$$

Осад розчиняється у надлишку реагенту з утворенням стійкого комплексного аніону:

$$HgI_2 + 2I^- = [HgI_4]^{2-}; \qquad K_{нест.} = 1{,}5\cdot10^{-30}$$

Дія розчину Na_2S. З катіонами ртуті(II) Na_2S утворює осад HgS коричнево-чорного кольору:

$$Hg^{2+} + S^{2-} = HgS\downarrow$$

Осад HgS не розчинний у розведеній азотній кислоті.

Дія розчину хлориду олова(II). Катіони ртуті (II) при дії $SnCl_2$ відновлюються спочатку до Hg_2Cl_2 (білий осад):

$$2HgCl_2 + SnCl_2 + 2HCl = H_2SnCl_6 + Hg_2Cl_2\downarrow$$

$$\begin{array}{l|l} 2 & \overset{+2}{Hg} + e \rightarrow \overset{+1}{Hg} \\ 1 & \overset{+2}{Sn} - 2e \rightarrow \overset{+4}{Sn} \\ \hline & \quad 2 \end{array}$$

Білий осад Hg_2Cl_2 швидко чорніє, бо відновлюється до металічної ртуті:

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 + 2HCl = H_2SnCl_6 + 2Hg\downarrow$$

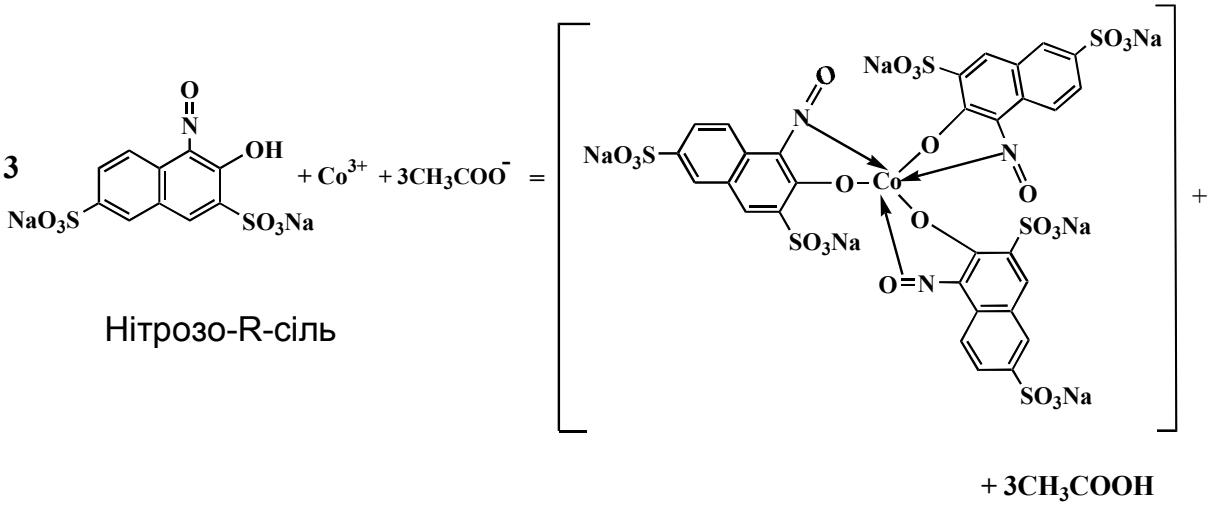
$$\begin{array}{l|l} 2 & \overset{+1}{Hg} + e \rightarrow \overset{0}{Hg} \\ 1 & \overset{+2}{Sn} - 2e \rightarrow \overset{+4}{Sn} \\ \hline & \quad 2 \end{array}$$

Реакція “мідної монети”. На поверхню мідної пластинки або монети наносять краплю розчину, що аналізується. У випадку наявності у розчині іонів ртуті(II) чи ртуті(I) на поверхні утворюється сріблясто-біла дзеркальна пляма металічної ртуті:

$$HgCl_2 + Cu = CuCl_2 + Hg\downarrow$$

Реакції іонів кобальту

Реакція з нітрозо-R-сіллю. Нітрозо-R-сіль застосовується для виявлення кобальту в лікарських препаратах. У кислому середовищі відбувається окислення Co^{2+} до Co^{3+}. А Co^{3+}утворює з нітрозо-R-сіллю внутрішньокомплексну сполуку червоного кольору:



Чутливість реакції 0,05мкг. Реакцію проводять у присутності ацетатного буферного розчину. Червоне забарвлення не зникає при додаванні невеликих кількостей хлороводневої кислоти (розкладання комплексів з іншими металами) і кип'ятінні протягом 1 хв.

Реакція з розчином NH_3. Розчин аміаку осаджує з розчинів солей кобальту(II) синій осад основної солі CoOHCl:

$$CoCl_2 + NH_3 + H_2O = CoOHCl\downarrow + NH_4Cl$$
$$Co^{2+} + NH_3 + H_2O = CoOHCl\downarrow + NH_4^+$$

Осад розчиняється в надлишку реагенту з утворенням комплексної сполуки$[Co(NH_3)_6]Cl_2$ жовтого кольору:

$$CoOHCl\downarrow + NH_4Cl + 5NH_3 = [Co(NH_3)_6]Cl_2$$
$$CoOHCl\downarrow + NH_4^+ + 5NH_3 = [Co(NH_3)_6]^{2+}$$

У цій комплексній сполуці Co(II) поступово окислюється киснем повітря до Co(III), який утворює хлорид хлоропентаамінкобальту(III): $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$. Цей комплекс має характерне вишнево-червоне забарвлення. При додаванні розчину H_2O_2 реакція окислення Co(II) у Co(III) проходить практично миттєво:

$$2[Co(NH_3)_6]Cl_2 + H_2O_2 + 4HCl = 2[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + 2NH_4Cl + 2H_2O$$

Реакція з тіоціанатом амонію. Тіоціанат амонію NH_4SCN у присутності амілового спирту утворює із солями кобальту комплексну сполуку синьо-блакитного кольору: $(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$. Ця сполука переходить у шар амілового спирту:

$$CoCl_2 + 4NH_4SCN = (NH_4)_2[Co(SCN)_4]+2NH_4C1$$

Чутливість реакції 0,5 мкг. Проведенню реакції заважають іони Cu^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}. Реакцією з NH_4SCN на фільтрувальному папері іони Co^{2+} можна виявити у присутності інших катіонів. Для цього на папір наносять краплю розчину тіоціанату амонію, краплю розчину, що аналізується, папір витримують у парах аміаку і підсушують над полум'ям пальника. У присутності Co^{2+} периферична частина плями набуває синього забарвлення. Іноді для зв'язування іонів Fe^{3+}, що заважають, використовують додавання тартратів або фторидів, які з Fe^{3+} утворюють стійкі комплексні сполуки, наприклад:

$$6NaF + FeC1_3 = Na_3[FeF_6] + 3NaCl$$

Реакція з тетрароданомеркуратом(II) амонію. $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ у присутності солей цинку осаджує подвійну сіль кобальт-цинк тетрароданомеркурат(II). Осад має блакитний колір

$$2(NH_4)_2[Hg(SCN)_4] + CoSO_4 + ZnSO_4 = Zn[Hg(SCN)_4]\cdot Co[Hg(SCN)_4]\downarrow + 2(NH_4)_2SO_4$$

Проведенню реакції заважають іони Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2}+.

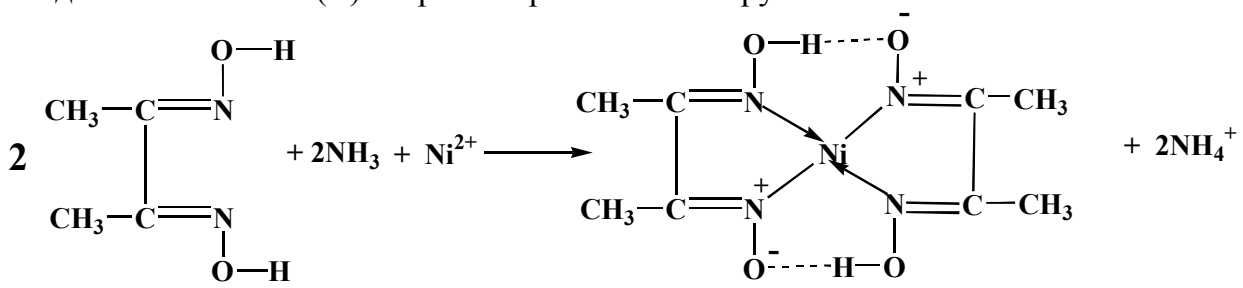
Реакція утворення "зелені Рінмана". Після спалювання шматочка фільтрувального паперу, змоченого розчином солі цинку і нітрату кобальту, утворюється зола, забарвлена в зелений колір цинкатом кобальту("зелень Рінмана"):

$$Zn(N0_3)_2 + Co(N0_3)_2 = CoZnO_2 + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Чутливість реакції 0,6 мкг.

Реакції катіонів нікелю

Реакція з діацетилдіоксимом (реакція Чугаєва). Діацетилдіоксим в аміачному середовищі утворює з іонами Ni^{2+} внутрішньокомплексну сполуку діацетилдіоксимат нікелю(II) яскраво-червоного кольору:



Діацетилдіоксим **діацетилдіоксимат нікелю (II)**

Чутливість реакції 0,16мкг. Визначенню Ni^{2+} заважають катіони Fe^{2+}, які також утворюють сполуку червоного кольору.

СИСТЕМЕТИЧНИЙ ХІД НАЛІЗУ КАТІОНІВ VI АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Для того, щоб відділити катіони VI аналітичної групи від катіонів II, IV та V групи, на розчин діють груповим реагентом (надлишком концентрованого розчину аміаку). При цьому аміакати катіонів VI аналітичної групи залишаються в розчині. Їх руйнують дією розчину сірчаної кислоти. Після цього діють розчином тіосульфату натрію. При цьому катіони Cu^{2+} та Hg^{2+} переходять в осад у вигляді Cu_2S і HgS.

Після відділення осаду у розчині дробним методом відкривають Co^{2+} та Ni^{2+}. Осад обробляють розбавленою азотною кислотою при нагріванні. Cu_2S розчиняється, а HgS залишається в осаді. Після відділення осаду HgS у розчині відкривають мідь (II) дією розчина аміаку.

Осад HgS розчиняють у "бромній воді" і після відділення осаду сірки відкривають в розчині Hg^{2+} дією розчину $SnCl_2$.