**Лекция 8**

**Тема 2.3 Катионы III и IV аналитических групп**

Содержание:

*Свойства катионов бария, кальция. Общая характеристика. Групповой реактив. Его действие. Реактивы. Значение соединений катионов III группы в медицине. Понятие о ПР. Условия осаждения и растворения малорастворимых соединений в соответствии с величинами ПР.*

*Свойства катионов алюминия, цинка, мышьяка (III, V). Общая характеристика. Значение и применение гидролиза и амфотерности в открытии и отделении катионов IV группы. Окислительно-восстановительные реакции на соединения мышьяка. Групповой реактив. Его действие. Реактивы. Применение соединений в медицине.*

Трудоемкость: 2 часа

Конспект:

## ТРЕТЬЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА – СУЛЬФАТНАЯ

Катионы данной аналитической группы бесцветны, окраска их солей зависит от аниона:

$BaSO_4$ белый осадок

$BaCrO_4$ желтый осадок, за счет аниона

Галогениды, нитраты, гидрокарбонаты, ацетаты растворимы в воде. Не растворимы карбонаты, сульфаты, сульфиты, фосфаты.

Гидроксиды бария, кальция, стронция являются сильными основаниями, и растворимые соли их, образованные сильными кислотами, гидролизу не подвергаются.

Для обнаружения катионов третьей группы применяется групповой реактив - разбавленная серная кислота или ее соли, которые образуют белые кристаллические осадки сульфатов $CaSO_4$, $BaSO_4$ и $SrSO_4$. Сульфаты щелочноземельных металлов обладают разной растворимостью. Наименьшую растворимость в воде имеет сульфат бария $BaSO_4$ (ПР $=1{,}1 \cdot 10^{-10}$), а наибольшую сульфат кальция $CaSO_4$ (ПР $= 6{,}1 \cdot 10^{-5}$). При приливании серной кислоты к смеси катионов третьей группы даже из разбавленных растворов сразу же выпадает сульфат бария, после сульфата бария выпадает

сульфат стронция (ПР = $2,8 \cdot 10^{-7}$). Сульфат кальция выпадает только из концентрированных растворов солей кальция, поэтому осаждение ионов $Ca^{2+}$ в виде этой соли всегда оказывается неполным.

**Применение в медицине и фармации солей катионов 3 аналитической группы**.

**Кальций -** это один из пяти элементов (O, C, H, N, Ca), наиболее распространенных в организме человека (1,5 %). Основная масса имеющегося в организме кальция находится в костях и зубах. В состав плотного матрикса кости входит термодинамически и кинетически устойчивая при pH 7,4 форма фосфата кальция — гидроксофосфат кальция $Ca_5(PO_4)_3OH$. Фракция внекостного кальция, хотя она составляет всего 1 % его общего содержания в организме, очень важна из-за ее воздействия на свертываемость крови, нервно-мышечную возбудимость и сердечную мышцу. В медицине применяются: г**ексагидрат хлорида кальция $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ -** используют при аллергических заболеваниях (сывороточная болезнь, крапивница) и аллергических осложнениях, связанных с приемом лекарств; п**олугидрат сульфата кальция (жженый гипс, полуводный гипс)** получают путем прокаливания природного гипса: $CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 0,5H_2O + 1,5H_2O$. При смачивании водой он быстро твердеет. На этом свойстве основано его применение для изготовления гипсовых повязок. В стоматологии полугидрат сульфата кальция применяется в качестве слепочного материала при протезировании зубов.

**Биогенная роль бария** пока изучена мало. Все растворимые в воде и кислотах соли бария весьма ядовиты. Нерастворимый в воде и кислотах сульфат бария $BaSO_4$ хорошо поглощает рентгеновские лучи, поэтому его применяют с целью исследования желудочно-кишечного тракта человека.

**Стронций** в организме животных и человека в больших количествах накапливается в костной ткани и влияет на процесс костеобразования. Избыток его вызывает ломкость костей - «стронциевый рахит». Причиной является замена кальция костного вещества стронцием. Извлечь стронций из костей практически невозможно. Повышение радиоактивного фона биосферы может вызвать появление в атмосфере продукта деления тяжелых элементов $^{90}Sr$. Оседая в костях, последний облучает костный мозг и нарушает костномозговое кроветворение.

## <u>Реакции обнаружения катионов бария ($Ba^{2+}$)</u>

1. **Реакция окрашивания пламени (фармакопейный тест)** Летучие соли бария окрашивают бесцветное пламя горелки в желто-зеленый цвет.

См. методику проведения пирохимической реакции на ионы $K^+$.

2. **Реагент групповой - серная кислота** – **$H_2SO_4$** образует с катионом бария осадок белого цвета, который не растворяется в кислотах и щелочах:

$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HCl$

$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$

3. **Реагент - калия дихромат - $K_2Cr_2O_7$** образует с ионами бария желтый кристаллический осадок – хромат бария $BaCrO_4$ .

$2BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O \rightarrow 2BaCrO_4\downarrow + 2KCl + 2HCl$

$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \leftrightarrow 2HCrO_4^- \leftrightarrow 2H^+ + 2CrO_4^{2-}$

Желтый осадок бария хромата растворим в минеральных кислотах (HCl, $HNO_3$), но не растворим в уксусной кислоте. Сильная кислота HCl образуется при самой реакции, поэтому полного осаждения $BaCrO_4$ не происходит. Но если к исходному раствору хлорида бария прибавить избыток ацетата натрия $CH_3COONa$, то соляная кислота будет взаимодействовать с ним с образованием слабой уксусной кислоты:

$CH_3COONa + HCl = CH_3COOH + NaCl$,

в которой $BaCrO_4$ не растворим.

Ионы $Ca^{2+}$ и $Sr^{2+}$ с дихроматом калия осадков не образуют и обнаружению бария не мешают, поэтому рассмотренная реакция применяется не только для открытия ионов $Ba^{2+}$, но и для отделения их от ионов кальция и стронция.

Осадок $BaCrO_4$ образуется также при действии на растворы солей бария хроматом калия $K_2CrO_4$. Однако хромат калия образует такой же желтый осадок $SrCrO_4$ с ионами $Sr^{2+}$, поэтому данная реакция уже не является специфической.

**4.Реагент - аммония оксалат - $(NH_4)_2C_2O_4$** с ионами бария образует белый кристаллический осадок бария оксалата $BaC_2O_4$, растворимый в соляной и азотной и нерастворимый в уксусной кислотах.

$BaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow BaC_2O_4\downarrow + 2NH_4Cl$

$Ba^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow BaC_2O_4\downarrow$

$BaC_2O_4 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + H_2C_2O_4$

$BaC_2O_4 + 2H^+ \rightarrow Ba^{2+} + H_2C_2O_4$

**5. Реагент - карбонат аммония - $Na_2CO_3$ или другой растворимый карбонат – $(NH_4)_2CO_3$** дает с $Ba^{2+}$ осадок белого цвета $BaC0_3$, растворимый в кислотах (не брать $H_2S0_4$, т.к. образуется $BaS0_4$, не растворим в воде).

$BaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow BaCO_3\downarrow + 2NaCl$

$BaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow BaCO_3\downarrow + 2NH_4Cl$

## <u>Реакции катиона кальция ($Ca^{2+}$)</u>

1. **Реакция окрашивания пламени (фармакопейный тест).** Соль кальция, смоченная хлористоводородной кислотой 25% и внесенная в бесцветное пламя, окрашивает его в кирпично-красный цвет.

   См. методику проведения пирохимической реакции на ионы $K^+$.

2. **Реагент групповой - серная кислота** – **$H_2SO_4$** – образует с катионом кальция белый кристаллический осадок:

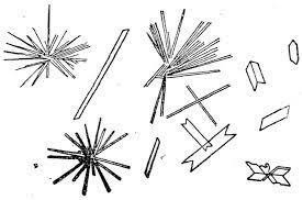
$CaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4\downarrow + 2HCl$

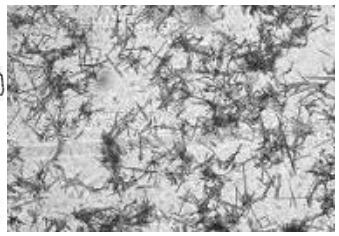
$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow CaSO_4\downarrow$

**Данную реакцию проводят микрокристаллоскопически.**

***Методика проведения:***

На предметное стекло помещают 1 каплю раствора кальция и рядом 1 каплю разбавленной серной кислоты. Соединяют стеклянной палочкой обе капли и слегка подсушивают (но не высушивают досуха) над огнем до появления каемки по краям капли. Образующиеся кристаллы рассматривают под микроскопом. Кристаллы $CaS0_4 \cdot 2H_2O$ представлены либо одиночными кристаллами, либо собраны в пучки.





3. **Реагент - аммония карбонат - $(NH_4)_2CO_3$** с солями кальция образует белый кристаллический осадок $CaCO_3$, легко растворяющийся в соляной и уксусной кислотах:

$CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + 2NH_4Cl$

$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3$

$CaCO_3 + 2CH_3COOH \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + CO_2\uparrow + H_2O$

$CaCO_3 + 2CH_3COOH \rightarrow 2CH_3COO^- + Ca^{2+} + CO_2\uparrow + H_2O$

$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$

$CaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + CO_2\uparrow + H_2O$

**3. Реагент - аммония оксалат $(NH_4)_2C_2O_4$ (реакция фармакопейная)** с ионами кальция образует белый кристаллический осадок кальция оксалата.

$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow CaC_2O_4\downarrow + 2NH_4Cl$

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

Осадок не растворяется в уксусной кислоте, но растворяется в минеральных кислотах (HCl, $HNO_3$):

$CaC_2O_4 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2C_2O_4$

$CaC_2O_4 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2C_2O_4$

**4. Реагент - калия гексацианоферрат (II) - $K_4[Fe(CN)_6]$** (желтая кровяная соль) в присутствии катионов аммония образует при нагревании белый кристаллический осадок двойной соли кальция-аммония гексацианоферрата (II)

$CaCl_2 + K_4[Fe(CN)_6] + 2NH_4Cl \rightarrow Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]\downarrow + 4KCl$

$Ca^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} + 2NH_4^+ \rightarrow Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]\downarrow$

Однако указанная реакция недостаточно чувствительна, предел обнаружения кальция 50 мкг. Кроме того, катионы бария (при их высокой концентрации) и стронция с калия гексацианоферратом (II) образуют аналогичный осадок при условии их длительного нагревания на кипящей бане. Поэтому указанная реакция для обнаружения $Ca^{2+}$ широкого применения в химическом анализе не имеет.

5. **Хромат калия - $K_2CrO_4$ и дихромат калия - $K_2Cr_2O_7$ с катионом $Ca^{2+}$, в отличие от $Ba^{2+}$, не образуют никакого осадка.** Это отличие применяется при разделении смеси катионов $Ca^{2+}$ и $Ba^{2+}$.

## Реакции катиона стронция ($Sr^{2+}$)

**1. Окрашивание пламени.** Бесцветное пламя горелки в присутствии солей стронция окрашивается в карминово-красный цвет.

1. **Реагент - аммония карбонат - $(NH_4)_2CO_3$** при взаимодействии с растворами солей стронция осаждает карбонат стронция в виде белого осадка, растворимого в уксусной, соляной и азотной кислотах. Реакции мешают $Ca^{2+}$ и $Ba^{2+}$.

$Sr(NO_3)_2 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow SrCO_3\downarrow + 2NH_4NO_3$

$Sr^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow SrCO_3\downarrow$

$SrCO_3 + 2CH_3COOH \rightarrow (CH_3COO)_2Sr + CO_2\uparrow + H_2O$

$SrCO_3 + 2CH_3COOH \rightarrow 2CH_3COO^- + Sr^{2+} + CO_2\uparrow + H_2O$

$SrCO_3 + 2HCl \rightarrow SrCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$

$SrCO_3 + 2H^+ \rightarrow Sr^{2+} + CO_2\uparrow + H_2O$

**3. Реагент - аммония оксалат - $(NH_4)_2C_2O_4$** с ионами стронция образует белый мелкокристаллический осадок стронция оксалата.

$Sr(NO_3)_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow SrC_2O_4\downarrow + 2\ NH_4NO_3$

$Sr^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow SrC_2O_4\downarrow$

Осадок не растворяется в уксусной кислоте, но растворяется в минеральных кислотах (HCl, $HNO_3$):

$SrC_2O_4 + 2HCl \rightarrow SrCl_2 + H_2C_2O_4$

$SrC_2O_4 + 2H^+ \rightarrow Sr^{2+} + H_2C_2O_4$

Реакции мешают $Ca^{2+}$ и $Ba^{2+}$ сильные окислители.

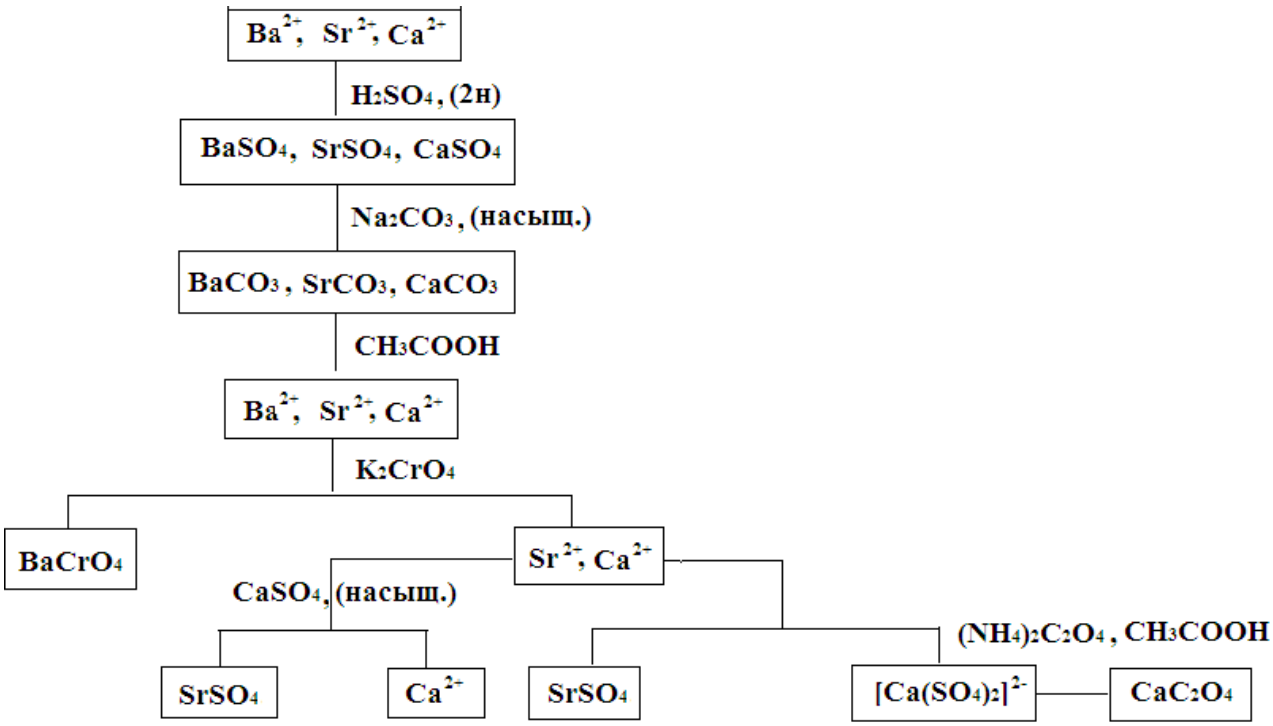
4. **Реагент - насыщенный раствор гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$** (гипсовая вода) образует с ионами $Sr^{2+}$ белый осадок стронция сульфата:

$Sr(NO_3)_2 + CaSO_4 \rightarrow SrSO_4\downarrow + Ca(NO_3)_2$

$Sr^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow SrSO_4\downarrow$

Однако при действии гипсовой воды ион стронция дает не обильный осадок, а только небольшую муть, появляющуюся не сразу из-за образования пересыщенного раствора. Растворимость сульфата стронция значительно меньше, чем сульфата кальция. Нагревание раствора ускоряет образование осадка.

**<u>Анализ смеси катионов второй аналитической группы</u>**




## ЧЕТВЕРТАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА – АМФОЛИТНАЯ

К четвертой аналитической группе относятся катионы хрома $Cr^{3+}$, алюминия $Al^{3+}$ и цинка $Zn^{2+}$, а также мышьяк (III), мышьяк (V), олово (II) и олово (IV). Ионы цинка и хрома являются катионами d-элементов, ион алюминия - катион p-элемента. Соединения мышьяка (III) обычно находятся в виде арсенитов (ион $As0_2^-$), а мышьяка (V) в виде арсенатов (ион $As0_4^{3-}$), но в сильно-кислой среде образуются соли, например, в солянокислой среде As(III) – $AsCl_3$ и As(V) - $AsCl_5$.

Хлориды, бромиды, йодиды, сульфаты, нитраты и ацетаты хрома, алюминия и цинка растворимы в воде. При гидролизе этих солей растворы имеют кислую реакцию среды. Соли очень слабых кислот, например, сульфиды, карбонаты, цианиды алюминия и хрома (III) подвергаются необратимому гидролизу и не могут существовать в водном растворе.

Постоянное значение степени окисления в своих соединениях имеют цинк и алюминий: оно равно + 2 и + 3 соответственно, хром имеет несколько значений степеней окисления. Это обстоятельство проводит к различию в химических свойствах соединений алюминия, хрома и цинка. В окислительно-восстановительных процессах соединения хрома в высшей степени окисления (VI) - сильные окислители, они переходят в производные хрома (III) в кислой и щелочной средах:

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3\bar{e} \rightarrow Cr(OH)_3 + 5OH^-$

Наибольшая окислительная активность соединений хрома (VI) наблюдается в кислой среде.

Хромат-ионы $CrO_4^{2-}$ способны переходить в дихромат-ионы $Cr_2O_7^{2-}$, и наоборот:

$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + CrO_4^{2-}$

$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \rightarrow H_2O + 2CrO_4^{2-}$

В хроматах и дихроматах степень окисления хрома равна + 6, но дихромат-ионы $Cr_2O_7^{2-}$ существуют в кислой среде, а хромат $CrO_4^{2-}$ - в щелочной.

Ионы $Zn^{2+}$ и $Al^{3+}$ - бесцветны, соединения хрома в зависимости от значения степени окисления имеют различную окраску. Например, растворы солей хрома (II) - голубого цвета, легко окисляются кислородом воздуха и образуются соли хрома (III) сине-зеленого цвета, дихромат-ионы - оранжевого, а хромат-ионы - желтого цвета.

Катионы четвертой аналитической группы склонны к комплексообразованию причем наибольшую склонность проявляют ионы *d*-элементов с незаполненными *d*-подуровнями - это ионы цинка и хрома. Ион $Zn^{2+}$ чаще всего образует комплексные ионы с координационным числом 4. В водном растворе ион цинка $Zn^{2+}$ находится в виде гидратированного комплексного иона $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$. Ионы $Cr^{3+}$ и $Al^{3+}$ в водном растворе гидратированы шестью молекулами воды: $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. Наиболее устойчивыми комплексами являются амминокомплексы типа $[Zn(NH_3)_4]SO_4$ и $[Cr(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$.

Групповым реагентом на катионы четвертой группы является гидроксид натрия в избытке. При взаимодействии гидроксида натрия со всеми катионами четвертой группы сначала образуются нерастворимые в воде

гидроксиды: $Al(OH)_3$ и $Zn(OH)_2$ - белого цвета, $Cr(OH)_3$ - серо-зеленого цвета. Все они являются амфотерными гидроксидами и растворяются в избытке гидроксида натрия:

$Zn(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$;

$Cr(OH)_3 + 3NaOH \rightarrow Na_3[Cr(OH)_6]$;

$Al(OH)_3 + 3NaOH \rightarrow Na_3[Al(OH)_6]$.

Все гидроксиды катионов четвертой группы растворяются в кислотах.

Таким образом, при действии любых щелочей на растворы солей металлов, составляющих катионы этой группы, образующиеся осадки в избытке едкой щелочи легко растворяются. Подобным свойством обладают только указанные катионы (а также катионы свинца и, в значительной степени, сурьмы). Поэтому избыток едкой щелочи, дающий возможность отделить катионы алюминия, хрома, цинка, олова и мышьяка от катионов остальных аналитических групп (кроме первой и, частично, третьей), является типичным групповым реактивом на эти катионы.

Второй характерной особенностью катионов этой группы является то, что почти все их соли в той или иной степени подвергаются гидролизу. Наиболее полному гидролизу подвергаются соли мышьяка и олова. Поэтому олово и мышьяк в форме катионов могут находиться только в кислых растворах (главным образом, солянокислых). В нейтральных же растворах олово переходит в осадок соответствующих гидроксидов, а мышьяк – в форму кислотного остатка $AsO_3^{3-}$ или, соответственно, $AsO_4^{3-}$:

$Sn^{2+} + H_2O \leftrightarrow Sn(OH)_2\downarrow + 2H^+$

$As^{5+} + 4H_2O \leftrightarrow AsO_4^{3-} + 8H^+$

Все соли хрома, алюминия и цинка также, в известной степени, подвергаются гидролизу: водные растворы их хлоридов в той или иной мере являются кислыми, а их карбонаты под действием воды образуют соответствующие гидроксиды или (в случае цинка) переходят в основные соли:

$Al_2(CO_3)_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow$

$2ZnCO_3 + 2H_2O \rightarrow (ZnOH)_2CO_3\downarrow + H_2CO_3$

На каждый из катионов четвертой группы имеются или специфические реакции, или довольно характерные реакции из общеаналитических. Из всех

этих катионов практически наиболее трудными для обнаружения представляются катионы алюминия.

**Применение в медицине и фармации солей катионов 4 аналитической группы**.

**Цинк о**бнаружен во всех органах и тканях человека и высших животных. Наиболее богаты цинком печень, поджелудочная и половые железы, гипофиз и надпочечники.

Физиологическая функция цинка осуществляется благодаря связи его с ферментами. Известно более 40 металлоферментов, катализирующих гидролиз эфиров и белков.

Цинк играет важную роль в процессах регенерации кожи, роста волос и ногтей, секреции сальных желёз. Цинк способствует всасыванию витамина Е и поддержанию нормальной концентрации этого витамина в крови.

Немаловажную роль он играет в переработке организмом алкоголя, поэтому недостаток цинка может повышать предрасположенность к алкоголизму (особенно у детей и подростков).

Цинк входит в состав инсулина, ряда ферментов, участвует в кроветворении. Цинк активирует биосинтез витаминов С и В.

Цинк укрепляет иммунную систему организма и обладает детоксицирующим действием – способствует удалению из организма двуокиси углерода.

Многие соединения цинка используются как вяжущие, антисептические средства для наружного применения.

Радиоактивный изотоп цинка $^{65}Zn$ применяют для лечения злокачественных опухолей.

$ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$ - применяют как антисептическое и вяжущее средство в виде глазных капель при конъюнктивитах, в виде растворов для смазывания и спринцевания при заболеваниях горла, мочеполовых путей.

ZnO - присыпки, мази, пасты при кожных заболеваниях. Оксид цинка входит в состав оттискного материала, применяемого в ортопедической практике, челюстно-лицевой ортопедии, ортодонтии. Он является также составной частью цинк – фосфатных цементов, которые применяются в стоматологии как пломбировочный материал. Он оказывает вяжущее, подсушивающее и дезинфицирующее действие.

Цинк – инсулин – препарат для лечения сахарного диабета.

Стеарат цинка $(C_{17}H_{35}COO)_2Zn$ – используют в качестве присыпки.

Прием минимальных количеств препаратов цинка стимулирует работу желез внутренней секреции и улучшает обменные процессы в организме.

**Алюминий** относится к микроэлементам, играет в организме важную физиологическую роль, - он участвует в образовании фосфатных и белковых комплексов; процессах регенерации костной, соединительной и эпителиальной ткани; оказывает в зависимости от концентрации, тормозящее или активирующее действие на пищеварительные ферменты; способен влиять на функцию околощитовидных желёз. Алюминий в небольших количествах необходим для организма, и особенно для костной ткани, в случае же его избытка этот металл может представлять серьёзную опасность для здоровья. В целом алюминий относят к токсичным (иммунотоксичным) элементам.

В медицине применяются:

Алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – обладают вяжущим, прижигающим и кровоостанавливающим действием. Эта растворимая двойная соль диссоциирует в водном растворе с образованием ионов алюминия, которые образуют с белками достаточно прочные комплексы, выпадающие в виде гелий. Это приводит к гибели клеток микроорганизмов и снижает воспалительную реакцию. Квасцы применяют для полосканий, промываний и примочек при воспалительных заболеваниях слизистых оболочек и кожи. Содержащие квасцы кровоостанавливающие карандаши используют при порезах.

Оксид алюминия $Al_2O_3$ – составная часть зубоврачебных цементов – «цемента для фиксации несъемных протезов», силикатного цемента «силицин», применяемого для пломбирования зубов.

Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ – обладает адсорбирующим и обволакивающим действием. Понижает кислотность желудочного сока, принимают его при острых и хронических гиперацидных гастритах и пищевых отравлениях. Входит в состав комбинированных препаратов «Альмагель», «Фосфалюгель». В желудке гидроксид алюминия образует гель, который нейтрализует избыточные ионы водорода (точнее, ионы гидроксония). Перешедшие в раствор ионы алюминия в кишечнике

связываются с фосфат ионами и образуют малорастворимый фосфат алюминия, который выводится из организма.

Фосфат алюминия обладает противоязвенным, адсорбирующим, обволакивающим действием, снижает кислотность желудочного сока.

Силикат алюминия (белая глина, каолин) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ применяют наружно, как правило, в виде присыпок, мазей и паст при лечении кожных заболеваний; в стоматологии и ортопедической практике.

Ацетат алюминия $Al(CH_3COO)_3$ – как вяжущее средство используют 8 % раствор.

**Хром** входит в состав растительных и животных организмов. Биологическая активность хрома объясняется главным образом способностью ионов хрома образовывать комплексные соединения. Например, ионы хрома $Cr^{3+}$ участвуют в стабилизации структуры нуклеиновых кислот.

Недостаток хрома в организме приводит к возникновению резистентности к инсулину. Одним из последствий этого является резкое повышение концентрации глюкозы в крови – гипергликемия. Риск недостаточности хрома возрастает в старости, во время беременности и при недостаточном питании.

Соединения хрома со степенью окисления +6 (в живых организмах не образуются) являются сильными канцерогенами, способными легко проникать через биологические мембраны и вызывать повреждение клеточных структур.

Соединения хрома ядовиты и в медицине не применяются.

В медицине отдельные изотопы хрома используют в радиоизотопной диагностике. Пиколинат и аспарагинат хрома применяют в качестве БАД к пище, а также как компонент витаминно-минеральных комплексов. Изотоп хрома входит в состав препаратов для определения продолжительности жизни эритроцитов, лейкоцитов и тромбоцитов, объёма плазмы крови и эритроцитов, объёма циркулирующей крови, для диагностике желудочно-кишечных кровотечений, а также при изучении метаболизма в организме.

**Мышьяк –** в организм человека соединения мышьяка поступают с питьевой и минеральной водой, виноградными винами и соками, морепродуктами, медицинскими препаратами, пестицидами и гербицидами.

Мышьяк относится к иммунотоксичным элементам. Известно, что мышьяк взаимодействует с тиоловыми группами белков, цистеином, глутатионом, липоевой кислотой. Мышьяк оказывает влияние на окислительные процессы в митохондриях и принимает участие во многих других важных биохимических процессах.

В настоящее время неорганические соединения мышьяка **(**гидроарсенит натрия $Na_2HAsO_3$, арсенит калия $K_3AsO_3$ и оксид мышьяка (III) $As_2O_3$, арсенат натрия $Na_3AsO_4$**)** в незначительных количествах применяют при малокровии, истощении, неврастении как общеукрепляющее, тонизирующее средство, стимулирующее кроветворение. Органические соединения мышьяка используются как антимикробные и противопротозойные препараты.

Изотопы мышьяка используют в онкологии для уточнения локализации опухоли мозга, степени радикальности проведённой операции.

Изотоп используется в онкогематологии в качестве терапевтического средства при лейкозах, при лечении хронического лимфолейкоза с кожными поражениями, в некоторых случаях множественной миеломы, фунгоидного микоза, при кожных локализациях лимфогранулематоза.

Сульфид мышьяка – $As_2S_3$ – в виде коллоидного раствора используется при лечении поверхностного папилломаттоза мочевого пузыря.

**Олово –** оптимальная интенсивность поступления олова в организм составляет 2-10 мг/ день. Дефицит олова может развиваться при недостаточном поступлении этого элемента (1 мг/день), а порог токсичности равен 20 мг/день. Олово входит в состав желудочного фермента гастрина, оказывает влияние на активность флавиновых ферментов, способно усиливать процессы роста.

**<u>Реакции катиона алюминия ($Al^{3+}$)</u>**

1. **Групповой реагент щелочь - NaOH или KOH (реакция фармакопейная)** с солями алюминия дает белый гелеобразный осадок гидроксида алюминия

$AlCl_3 + 3NaOH \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NaCl$

$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$,

растворимого при последующем прибавлении раствора щёлочи:

$Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$

$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$

Затем постепенно прибавляют раствор хлорида аммония и снова образуется гелеобразный осадок. Хлорид аммония осаждает $Al(OH)_3$ из щелочного раствора, содержащего гидроксокомплекс.

При этом $Al(OH)_3$ в присутствии $NH_4Cl$ не растворяется, т.к. $К_д(Al(OH)_3)$ – величина сравнительно небольшая.

$Na[Al(OH)_4] + NH_4Cl \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + NaCl + NH_3\uparrow + H_2O$

$[Al(OH)_4]^- + NH_4^+ \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + NH_3\uparrow + H_2O$

2. **Реагент – гидроксид аммония – $NH_4OH$ ($NH_3 \bullet H_2O$)** образует с ионом алюминия белый осадок $Al(OH)_3$, который не растворяется в избытке гидроксида аммония.

$AlCl_3 + 3NH_4OH \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$

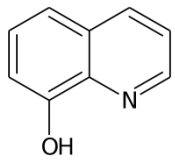
$Al^{3+} + 3NH_4OH \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$

3. **Реагент – сульфид аммония – $(NH_4)_2S$ или сульфид натрия – $Na_2S$** при взаимодействии с солями алюминия, образует белый осадок $A1(OH)_3$ и появляется запах сероводорода $H_2S$.

$3(NH_4)_2S + 2AlCl_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NH_4Cl$

В результате взаимодействия $(NH_4)_2S$ с $AlC1_3$ образуется $AI_2S_3$, который в водном растворе не существует, полностью гидролизуется до $Al(OH)_3$ и $H_2S$.

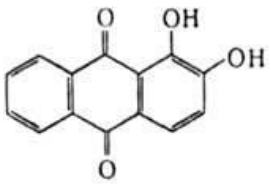
4. **Реагент – 8-оксихинолин – $C_9H_6N(OH)$**




В присутствии ацетатного буферного раствора наблюдается образование кристаллического желто-зеленого осадка, растворимого в минеральных кислотах. Реакция весьма чувствительна, но мало селективна.

$AlCl_3 + 3C_9H_6N(OH) \rightarrow Al(C_9H_6NO)_3\downarrow + 3HCl$

5. **Реагент – ализарин (1,2 - диоксиантрахинон)**




образует с $AI(OH)_3$ ярко- красное соединение, так называемый " алюминиевый лак".

Ионы $Cr^{3+}$ и $Zn^{2+}$ мешают проведению этой реакции.

6. **Получение "тенаровой сини".**

Разбавленный раствор нитрата кобальта (II) образует с солями алюминия при сжигании золу синего цвета вследствие образования алюмината кобальта.

$2Al_2(SO_4)_3 + 2Co(NO_3)_2 \rightarrow 2Co(AlO_2)_2 + 6SO_3 + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$

Полоску фильтровальной бумаги смачивают раствором сульфата алюминия и раствором нитрата кобальта (II), подсушивают. Бумажку сжигают в маленькой фарфоровой чашке.При сжигании образуется зола синего цвета (образуется алюминат кобальта)

**<u>Реакции катиона цинка ($Zn^{2+}$)</u>**

1. **Групповой реагент щелочь** – **NaOH** с солями цинка дает белый студенистый осадок гидроксида цинка,

$ZnCl_2 + 2NaOH \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow + 2NaCl$

$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow$,

растворимый в избытке щелочи:

$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4]$

$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$

***Методика проведения:***

К 2 каплям раствора соли цинка добавляют сначала 1 каплю раствора щелочи, а затем его избыток. Наблюдают выпадение и последующее растворение осадка.

2. **Реагент – гидроксид аммония** – **$NH_4OH$ ($NH_3 \cdot H_2O$)** образует с ионом цинка белый осадок гидроксида цинка:

$ZnCl_2 + 2NH_4OH \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$

$Zn^{2+} + 2NH_4OH \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$

$Zn(OH)_2 + 4NH_4OH = [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O$

3. **Реагенты – калия гексацианоферрат (III)** – **$K_3[Fe(CN)_6]$** образует осадок с катионом цинка коричневато-желтого цвета.

$3ZnCl_2 + 2K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 6KCl$

коричневато-желтый

$3Zn^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$

4. **Реагенты – калия гексацианоферрат (II) (реакция фармакопейная)** –$K_4[Fe(CN)_6]$ осадок с катионом цинка белого цвета.

$ZnCl_2 + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow K_2Zn[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 2KCl$

белый

$3Zn^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{4-} + 2K^+ \rightarrow K_2Zn[Fe(CN)_6]_2\downarrow$

Осадки калия-цинка гексацианоферрата (II) и цинка гексацианоферрата (III) в воде и разбавленных кислотах практически нерастворимы, вследствие чего реакции катионов цинка с растворами калия гексацианоферрата (II) и гексацианоферрата (III) дают возможность открывать ничтожно малые концентрации катионов. Открытию цинка этими реакциями мешают катионы олова, так как соли олова в ацетатной среде и тем более в присутствии калия гексацианоферрата (II) и калия гексацианоферрата (III) легко подвергаются гидролизу.

5. **Реагент – аммония сульфид – $(NH_4)_2S$ или натрия сульфид – $Na_2S$ (реакция фармакопейная)** осаждает их нейтральных растворов ион цинка в виде белого аморфного сульфида цинка ZnS:

$(NH_4)_2S + ZnCl_2 \rightarrow ZnS\downarrow + 2NH_4Cl$

6. **Образование “Зелени Ринмана”.**

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

Проведению этой реакции мешают ионы $Al^{3+}$ и $Cr^{3+}$

***Методика проведения:***

Полоску фильтровальной бумаги смачивают раствором соли цинка и раствором нитрата кобальта (II), подсушивают. Бумажку сжигают в маленькой фарфоровой чашке. При сжигании образуется зола, окрашенная в зеленый цвет цинкатом кобальта (зелень Ринмана).

**<u>Реакции катиона хрома ($Cr^{3+}$)</u>**

1. **Групповой реагент щелочь – NaOH** с солями хрома (III), дает зеленый аморфный осадок гидроксида хрома (III). Гидроксид хрома (III) обладает амфотерными свойствами и при дальнейшем добавлении щелочи осадок полностью растворяется с образованием гексагидроксохромата (III) натрия изумрудно-зеленого раствора:

$CrCl_3 + 3NaOH \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow + 3NaCl$

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

$Cr(OH)_3 + 3NaOH \rightarrow Na_3[Cr(OH)_6]$

$Cr^{3+} + 3OH^- \rightarrow [Cr(OH)_6]^{3-}$

2. **Реагент – гидроксид аммония – $NH_4OH$ ($NH_3 \bullet H_2O$)**, осаждает $Cr(OH)_3$ из щелочного раствора гексагидроксохромата (III) натрия:

$CrCl_3 + 3NH_4OH \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$

$Cr^{3+} + 3NH_4OH \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$

3. **Реагент – пероксид водорода – $H_2O_2$** в присутствии щелочи окисляет ион хрома $Cr^{3+}$ в хромат-ион $CrO_4^{2-}$. Реакция сопровождается характерным внешним признаком – изменение окраски раствора на ярко-желтую, обусловленную присутствием иона $CrO_4^{2-}$.

Хромат ионы $CrO_4^{2-}$ в присутствии серной кислоты превращаются в бихромат ионы $Cr_2O_7^{2-}$, которые взаимодействует в сернокислой среде с пероксидом водорода и окрашивает эфирный слой в синий цвет.

***Методика проведения:***

***а) получение хромат-иона.*** В пробирку помещают 2 капли раствора соли хрома (III) и добавляют несколько капель щелочи (образующийся осадок гидроксида хрома должен раствориться). Прибавляют 3 капли раствора

пероксида водорода и слегка подогревают на водяной бане. Наблюдают переход окраски из зеленой в желтую.

$2Na_3[Cr(OH)_6] + 3H_2O_2 \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 8H_2O + 2NaOH$

$2[Cr(OH)_6]^{3-} + 3H_2O_2 \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 8H_2O + 2OH^-$

***б) получение надхромовой кислоты.*** В пробирку помещают 3 капли разбавленной серной кислоты, 2 капли раствора пероксида водорода и 1 мл эфира; смесь встряхивают. Затем прибавляют 2-3 капли полученного раствора хромата (желтого цвета) и снова встряхивают. Наблюдают синюю окраску эфирного слоя.

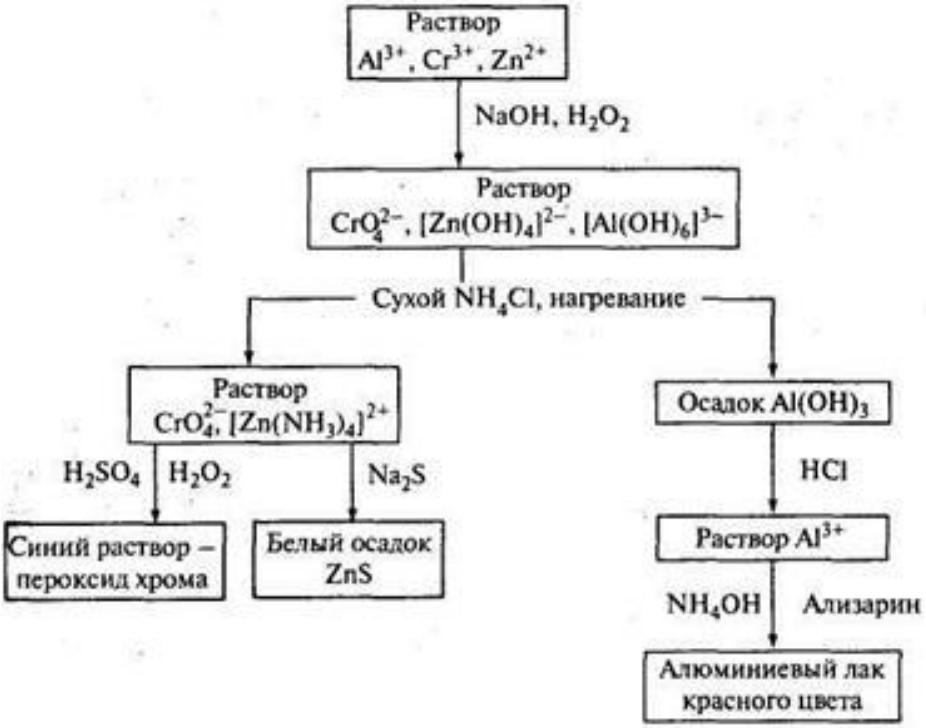
$2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + Na_2Cr_2O_7$

$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + Cr_2O_7^{2-}$

$Na_2Cr_2O_7 + 4H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2H_2CrO_6 + 3H_2O + Na_2SO_4$

$Cr_2O_7^{2-} + 4H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2H_2CrO_6 + 3H_2O$

**4. Реагент – аммония сульфид – $(NH_4)_2S$ или натрия сульфид – $Na_2S$** выделяет из растворов солей хрома (III) серо-зеленый осадок гидроксида хрома.

$3(NH_4)_2S + 2CrCl_3 + 6H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3\downarrow + 3H_2S + 6NH_4Cl$

**<u>Схема анализа смеси катионов четвертой аналитической группы</u>**