

## Тема: Четверта група катіонів

### Теоретична частина

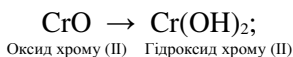
#### Загальна характеристика групи

До четвертої аналітичної групи належать катіони  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$

Груповим реактивом є розчин натрій гідроксиду  $NaOH$ , який осаджує перелічені катіони у вигляді гідроксидів, що мають амфотерні властивості, тобто розчиняється в кислотах і в надлишку реактиву.

Катіони Цинку і Хрому (III) належать до родини d-елементів, інші p-елементами. Цинк і Алюміній у сполуках характеризується сталою валентністю і, відповідно, ступенем окислення. Хром належить до перехідних металів, отже, він виявляє різні ступені окислення: +2, +3, +6. У зв'язку з цим катіони  $Zn^{2+}$  і  $Al^{3+}$  легше вступають у реакції комплексоутворення, а йони Хрому – в окисно-відновні реакції, причому йони з нижчим ступенем окислення є відновниками, а з вищим – окисниками.

Оксидам з нижчим ступенем окислення відповідають основи, з вищим – кислоти, а з проміжними – і основи, і кислоти. Наприклад, кислотно-основні властивості сполук Хрому залежно від його валентності змінюються так:





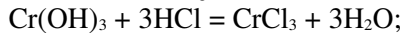
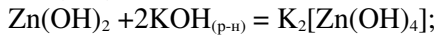
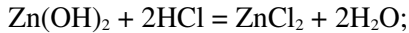
Оксид хрому (III)    Гідроксид хрому (III)    Хромітна кислота



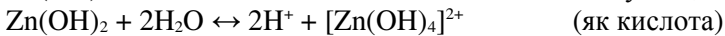
Оксид хрому (VI)    Хроматна кислота    Дихроматна кислота

Катіони четвертої аналітичної групи взаємодії з лугами утворюють гідроксиди, які відносять до слабких основ. Вони не розчиняються у воді, але розчиняються в кислотах. Виявляючи типові амфотерні властивості, гідроксиди цих катіонів розчиняються не лише в кислотах. Виявляючи типові амфотерні властивості, гідроксиди цих катіонів розчиняються не лише в кислотах, а й лугах.

Наприклад:



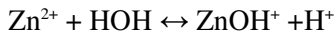
У водних розчинах амфотерні електроліти (амфоліти) дисоціюють на йони Гідрогену  $\text{H}^+$  (точніше, йони  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) та гідроксид-іони  $\text{OH}^-$  за рівнянням:



Середні солі катіонів третьої групи – хлориди, сульфати й ацетати – добре розчинні у воді, а сульфіди, карбонати й фосфати не розчинні у воді, але добре розчинні в кислотах.

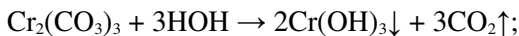
Оскільки розчинні у воді солі утворені катіонами слабких основ типу  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , то практично всі вони тією чи іншою мірою гідролізують

Наприклад:



У результаті реакцій гідролізу утворюються основні солі, а реакція середовища стає кислотною ( $\text{pH} < 7$ ).

Солі, що містять катіон слабкої основи й аніон слабкої кислоти, наприклад карбонати, сульфіди алюмінію і хрому (III), у водних розчинах не існують оскільки вони гідролізують повністю, наприклад:



Алюміній – один із найпоширеніших металів земної кори (8% мас.). Він належить до хімічно активних елементів, його сполуки

виявляють амфотерні властивості. Зв'язки у сполуках мають змішаний йонно-ковалентний характер, ступінь окиснення є величиною сталою і дорівнює +3.

У водних розчинах гідратовані катіони Алюмінію  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  і Цинку  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  безбарвні, а Хрому (III)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  - забарвлені у зелений колір, що використовують у якісному аналізі.

## IV група катіонів

### Практична частина

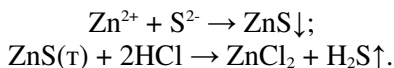
**Прилади та реактиви:** пробірки, лійки, фільтри, електроплитки, водяні бані, залізні ошурки, ізоаміловий спирт, діетиловий ефір, цинк (гранули), вата.

**Розчини:** цинку хлорид (0,5н), натрію ацетат (0,5н), сірководнева вода або амонію сульфід, калію гексаціаноферат (II), оцтова кислота (2н), амонію тетрароданометркурат (II), сірчаної кислоти (2н), кобальту хлорид (0,5н), олова (III) хлорид (0,5н), гідроксиду калію або натрію (2н), вісмуту нітрат (0,5н), ртуті (II) хлорид (0,2н), олова (IV) хлорид (0,5н), хлороводневої кислоти (конц., 10%, 2н), солі алюмінію (хлорид, нітрат або сульфат) (0,5н), амонію гідроксид (конц., 2н), алюмінію (0,1%), амонію карбонат (2н), солі хрому (хлорид або нітрат) (0,5н), калію перманганат (0,1н), пероксиду водню (3%), натрію метаарсеніт (0,5н) або натрію моногідроарсеніт (0,5н), свинцю ацетат (0,5н), срібла нітрат (0,1н), амонію хлорид (0,5н), магнію хлорид (0,5н), натрію карбонат (квасці), хлороформний розчин дифенілтіокарбазону (дитизону), кобальт (II) нітрат, спиртовий розчин алізарину.

### Якісні реакції катіонів $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{As}^{3+}$ , $\text{As}^{5+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$

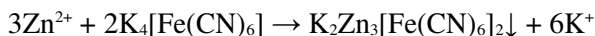
#### Реакції катіонів $\text{Zn}^{2+}$

1. **Реакція із сульфідом натрію або амонію.** Натрій сульфід (або амоній сульфід) осаджує з розчинів солей Цинку білий осад  $\text{ZnS}$ , який розчиняється в хлоридній, але не розчиняється в ацетатній кислоті:



*Виконання.* До 4 - 5 крапель розчину солі Цинку добавляють таку ж саму кількість розчину сульфиду натрію або амонію. Спостерігають утворення осаду, який розділяють на дві частини. До однієї добавляють хлоридну, а до другої – ацетатну кислоту і роблять висновок про розчинність ZnS у кислотах.

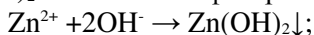
2. **Реакція з жовтою кров'яною сіллю.** Калій гексаціаноферат  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (жовта кров'яна сіль) за наявності солей Цинку утворює білий осад калій-цинк гексаціаноферату (II):



Ця реакція специфічна, дає змогу відрізнити йони  $\text{Zn}^{2+}$  від  $\text{Al}^{3+}$  причому йони  $\text{Cr}^{3+}$  не впливають на перебіг реакції.

*Виконання.* До 4-5 крапель розчину солі Цинку добавляють таку ж кількість реактиву, перемішують і суміш нагрівають до кипіння. Спостерігають утворення осаду, не розчинного в розбавленій хлоридній або оцтовій кислоті. Проведенню вказаних реакцій заважають катіони  $\text{Sn}^{2+}$ , солі яких в присутності оцтової кислоти легко піддаються гідролізу.

3. **Реакція з груповим реактивом NaOH.** Гідроксиди лужних металів осаджують з розчинів солей Цинку білий осад цинк гідроксиду, який добре розчиняється в надлишку реактиву, оскільки  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  є типовою амфотерною основою:



*Виконання.* До 4-5 крапель розчину солі Цинку добавляють краплями розчин лугу до утворення осаду. Одержаний осад розділяють на дві частини і досліджують його розчинність у надлишку реактиву та в хлоридній кислоті.

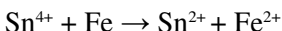
4. **Реакція з дитизоном.** Дифенілтіокарбазон (дитизон) утворює з йонами  $\text{Zn}^{2+}$  у розчині хлороформу забарвлену внутрішньо комплексну сіль – дитизонат цинку.



В пробірку вносять 4 краплі розчину, який містить катіон  $\text{Sn}^{2+}$ , додавають 2 н розчин гідроксиду калію (натрію) до розчинення утвореного осаду, додають 1-2 краплі розчину нітрату вісмуту або хлориду ртуті.

## 2. Реактив металічне залізо.

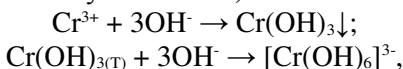
Металічне залізо відновлює  $\text{Sn}^{4+}$  до  $\text{Sn}^{2+}$  в присутності хлороводневої кислоти:



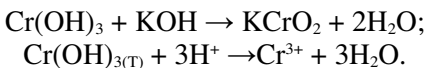
*В и к о н а н н я.* В пробірку поміщають 4-5 крапель розчину хлориду олова (IV), додають 2 краплі концентрованої  $\text{HCl}$  та декілька залізних стружок, нагрівають на водяній бані. До одержаного розчину додають 7-8 крапель розчину луку, відділяють осад. До 2-3 крапель розчину, після відділення осаду, додають 1-2 краплі розчину нітрату вісмуту або хлориду ртуті.

## Реакція катіонів Хрому $\text{Cr}^{3+}$

1. **Реакція з груповим реактивом.** Їдкі луги  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  осаджують йони  $\text{Cr}^{3+}$  у вигляді гідроксиду сіро-зеленого кольору, який має амфотерні властивості (розчиняється в надлишку реактиву і кислотах):

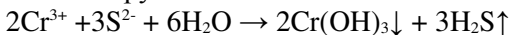


Або при сплавлянні



*В и к о н а н н я.* До 4-5 крапель розчину солі Хрому (III) повільно додають розчин луку до утворення осаду. Одержаний осад розділяють на дві частини і досліджують його розчинність у надлишку реактиву та хлоридній кислоті.

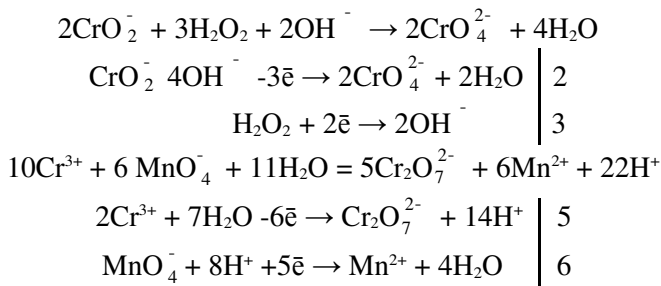
2. **Реакція з амоній сульфідом.** Амоній сульфід  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  під час взаємодії з солями Хрому (III) осаджує хром (III) гідроксид  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  сіро-зеленого кольору:



*В и к о н а н н я.* До 4-5 крапель розчину солі Хрому (III) додають 5-6 крапель розчину амоній сульфіді і легко нагрівають. Спостерігають утворення осаду  $\text{Cr}(\text{OH})_3$

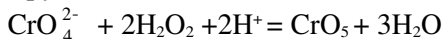
**3. Реакція з сильними окисниками.** Сильні окисники ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Cl}_2$ ) в лужному середовищі окислюють йони  $\text{Cr}^{3+}$  до хроматів  $\text{CrO}_4^{2-}$  жовтого кольору, а в кислому середовищі – до дихроматів  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  оранжевого кольору.

Окисно-відновні реакції описують такими йонними рівняннями:



*В и к о н а н н я* реакції з гідроген пероксидом  $\text{H}_2\text{O}_2$ . У пробірку вносять 2-3 краплі розчину солі Хрому(III) і добавляють 4-5 крапель луку (до розчинення  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ). Добавляють 3 краплі розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$  і трохи нагрівають. Спостерігають перехід забарвлення із зеленого у жовтий.

Якщо одержаний розчин підкислити сульфатною кислотою, то гідроген пероксид окислює хромат-іони до пер оксидної сполуки  $\text{CrO}_5$  синього кольору.



При додаванні до цього розчину ефіру і перемішуванні суміші ефірний шар забарвлюється в синій колір.

*В и к о н а н н я* реакції з калій перманганатом  $\text{KMnO}_4$ . У фарфорову чашку вносять 5-6 крапель розчину солі Хрому (III), кілька крапель 1 М розчину сульфатної кислоти і 1 мл розчину  $\text{KMnO}_4$ . Суміш кип'яють до переходу малинового забарвлення в оранжеве. Після охолодження до суміші додають 2-3 краплі  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,5 мл ефіру і перемішують. Спостерігають забарвлення ефірного шару в синій колір, що пояснюється утворенням хром пероксиду  $\text{CrO}_5$  за таким рівнянням:



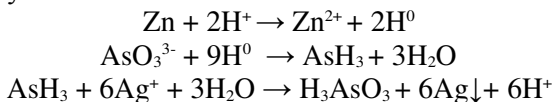
Реакція утворення  $\text{CrO}_5$  є специфічною і дуже чутливою (2,5 мкг).

## Реакції катіонів $\text{As}^{3+}$ , $\text{As}^{5+}$

Миш'як в досліджуваних розчинах знаходиться переважно у вигляді аніонів  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  і тільки в сильно кислому середовищі переходить в катіонну форму :  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ .

### 1. Реактив - водень в момент виділення

Водень в момент виділення відновлює  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$  до  $\text{AsH}_3$ . В добре вимиту пробірку поміщають один кусочок гранульованого цинку, кілька капель 10 % хлороводневої кислоти і 3-4 краплі розчину  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  (або  $\text{Na}_2\text{HASO}_4$  ). У верхню частину пробірки поміщають ватний тампон, змочений розчином ацетату свинцю ( для поглинання можливих домішок сірководню). Отвір накривають кусочком фільтрувального паперу, змоченого розчином нітрату срібла або хлориду ртуті. Утворюється темна пляма металічного срібла або ртуті:



### 2. Реактив магнезіальна суміш ( $\text{MgCl}_2$ , $\text{NH}_4\text{OH}$ , $\text{NH}_4\text{Cl}$ )

З магнезіальною сумішшю іони  $\text{AsO}_4^{3-}$  утворюють білий дрібнокристалічний осад  $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$ . Цій реакції заважає присутність інших катіонів цієї групи, так як всі вони утворюють з  $\text{NH}_4\text{OH}$  осаді гідроксидів. Тому до порції досліджуваного розчину спочатку додають розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$  до лужного середовища, осад який випав відфільтровують, а потім додають до фільтрату розчин  $\text{NH}_4\text{Cl}$  і повільно, по каплях розчин  $\text{MgCl}_2$  :



Цей осад розчинний в мінеральних кислотах.

### 3. Реактив $\text{AgNO}_3$ .

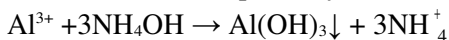
В нейтральному середовищі іони  $\text{AsO}_4^{3-}$  утворюють з іонами  $\text{Ag}^+$  осад шоколадного кольору  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ , а іони  $\text{AsO}_3^{3-}$  - жовтий осад  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$ . Ці осаді розчинні в розведеній азотній кислоті та гідроксиді амонію.

Напишіть рівняння реакцій.

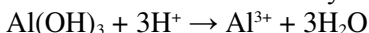


## Реакція катіонів Алюмінію $Al^{3+}$

1. **Реакція з розчином амоніаку.** Водний розчин амоній гідроксиду осаджує з розчинів солей Алюмінію білий аморфний осад алюміній гідроксиду:

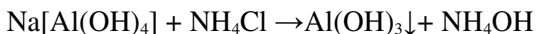


Алюміній гідроксид ( $Al(OH)_3$ ) має амфотерні властивості, отже одержаний осад легко розчиняється в кислотах і лугах:



*В и к о н а н н я.* До 3-4 крапель розчину солі Алюмінію додають 5-6 крапель розчину амоній гідроксиду. Одержаний осад розділяють на дві частини; до однієї частини додають хлоридну кислоту, до другої – розчин луку. Спостерігають розчинення осаду в обох пробірках.

До одержаного розчину з NaOH додають декілька кристалів  $NH_4Cl$  і кип'ячать до зникнення запаху аміаку. Утворюється білий осад  $Al(OH)_3$ :



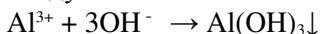
Цій реакції заважають катіони  $Cr^{3+}$ , так як хроміти гідролізують легше, ніж алюмінати.

2. **Реактив алюмініон (амонійна сіль аурінтрикарбонової кислоти).**

Алюмініон утворює з катіоном  $Al^{3+}$  червоний осад комплексної солі.

*В и к о н а н н я.* До 4 - 5 крапель досліджуваного розчину додають 2 - 3 краплі розчину оцтової кислоти і 4 - 5 крапель розчину алюмініону (0,1 %). Суміш нагрівають на водяній бані, додають  $NH_4OH$  до лужної реакції, а потім 3-4 краплі 2 н розчину  $(NH_4)_2CO_3$ . Випадання червоного аморфного осаду або червоне забарвлення є ознакою наявності катіону  $Al^{3+}$ .

3. **Реакція з груповим реактивом.** Їдкі луки KOH і NaOH осаджують з розчинів солей алюмінію аморфний осад алюміній гідроксиду:



Одержаний осад розчиняється в кислотах і лугах.

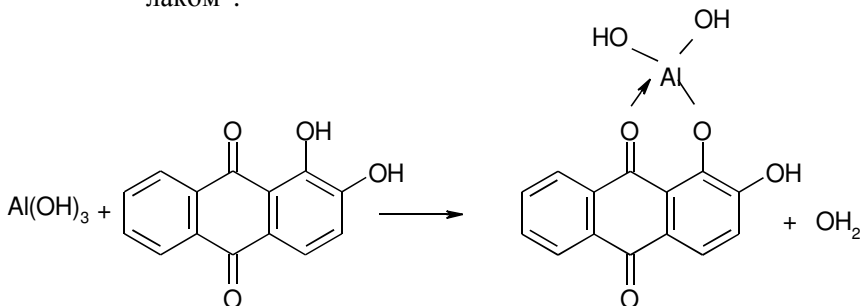
*Виконання.* До 3 - 4 крапель розчину солі Алюмінію повільно додають розчин лугу до утворення осаду. Досліджують його розчинність у кислотах та лугах.

4. **Реакція з кобальт (II) нітратом.** Кобальт нітрат при прожарюванні з солями алюмінію утворює кобальт алюмінат синього кольору, який називають “тенаровою синькою”:



*Виконання.* У фарфорову чашку вносять 3 - 4 краплі розчину солі алюмінію, додають таку саму кількість розчину кобальт нітрату. Суміш випарюють і прожарюють до виділення газів. Спостерігають утворення кобальт алюмінату синього кольору.

5. **Реакція з алізарином.** Органічний реактив – 1,2-діоксіантрахінон (алізарин) – утворює з алюміній гідроксидом внутрішньокмлексну сполуку яскраво-червоного забарвлення, яку називають “алюмінієвим лаком”.



Чутливість цієї реакції – 0,5 мкг, її виконують краплиним методом.

*Виконання.* Кілька крапель розчину солі алюмінію наносять на смужку фільтрувального паперу, яку впродовж 2 - 3 хв тримають над концентрованим розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$  (для утворення  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Потім додають кілька крапель спиртового розчину алізарину і знову тримають смужку над парами амоніаку. Поява червоного забарвлення на фіолетовому фоні є ознакою наявності в досліджуваному розчині йонів  $\text{Al}^{3+}$ . Дана реакція чутлива, але її протіканню заважають  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ .

## Систематичний хід аналізу катіонів IV групи

Із початкового розчину частковими реакціями перевіряють наявність іонів:

- а) миш'яку - реакцією відновлення;
  - б) олова – реакцією з нітратом вісмуту ( попередньо відновивши  $\text{Sn}^{4+}$  до  $\text{Sn}^{2+}$  );
  - в) хрому – по темно-зеленому забарвленню розчину і по утворенню надхромових кислот;
  - г) алюмінію – алізарином.
- Остаточні висновки роблять проводячи систематичний хід аналізу.

### Відділення катіонів $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ .

До 2 - 3 мл досліджуваного розчину додають стільки ж розчину аміаку, кілька крапель перекису водню і нагрівають на водяній бані 6 - 7 хвилин. В осад випадають гідроксиди  $\text{Al}(\text{OH})_3$  і  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , осад відфільтровують, розчиняють в 1 - 2 мл розбавленої хлороводневої кислоти і, розділивши на дві частини, відкривають катіони алюмінію та олова.

Алюміній відкривають реакцією з алюміноном.

Катіон  $\text{Sn}^{4+}$  відкривають будь-якою реакцією, попередньо відновивши його до  $\text{Sn}^{2+}$  нагріванням з залізними стружками.

В розчині після відділення осаду  $\text{Al}(\text{OH})_3$  і  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  присутні іони  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Цей розчин нейтралізують оцтовою кислотою до нейтрального середовища (по лакмусу) і додають  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (насичений розчин або кристалічний). При цьому випадає осад основної солі цинку  $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ , осад фільтрують, розчиняють в 2 н хлороводневій кислоті і відкривають цинк однією із характерних реакцій.

### Відкриття хрому і миш'яку.

Після видалення осаду основної солі цинку в фільтраті залишаються іони  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Хром відкривають, переводячи іони  $\text{CrO}_4^{2-}$ , в надхромові кислоти. Миш'як визначають, відновленням іонів  $\text{AsO}_4^{3-}$  до  $\text{AsH}_3$ .

### Контрольні запитання та завдання:

1. Чому IV групу катіонів називають групою амфотерних гідроксидів ? В чому полягає властивість амфотерності? Напишіть рівняння реакцій.
2. Солі яких катіонів IV групи підлягають гідролізу : а) в більшій мірі; б) в меншій мірі?
3. Чому олово і миш'як у вигляді катіонів існують тільки у сильно кислому середовищі?
4. В якому середовищі буде протікати окислення катіону  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{Cr}^{6+}$  при взаємодії його: а) з перекисом водню; б) з перманганатом калію? Напишіть рівняння реакцій.
5. Чому при дії розчину гідроксиду амонію на суміш катіонів IV групи всі катіони утворюють осаді гідроксидів, а катіон цинку залишається в розчині?
6. Вкажіть склад осаду, який утворюється при дії насиченого розчину карбонату натрію на розчин, який містить хлориди цинку та алюмінію? Напишіть рівняння реакцій.
7. Чому при дії розчину аміаку і перекису водню на суміш катіонів IV групи в осад випадають тільки гідроксиди алюмінію та олова ?
8. Складіть рівняння реакцій розчинення гідроксидів цинку і хрому в нітратній кислоті та надлишку лугу.
9. Напишіть рівняння електролітичної дисоціації гідроксидів цинку й алюмінію.
10. Які окисно-відновні реакції використовують для виявлення катіонів Хрому? Напишіть їх у йонному вигляді.
11. До якого типу комплексних сполук відносять "алізариновий лак", і яка будова цього комплексу?
12. Як змінюються кислотно-основні властивості оксидів хрому та їх гідратних сполук залежно від валентності Хрому?
13. Який органічний реактив використовують для виявлення йонів  $\text{Zn}^{2+}$  ? Яка чутливість цієї реакції?
14. До якого типу хімічних реакцій належить якісна реакція на йон  $\text{Zn}^{2+}$  з жовтою кров'яною сіллю? Як називають утворену комплексну сполуку за систематичною номенклатурою?
15. Як відокремити катіони Алюмінію від катіонів Цинку і Хрому?