**ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ № 3**

***Тема:*** Якісні реакції катіонів ІV аналітичної групи: Al3+, Cr3+, Zn2+, As3+, As5+, Sn2+ та Sn4+. Аналіз суміші катіонів ІV аналітичної групи.

***Мета:*** Вивчити якісні реакції катіонів ІV аналітичної групи, експериментально дослідити умови виконання аналітичних реакцій, властивості отриманих сполук та провести аналіз суміші катіонів ІV аналітичної групи.

***Контрольні запитання***

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?

1. Чому станум і арсен у вигляді катіонів існують тільки у сильно кислому середовищі?
2. У якому середовищі буде протікати окиснення катіону Cr3+ до Cr6+ при взаємодії його: а) з перекисом водню; б) з калій перманганатом? Напишіть рівняння реакцій.
3. Чому при дії розчину аміаку на суміш катіонів IV групи всі катіони утворюють осади гідроксидів, а катіон цинку залишається в розчині?
4. Укажіть склад осаду, який утворюється при дії насиченого розчину натрію карбонату на розчин, який містить цинк та алюміній хлориди? Напишіть рівняння реакцій.
5. Чому при дії розчину аміаку і перекису водню на суміш катіонів IV групи в осад випадають тільки алюміній та станум гідроксиди?

**ХАРАКТЕРИСТИКА ІV АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ КАТІОНІВ**

До ІV групи катіонів відносяться іони Al3+, Cr3+, Zn2+,As3+, As5+, Sn2+ та Sn4+. Добре розчиняються у воді сульфати, нітрати, хлориди, броміди і йодиди алюмінію, цинку і хрому (III). Іони Al3+ і Zn2+ безбарвні, сполуки хрому (III) пофарбовані в зелений чи фіолетовий колір. Гідроксиди катіонів ІV групи важкорозчинні і є слабкими електролітами. Крім того, вони володіють амфотерними властивостями. Ця властивість гідроксидів використовується в систематичному ході аналізу. Груповим реактивом є NaOH в надлишку. Гідроксиди алюмінію, хрому (III) і цинку розчиняються в надлишку лугу і при дії групового реактиву переходять у розчин у вигляді сполук Na[Al(OH)4], Na2[Zn(OH)4], Na3[Cr(OH)6]. Так як гідроксиди катіонів ІV аналітичної групи є дуже слабкими основами, солі цих катіонів у водних розчинах гідролізовані. Солі дуже слабких кислот, наприклад сульфіди, карбонати алюмінію і хрому(III), піддаються необоротному гідролізу і не можуть існувати у водному розчині. Іони Al3+, Cr3+, Zn2+ мають здатність до комплексоутворення. Для сполук хрому(III) характерна схильність до окисно-відновних реакцій, що використовується при аналізі. Однією з найбільш характерних реакцій відкриття катіона Cr 3+ є окиснення його до жовтого іона CrO42-.

Сполуки катіонів ІV групи входять до складу багатьох лікарських препаратів. Алюміній гідроксид Al(ОН)3 володіє адсорбуючими властивостями і тому застосовується як зовнішній засіб у присипках, а всередину – при отруєннях. Його також застосовують при захворюваннях шлунково-кишкового тракту. Галун KAl(SO4)2 застосовують як кровоспинний засіб і для припікань. Цинк сульфат ZnSO4 застосовують у вигляді очних крапель, а цинк оксид ZnO входить до складу багатьох мазей для лікування шкірних захворювань.

**Характерні реакції катіонів Zn2+**

1. Реактив Na2S або (NH4)2S.

Катіони Zn2+ можна відкривати реакцією з Na2S або (NH4)2S в присутності CH3COONa, який зв’язує кислоту, яка утворюється (при рН=2 ця реакція є специфічною).

Наливають в пробірку 3-4 краплі розчину цинк хлориду, добавляють 2-3 краплі розчину натрій ацетату і 5-7 крапель натрій сульфіду або амоній сульфіду. Напишіть рівняння реакції.

2. Реактив K4[Fe(CN)6] – калій гексаціаноферат (II).

З калій гексаціанофератом (II) катіони Zn2+ утворюєбілий осад K2Zn3[Fe(CN)6]2, не розчинний в оцтовій кислоті. Напишіть рівняння реакції.

Проведенню вказаних реакцій заважають катіони Sn2+, солі яких в присутності оцтової кислоти легко піддаються гідролізу.

3. Реактив (NH4)2[Hg(CNS)4] – амоній тетрароданомеркурат.

Менш чутливою, ніж реакції вказані вище, але більш характерною є реакція з амонію тетрароданомеркуратом.

До 1 мл досліджуваного розчину додають кілька крапель 2н сульфатної кислоти, потім рівний об’єм 0,02 % розчину CoCl2 і декілька крапель амоній тетрароданомеркурату (NH4)2[Hg(CNS)4]. При наявності в розчині катіонів Zn2+ випадають голубі кристали Co[Hg(CNS)] · Zn[Hg(CNS)4].

Zn 2++ Co2+ + 2[Hg(CNS)4]2- = Co[Hg(CNS)4] ·Zn[Hg(CNS)4]

Ні один із катіонів цієї групи не заважає даній реакції. Із катіонів інших груп заважають катіони Co2+, Cu2+, Ag+, Pb2+, Mn2+, якщо їхня концентрація значно перевищує концентрацію катіонів Zn2+.

**Характерні реакції катіонів Sn2+ та Sn4+**

Катіони стануму відкривають, використовуючи відновні властивості катіонів двовалентного стануму Sn2+.

1. Реактив солі бісмуту або гідраргіруму.

Якщо до лужного розчину солей, які містять катіони Sn2+, прилити розчин бісмут нітрату або гідраргірум хлориду, з’являється чорний бархатний осад металічного бісмуту або сірий осад гідраргіруму:

SnCl2 + 4KOH → K2[Sn(OH)4] + 2KCl

2Bi(NO3)3 + 3K2[Sn(OH)4] + 6KOH → 2Bi↓+ 3K2[Sn(OH)6] + 6KNO3

HgCl2  + K2[Sn(OH)4] + 2KOH → Hg↓ + K2[Sn(OH)6] + 2KCl

У пробірку вносять 4 краплі розчину, який містить катіон Sn2+, добавляють 2н розчин калій (натрій) гідроксиду до розчинення утвореного осаду, додають 1-2 краплі розчину бісмут нітрату або гідраргірум хлориду.

2. Реактив металічне залізо.

Металічне залізо відновлює Sn4+ до Sn2+  в присутності хлоридної кислоти:

Sn4+ + Fe → Sn2+ + Fe2+

У пробірку поміщають 4-5 крапель розчину станум хлориду (IV), додають 2 краплі концентрованої HCl та декілька залізних стружок, нагрівають на водяній бані. До одержаного розчину додають 7-8 крапель розчину лугу, відділяють осад. До 2-3 крапель розчину, після відділення осаду, додають 1-2 краплі розчину бісмут нітрату або гідраргірум хлориду.

**Характерні реакції катіонів Al3+**

1. Реактив солі амонію.

Для відкриття катіонів Al3+ використовують загально аналітичну реакцію гідролізу алюмінатів в присутності солей амонію.

У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину солі алюмінію і додають краплями розчин аміаку до утворення білого осаду. Осад розчиняють в концентрованому розчині NaOH. Напишіть рівняння реакції утворення Al(OH)3 та його розчинення.

До одержаного розчину додають декілька кристалів NH4Cl і кип’ятять до зникнення запаху аміаку. Утворюється білий осад Al(OH)3:

Na[Al(OH)4] + NH4Cl →Al(OH)3↓+ NH3 + NaCl + Н2О

Цій реакції заважають катіони Cr3+, так як хроміти гідролізують легше, ніж алюмінати.

1. Реактив алюмінон (амонійна сіль аурінтрикарбонової кислоти).

Алюмінон утворює з катіоном Al3+ червоний осад комплексної солі.

До 4-5 крапель досліджуваного розчину додають 2-3 краплі розчину оцтової кислоти і 4-5 крапель розчину алюмінону (0,1%). Суміш нагрівають на водяній бані, додають NH3 до лужної реакції а потім 3-4 краплі 2н розчину (NH4)2СО3. Випадання червоного аморфного осаду або червоне забарвлення є ознакою наявності катіону Al3+.

1. Реактив алізарин (1,2-диоксиантрахіон).

Дана реакція чутлива, але її протіканню заважають катіони Cr3+, Zn2+. В пробірку поміщають 3 краплі солі алюмінію, додають розчин аміаку до слабко лужного середовища (утворення Al(OH)3), нагрівають і додають 4-5 крапель розчину алізарину.

Виконання крапельним методом: на клаптик фільтрувального паперу наносять 1 краплю солі алюмінію, потім папір тримають 1-2 хвилини над концентрованим розчином аміаку. Утворену пляму змочують розчином алізарину. Утворення яскраво-червоного забарвлення - «алюмінієвого лаку» є свідком наявності у розчині іону Al3+.

**Характерні реакції катіонів Cr3+**

1. Реактив – окисники H2O2, KMnO4, (NH4)2S2O8.

Найбільш характерною та специфічною для катіонів Cr3+ є реакція окиснення їх до хромато- або дихромат-іонів і дальше до надхромових кислот (H2CrO6, H2Cr2O12  і т.д.), які забарвлені в інтенсивний синій колір.

До 4-5 крапель розчину солі хрому (III) додають 3-4 краплі розчину H2SO4, 10 крапель розчину KMnO4 і нагрівають декілька хвилин на водяній бані. Малиновий колір розчину переходить в оранжевий. Після цього розчин охолоджують, додають декілька крапель суміші ізоамілового спирту та кілька крапель перекису водню. Після легкого струшування верхній шар забарвлюється в синій колір, при наявності в розчині катіонів Cr3+:

2Cr3+ + 5Н2О + 2MnO4- → Cr2O72- + Н2MnO3↓ + 6Н+

Cr2O72- + 2Н+ + 4Н2О2 → 2Н2CrO6  + 3Н2О

1. Реактив H2O2 (в лужному середовищі)

У пробірку з 3-4 краплями розчину солі хрому (III) додають 3-5 крапель розчину NaOH і 2-3 краплі 3% розчину H2O2. Суміш нагрівають і спостерігають утворення CrO42- жовтого кольору:

2CrCl3 +10NaOH + 3H2O2 → 2Na2CrO4 + 8Н2O + 6NaCl

Після цього розчин охолоджують і додають 2н розчин H2SO4 до переходу жовтого забарвлення в оранжеве. При додаванні перекису водню та суміші ізоамілового спирту з ефіром з’являється синє забарвлення органічного шару.

**Характерні реакції катіонів As3+, As5+**

Арсен в досліджуваних розчинах знаходиться переважно у вигляді аніонів AsO33-, AsO43- і тільки в сильно кислому середовищі переходить в катіонну форму: As3+,As5+.

1. Реактив – водень в момент виділення.

Водень в момент виділення відновлює As3+,As5+ до AsH3. В добре вимиту пробірку поміщають один шматочок гранульованого цинку, кілька крапель 10% хлоридної кислоти і 3-4 краплі розчину Na3AsO3 (або Na2HАsO4). У верхню частину пробірки поміщають ватний тампон, змочений розчином плюмбум ацетату (для поглинання можливих домішок сірководню). Отвір накривають шматочком фільтрувального паперу, змоченого розчином аргентум нітрату або гідраргірум хлориду. Утворюється темна пляма металічного аргентуму або гідраргіруму:

Zn + 2H+ → Zn2+ + 2H0

AsO33- + 9H0 → AsH3+ 3H2O

AsH3 + 6Ag+ + 3H2O → H3AsO3+ 6Ag↓+ 6H+

1. Реактив магнезіальна суміш (MgCl2, NH3, NH4Cl)

З магнезіальною сумішшю іони AsO43- утворюють білий дрібнокристалічний осад NH4MgAsO4. Цій реакції заважає присутність інших катіонів цієї групи, так як всі вони утворюють з NH3 осади гідроксидів. Тому до порції досліджуваного розчину спочатку додають розчин NH3 до лужного середовища, осад який випав відфільтровують, а потім додають до фільтрату розчин NH4Cl і повільно, по краплях розчин MgCl2 :

HAsO42- + Mg 2+ + NH3 → MgNH4AsO4↓

Цей осад розчинний в мінеральних кислотах.

3. Реактив AgNO3.

В нейтральному середовищі іони AsO43- утворюють з іонами Ag+ осад шоколадного кольору Ag3AsO4 , а іони AsO33- - жовтий осадAg3AsO3. Ці осади розчинні в розведеній нітратній кислоті та амонію гідроксиді.

Напишіть рівняння реакцій.

**Систематичний хід аналізу катіонів IV групи**

Із початкового розчину частковими реакціями перевіряють наявність іонів:

а) арсену – реакцією відновлення;

б) стануму – реакцією з бісмут нітратом (попередньо відновивши Sn4+ до Sn2+);

в) хрому – по темно-зеленому забарвленню розчину і по утворенню надхромових кислот;

г) алюмінію – алізарином.

Остаточні висновки роблять після проведення систематичного ходу аналізу.

1. Відділення катіонів Al3+, Sn4+.

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 Al(OH)3 і Sn(OH)4, осад відфільтровують, розчиняють в 1-2 мл розбавленої хлоридної кислоти і, розділивши на дві частини, відкривають катіони алюмінію та стануму.

Алюміній відкривають реакцією з алюміноном.

Катіон Sn4+ відкривають будь-якою реакцією, попередньо відновивши його до Sn2+ нагріванням з залізними стружками.

У розчині після відділення осаду Al(OH)3 і Sn(OH)4 присутні іони CrO42-, AsO43-, [Zn(NH3)4]2+. Цей розчин нейтралізують оцтовою кислотою до нейтрального середовища (за лакмусом) і додають Na2CO3 (насичений розчин або кристалічний). При цьому випадає осад основної солі цинку (ZnOH)2CO3, осад фільтрують, розчиняють в 2н хлоридній кислоті і відкривають цинк однією із характерних реакцій.

1. Відкриття хрому і арсену.

Після видалення осаду основної солі цинку в фільтраті залишаються іони CrO42-, AsO43-. Хром відкривають, переводячи іони CrO42-, в надхромові кислоти. Арсен визначають відновленням іонів AsO43- до AsН3.