

ТЕМА: СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ КАТІОНІВ IV АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ. ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Загальна характеристика катіонів IV аналітичної групи.
2. Груповий реагент на катіони IV аналітичної групи. Складання молекулярних, повних та скорочених іонних рівнянь загальноаналітичних групових і характерних реакцій катіонів IV аналітичної групи.
3. Алгоритм систематичного ходу аналізу суміші катіонів IV аналітичної групи.

Тези теми

1. Загальна характеристика катіонів IV аналітичної групи.

Катіони четвертої аналітичної групи (Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{4+} , As^{3+})

До четвертої аналітичної групи відносять катіони, здатні утворювати амфотерні гідроксиди. Для виявлення і розділення катіонів цієї групи широко використовують реакції утворення і розчинення осадів, одержання комплексних сполук, окиснення та відновлення.

Взаємодія катіонів четвертої аналітичної групи з надлишком лугу (NaOH чи KOH) є груповими реакціями. Катіони 4 групи осаджуються з розчинів натрію гідроксидом, осад розчиняється в надлишку реактиву. При дії NaOH утворюються осад гідрооксидів катіонів 4 групи: зелений $Cr(OH)_3$, білі $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $H_2[Sn(OH)_6]$, які мають амфотерні властивості та розчиняються в надлишку NaOH, утворюючи солі відповідних кислот: $NaAlO_2$, $NaCrO_2$, Na_2ZnO_2 , Na_2SnO_2 , $Na_2[Sn(OH)_6]$.

Лікарськими препаратами є наступні солі: $ZnSO_4$ (використовується в розчинах як антисептичний засіб), ZnO (володіє висушувачими та дезінфікуючими властивостями), $Al(OH)_3$ (застосовують при підвищенні кислотності шлункового соку), $KAl(SO_4)_2$ (застосовують під час запальних захворювань слизових оболонок та шкіри).

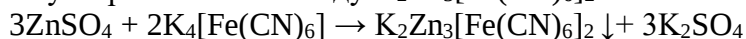
2. Груповий реагент на катіони IV аналітичної групи. Складання молекулярних, повних та скорочених іонних рівнянь загальноаналітичних групових і характерних реакцій катіонів IV аналітичної групи.

Важливі реакції виявлення

Реакції йонів Zn^{2+}

$K_4[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферат(II) калію (фармакопейна).

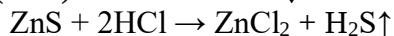
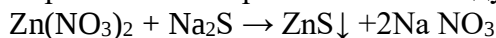
У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі цинку, додають стільки ж краплин розчину $K_4[Fe(CN)_6]$. Спостерігають утворення білого осаду $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$:



Дана реакція дозволяє відрізнити Zn^{2+} від Al^{3+} .

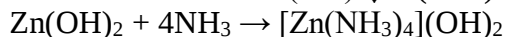
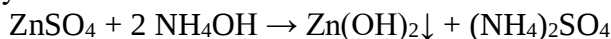
Сульфід натрію (фармакопейна).

У пробірку поміщають 3-4 краплини розчину солі цинку, додають стільки ж краплин розчину сульфиду натрію. Спостерігають утворення білого кристалічного осаду ZnS :



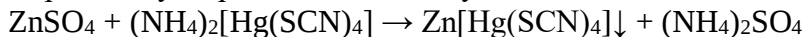
$NH_3 \cdot H_2O$ – розчин амоніаку.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі цинку, додають 5-6 краплин розчину NH_4OH . Спостерігають утворення білого осаду цинк гідроксиду, який розчиняється в надлишку амоніаку з утворенням комплексної сполуки:

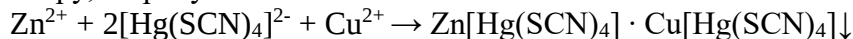


$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ – амонію тетратіоціанатомеркурят (II).

У пробірку поміщають 4-5 крапель розчину солі цинку, додають 2-3 краплі розчину солі $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ і спостерігають утворення білого осаду:

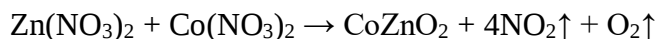


Реакції заважають йони Co^{2+} та Cu^{2+} . В присутності Cu^{2+} в кислому середовищі утворюється осад оливково-зеленого кольору, а присутності Co^{2+} – темно-синього.



Нітрат кобальту (утворення «зелені Рінмана»).

Після спалювання клаптика фільтрувального паперу змоченого розчином солі цинку та кобальту нітрату одержується зола, забарвлена в зелений колір цинкатом кобальта («зелені Рінмана»):

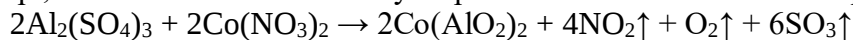


Реакції йонів Al^{3+}

Кобальту нітрат (фармакопейна).

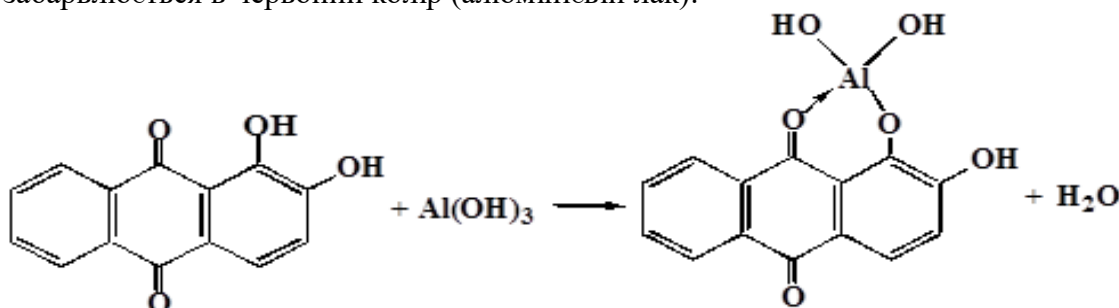
Нітрат кобальту при прокалюванні з солями алюмінію утворює алюмінат кобальту синього кольору («тенарова синь»).

Для проведення реакції використовують розбавлені розчини солей кобальту. Реакцію проводять в тиглі чи на платиновій петлі, прокалюючи сіль алюмінію змочену розчином кобальта, чи на фільтрувальному папері, після спалювання якого утворюється попел синього кольору:



Алізариновий червоний S (1,2-диоксіантрахінон).

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі алюмінію, додають розчин натрій гідроксид до сильно лужної реакції. Якщо випадає осад, його відокремлюють і до прозорого розчину додають 1-2 краплі розчину алізарину. Спочатку з'являється фіолетове забарвлення, потім додають краплями розчин ацетатної кислоти до зникнення фіолетового забарвлення. У присутності йонів алюмінію розчин забарвлюється в червоний колір (алюмінієвий лак):



Осад дає яскраву люмінесценцію жовтого кольору. Реакцію з алізарином дають багато інших катіонів, тому її доцільно проводити крапельним методом в присутності $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Заважаючи катіони при цьому зв'язуються в малорозчинні гексацианоферати та при промиванні плями водою залишаються по-центру, на відміну від Al^{3+} -йонів, які переміщуються по периферії плями.

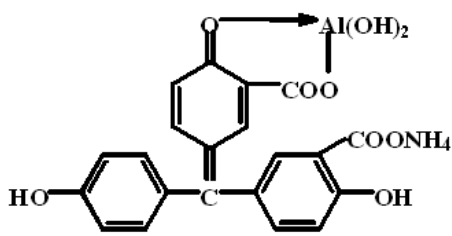
При подальшій обробці плями парами амоніаку та розчину алізарину на периферії плями утворюється рожеве забарвлення алізаріната алюмінію на фоні фіалкового забарвлення алізарину. Фіалкове забарвлення зникає при висушуванні паперу, забарвлення алюмінієвого лаку залишається. Чутливість реакції складає 0,5 мкг.

Утворення алюмінієвих лаків.

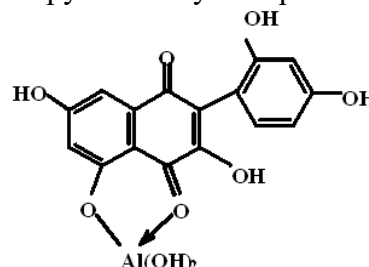
Алюмінієві лаки утворюють багато реагентів, що містять карбонільну та гідроксильну групи в зручному для комплексоутворення положенні. Al^{3+} можна визначити за допомогою реакції з алюміноном чи морином (в ацетатному середовищі).

У пробірку поміщають 3-4 краплини розчину солі алюмінію, додають 2-3 краплі розчину ацетатної кислоти і 3-5 крапель розчину алюмінону. Нагрівають суміш на водяній бані, перемішують, додають розчин амоніаку до лужної реакції (проба на лакмус) і 2-3 краплі амоній карбонату.

У присутності йонів алюмінію, залежно від концентрації, розчин забарвлюється в червоний колір або випадає червоний осад. Дану реакцію можна проводити і на фільтрувальному папері:



Алюміноновий лак,
червоний осад



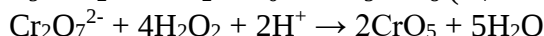
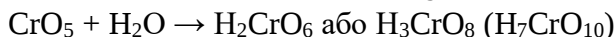
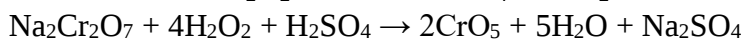
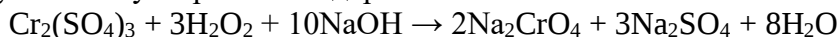
Мориновий лак,
зелена флуорисценція

Реакції йонів Cr^{3+}

H_2O_2 – окиснення гідроген пероксидом.

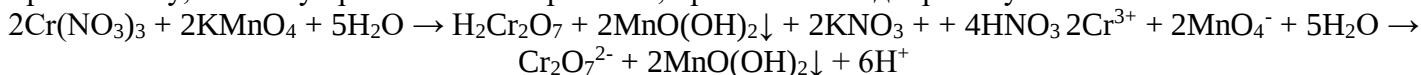
У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі хрому, додають розчин лугу (до розчинення осаду $\text{Cr}(\text{OH})_3$), 5-7 краплин 3% розчину H_2O_2 . Отриману суміш нагрівають і спостерігають утворення CrO_4^{2-} жовтого кольору. Вміст пробірки охолоджують і додають розведену H_2SO_4 до переходу жовтого забарвлення в оранжеве. У другій пробірці готують суміш із рівних невеликих об'ємів розведеного

розчину H_2SO_4 , органічного розчинника (амілового спирту) і 3% розчину H_2O_2 . До отриманої суміші приливають розчин оранжевого кольору з першої пробірки і спостерігають синє забарвлення органічного шару, обумовлене утворенням надхромової кислоти.



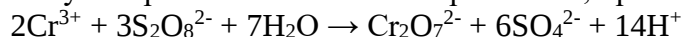
KMnO_4 – калію перманганат.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі хрому, додають 3-4 краплі 2М розчину H_2SO_4 , 3-4 краплі розчину калію тетраоксоманганату, суміш нагрівають. Спостерігають обезбарвлення перманганату, та появу оранжевого забарвлення, притаманного дихромату:



Диамонію персульфат $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

У пробірку поміщають 3-4 краплини розчину солі Cr^{3+} , додають стільки ж краплин розчину $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Спостерігають зміну забарвлення з зеленого в оранжевий, притаманний дихромату.

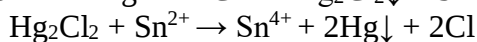
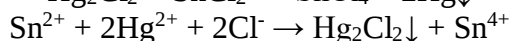
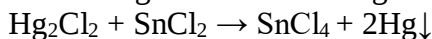
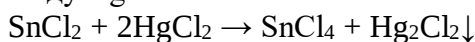


Реакція проходить в присутності каталізатора AgNO_3

Реакції йонів Sn^{2+}

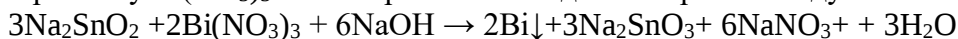
HgCl_2 – ртутію (II) хлорид.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі стануму(II), додають 1-2 краплі розчину HgCl_2 . Спостерігають випадання чорного осаду Hg :



$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ – бісмуту(III) нітрат.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі стануму(II), приливають надлишок NaOH і додають 1-2 краплі розчину $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Спостерігають випадання чорного осаду Bi :

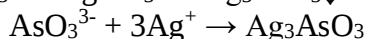
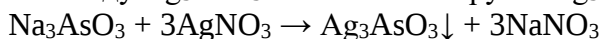


Реакції йонів As^{3+} та As^{5+} (Солі арсену отруйні!!!)

У залежності від рН середовища арсен (III) та арсен (V) може знаходитись в розчинах в різних формах, передусім внаслідок виражених амфотерних властивостей. У розчинах, що мають сильно кислі властивості, арсен (III) та арсен (V) існують в основному у вигляді As^{3+} чи As^{5+} , в слабо кислому середовищі – у вигляді аніонів AsO_2^- чи AsO_3^- , в лужному середовищі утворюються солі арсенітної H_3AsO_4 (арсеніти) чи арсенатної H_3AsO_4 (арсенати) кислот. Тому визначення арсену в вигляді катіонів проводять в сильнокислому середовищі, в формі аніонів – в слабо кислому, нейтральному чи лужному середовищах.

AgNO_3 – аргентуму нітрат (фармакопейна).

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі Na_3AsO_3 (Na_3AsO_4), додають 2-3 краплі розчину AgNO_3 . Спостерігають випадання осаду Ag_3AsO_3 жовтого кольору чи Ag_3AsO_4 шоколадного кольору:



Реакція з сульфідами (фармакопейна).

Сульфіди в сильно кислому середовищі утворюють з солями арсену осад As_2S_3 чи As_2S_5 жовтого кольору:

Осад As_2S_5 розчинний в надлишку сульфідів чи полісульфідів.

Магnezіальна суміш $(\text{MgSO}_4 + \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl})$ (фармакопейна).

Магnezіальна суміш утворює в розчинах з арсеніт-іонами білий кристалічний осад магнію-амонію арсенату:



3. Алгоритм систематичного ходу аналізу суміші катіонів IV аналітичної групи.

