



Физико-химический анализ

4 аналитическая группа катионов

Кислотно-основная классификация катионов по группам

	Катионы	Групповой реагент
I	Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+	Отсутствует
II	Ag^+ , $\text{Hg}_2^{2+}(\text{I})$, Pb^{2+}	Раствор HCl (2 М)
III	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	Раствор H_2SO_4 (1 М)
IV	Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Cr^{3+} , As^{3+} , As^{5+}	Раствор NaOH или KOH (2М), иногда в присутствии H_2O_2
V	Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+}	Раствор NaOH (2М) или раствор NH_3 (25%-й)
VI	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , $\text{Hg}^{2+}(\text{II})$, Ni^{2+}	Раствор NH_3 (25%-й)

Аналитические реакции катионов четвертой группы по кислотно-основной классификации: Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+}

Общая характеристика группы.

Хорошо растворимы в воде сульфаты, нитраты, хлориды, бромиды и иодиды алюминия, цинка и хрома (III). Ионы Al^{3+} и Zn^{2+} бесцветны, соединения хрома (III) окрашены в зеленый или фиолетовый цвет.

Гидроксиды катионов четвертой группы труднорастворимы и являются слабыми электролитами. Кроме того, они обладают амфотерными свойствами. Это свойство гидроксидов используется в систематическом ходе анализа.

Так как гидроксиды катионов четвертой аналитической группы являются очень слабыми основаниями, соли этих катионов в водных растворах гидролизуются. Соли очень слабых кислот, например сульфиды, карбонаты алюминия и хрома (III), подвергаются необратимому гидролизу и не могут существовать в водном растворе.

Ионы Al^{3+} , Cr^{3+} и Zn^{2+} обладают способностью к комплексообразованию.

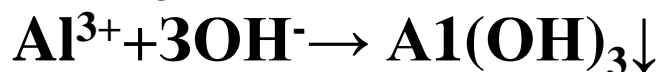
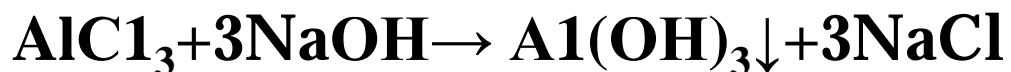
Для соединений хрома (III) характерна склонность к окислительно-восстановительным реакциям, что используется при анализе. Одной из самых характерных реакций открытия катиона Cr^{3+} является окисление его до желтого иона CrO_4^{2-} .

Групповым реагентом является NaOH в избытке.

Гидроксиды алюминия, хрома (III) и цинка растворяются в избытке щелочи и при действии группового реактива переходят в раствор в виде соединений $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$.

Реакции катиона алюминия Al^{3+}

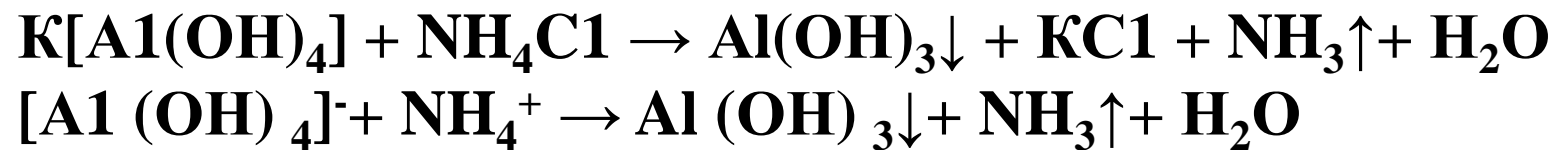
1. Гидроксиды щелочных металлов $NaOH$ или KOH с солями алюминия образуют белый осадок гидроксида алюминия:



Вследствие амфотерного характера гидроксида алюминия осадок растворяется в разбавленных кислотах и в избытке щелочи:



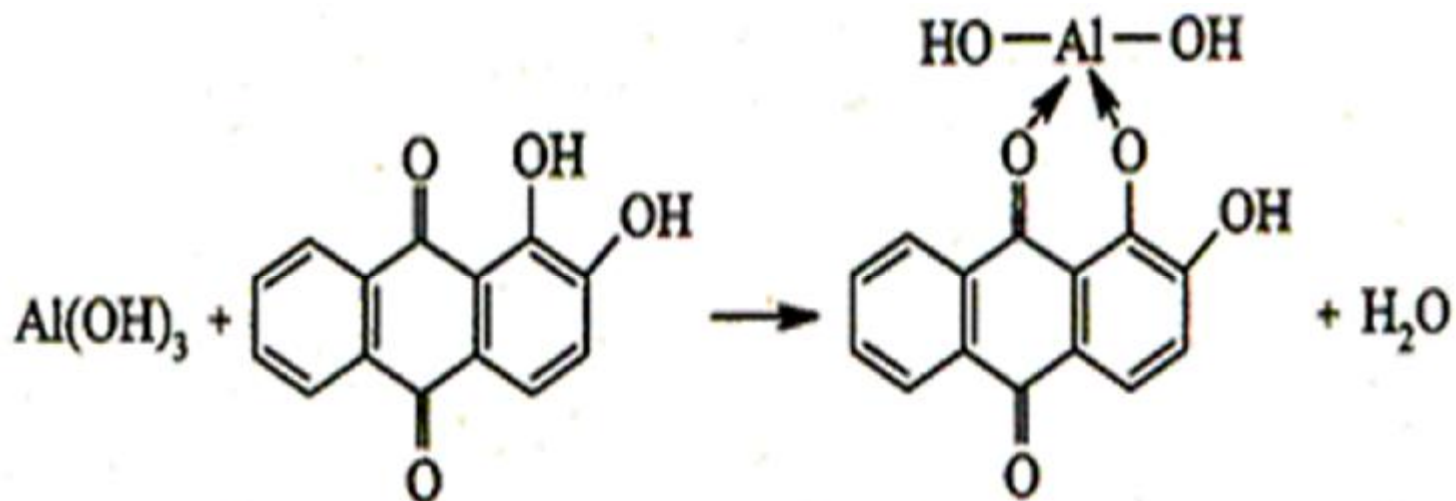
2. Сухой хлорид аммония NH_4Cl выделяет из тетрагидроксоалюмината калия гидроксид алюминия:



3. Ализарин образует с гидроксидом алюминия ярко-красное соединение, так называемый **алюминиевый лак**. Это одна из наиболее чувствительных реакций на ион Al^{3+} .

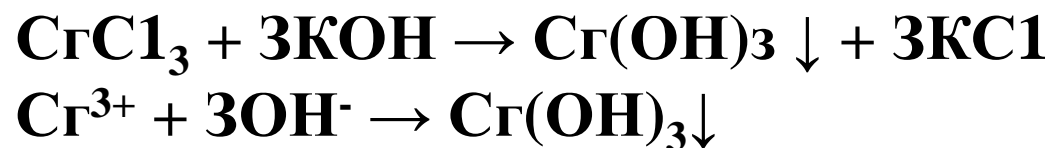
Ионы Cr^{3+} и Zn^{2+} мешают проведению этой реакции.

Эту реакцию можно проводить полумикрометодом или капельным методом.



Реакции катиона хрома Cr^{3+}

1. Гидроксиды щелочных металлов NaOH и KOH из раствора соли хрома (III) выделяют серо-зеленый аморфный осадок гидроксида хрома (III):

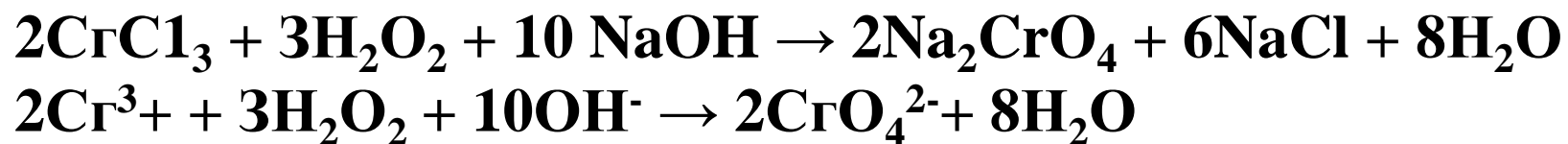


Осадок растворяется в разбавленных кислотах, а также в избытке растворов щелочей с образованием комплексного соединения:



что указывает на амфотерность гидроксида хрома (III).

2. Пероксид водорода H_2O_2 в присутствии щелочи окисляет ион хрома Cr^{3+} в хромат-ион CrO_4^{2-} . Реакция сопровождается характерным внешним признаком — изменением окраски раствора в ярко-желтую, обусловленную присутствием иона CrO_4^{2-}



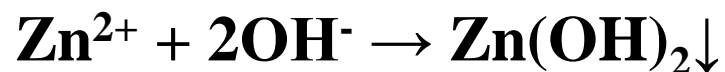
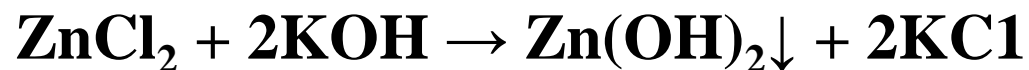
Если полученный раствор хромата подкислить разбавленной серной кислотой, то пероксид водорода окисляет хромат в надхромовую кислоту H_2CrO_6 синего цвета, легко переходящую в эфирный слой.

3. Окисление перманганатом калия.

Перманганат калия в сернокислой среде при нагревании окисляет катион Cr^{3+} в дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Реакции катиона цинка Zn^{2+}

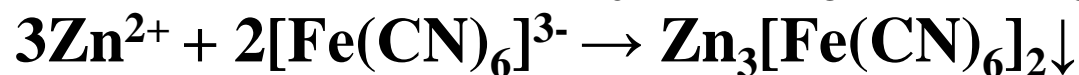
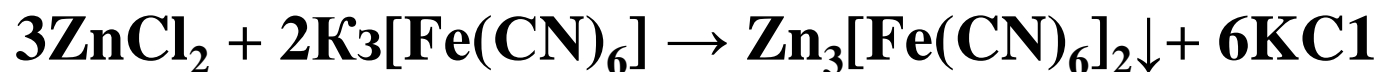
1. Гидроксиды щелочных металлов NaOH или KOH из раствора солей цинка выделяют белый студенистый осадок гидроксида цинка:



Гидроксид цинка обладает амфотерными свойствами и поэтому растворяется в разбавленных кислотах и в избытке щелочей:

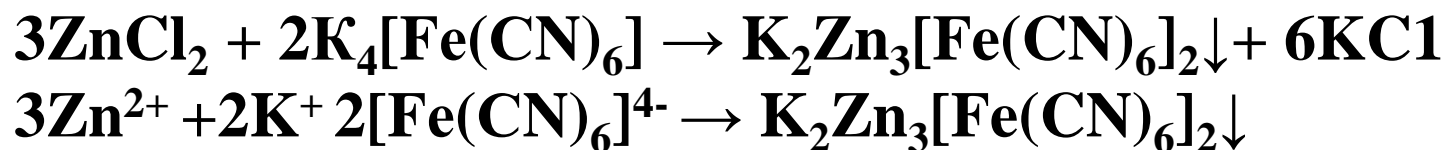


2. Гексацианоферрат (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ с солями цинка дает коричневатого-желтый осадок гексацианоферрата (III) цинка:



Осадок растворяется в хлороводородной кислоте и растворе аммиака.

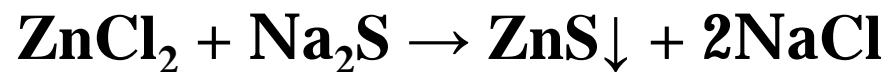
3. Гексацианоферрат (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ реагирует с солями цинка с образованием белого осадка гексацианоферрата(II) цинка-калия:



Осадок нерастворим в разбавленной хлороводородной кислоте, растворяется в щелочах, поэтому реакцию нельзя проводить в щелочной среде.

Реакция является **фармакопейной**.

4. Сульфид натрия Na_2S осаждает из нейтрального раствора ион цинка в виде белого аморфного сульфида цинка:

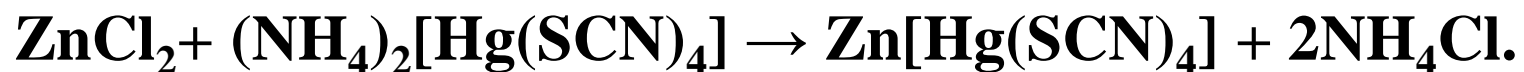


Осадок не растворяется в уксусной кислоте, но растворяется в минеральных кислотах. Реакция является фармакопейной.

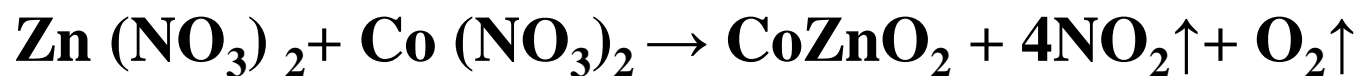
5. Микрориссталлоскопическая реакция.

Тетрароданохидраргират (II) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ образует в нейтральном или слабокислом растворе с ионами цинка бесцветные кристаллы в виде крестов или дендритов.

Если в растворе находилось большое количество минеральной кислоты, а солей цинка небольшое количество, то кристаллы выпадают в виде клиньев



6. Образование «зелени Ринмана». Кусочек фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли цинка и раствором нитрата кобальта, высушивают и озоляют в фарфоровом тигле на газовой горелке. При сжигании фильтровальная бумага дает золу, окрашенную в зеленый цвет цинкаты кобальта («зелень Ринмана»). При этом происходит реакция:



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

Применение катионов четвертой аналитической группы:

Соединения катионов четвертой группы входят в состав многих лекарственных препаратов. Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ обладает адсорбирующими свойствами и поэтому применяется как наружное средство в присыпках, а внутрь - при отравлениях. Его также применяют при заболеваниях желудочно-кишечного тракта. Квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ применяют как кровоостанавливающее средство и для прижиганий. Сульфат цинка ZnSO_4 применяют в виде глазных капель, а оксид цинка ZnO входит в состав многих мазей для лечения кожных заболеваний.

