План

1.Характеристика катионов V аналитической группы.

2. Частные реакции катионов V аналитической группы:

а) реакции на катион железа(II);

б) реакции на катион железа (III);

в) реакции на катион марганца (II);

г) реакции на катион магния.

К пятой аналитической группе катионов относятся ионы Fe2+, Fe3+, Mn2+, Mg2+. Ионы Mn2+ и Mg2+ - бесцветные, ионы Fe2+- бледно-зеленые, а ионы Fe3+- желтые. Нитраты, сульфаты и хлориды катионов этой группы хорошо растворимы в воде. Гидроксиды катионов этой группы слабые труднорастворимые электролиты. Они не растворяются в избытке щелочи и в растворе аммиака, чем отличаются от гидроксидов четвертой и шестой групп. Групповым реагентом является NaOH.

Все соли катионов пятой аналитической группы подвергаются гидролизу, особенно соли железа (III).

Ионы Fe2+ и Fe3+ легко образуют комплексные соединения. Это свойство широко используется не только для открытия, но и для маскировки ионов Fe3+.

Элементы пятой аналитической группы имеют переменную степень окисления (кроме магния) и поэтому для них характерны окислительно-восстановительные реакции. Это свойство используется для открытия ионов Mn2+ (окисление до фиолетового иона МnО4-).

Свежеосажденные сульфиды и гидроксиды элементов пятой аналитической группы аморфны и способны довольно легко переходить в коллоидное состояние. Это происходит в том случае, когда при определенных условиях рост частиц труднорастворимого соединения задерживается и образуются так называемые коллоиде частицы. Таким образом, труднорастворнмое соединение не выпадает в осадок, а образует коллоидный раствор, занимающий промежуточное положение между грубыми суспензиями (взвесями) и истинными растворами.

Если в коллоидный раствор добавить избыток какого-либо электролита, происходит процесс коагуляции: образующиеся крупные частицы уже не могут удерживаться во взвешенном состоянии и начинают быстро оседать. Коагуляции также способствует повышение температуры. Склонность сульфидов и гидроксидов образовывать коллоидные растворы усложняет анализ, так как коллоидные частицы не могут быть отделены центрифугированием. Поэтому осаждение необходимо вести в условиях, способствующих разрушению коллоидных частиц, т. е. при нагревании раствора и прибавлении к нему электролита. Промывать такие осадки надо горячей водой с небольшим количеством электролита (обычно добавляют хлорид или нитрат аммония). Если этого не сделать, то при промывании водой электролит с осадка полностью удаляется, и частицы осадка вновь образуют коллоидный раствор.

Железо, марганец и магний относятся к элементам, необходимым для жизнедеятельности организма человека. Железо входит в состав гемоглобина и ряда ферментов. Большая часть железа содержится в гемоглобине эритроцитов, часть находится в печени в соединении с белком. Марганец участвует в обмене углеводов. Количество магния в природной воде определяет ее жесткость. Соли магния необходимы для питания растений, так как магний входит в состав хлорофилла. Магний содержится в теле человека, в основном в костной ткани, и, кроме того, регулирует работу сердца.

В медицине нашли применение перманганат калия КМnО4, раствор которого используется как антисептическое средство. Препараты железа применяют при анемии. Соединения магния употребляются как антацидные средства. Сульфат магния используется в качестве слабительного, успокаивающего и спазмолитического средства.

Частные реакции катионов V аналитической группы

а) Частные реакции на катион железа (II) Fe2+:

1. Гидроксиды щелочных металловNaOH и КОН количественно осаждают гидроксид железа (II) бледно-зеленого цвета:

FeSO4 + 2KOH → Fe(OH)2↓

Fe2+ + 2OH- → Fe(OH)2↓

Гидроксид растворяется в кислотах, но не растворяется в щелочах. При стоянии на воздухе осадок быстро буреет вследствие окисления до гидроксида железа (III):

4Fe(OH)2 + О2 + 2Н2О → 4 Fe(OH)3↓

2. Гексацианоферрат (III) калия К3[Fе(СN)6] выделяет темно-синий осадок турнбулевой сини:

3FeSO4 + 2K3[Fe(CN)6] → Fе3[Fе(СN)6]2↓ + 3K2SO4

3Fe2+ + 2[Fe(CN)6]3- → Fе3[Fе(СN)6]2↓

Осадок практически нерастворим в кислотах, но разлагается щелочами. Это самая чувствительная реакция на соли железа (II). Для подавления гидролиза солей железа реакцию проводят в кислой среде. Избытка реактива следует избегать, так как его желтая окраска придает осадку зеленоватый оттенок. Реакция является фармакопейной.

3. Сульфид аммония (NH4)2S количественно осаждает железо (II) в виде сульфида железа (II) черного цвета:

FeSO4 + (NH4)2S → FeS↓ + (NH4)2SO4

Fe2++ S2- →FeS↓

Осадок растворяется в кислотах. Данная реакция является фармакопейной.

б) Частные реакции на катион железа (III) Fe3+:

1. Гидроксиды щелочных металлов и аммиак выделяют бурый студенистый осадок гидроксида железа (III):

FeCl3 + 3КОН → Fe(OH)3↓+ 3KC1

Fe3+ + 3ОН- → Fe(OH)3↓

Гидроксид железа (III) растворяется в кислотах, но не растворяется в избытке щелочей.

2. Роданид калияKSCN дает с раствором соли железа (III) в слабокислой среде кроваво-красное окрашивание вследствие образования железо-роданистых комплексов. Реакция применяется для качественного и количественного определения Fe (III). Упрощенное уравнение может быть записано следующим образом:

FeCl3 + 3KSCN → Fe(SCN)3 + 3KC1

Fe3+ + 3SCN- → Fe(SCN)3.

Реакция обратима, поэтому для повышения ее чувствительности реактив должен быть взят в избытке. Реакция фармакопейная.

3. Гексацианоферрат (II) калия K4 Fe(CN)6] осаждает из нейтральных или кислых растворов солей железа (III) берлинскую лазурь - осадок интенсивного синего цвета:

4FeCl3 + 3K4[Fe(CN)6] → Fe4[Fe(CN)6]3↓ + 12КС1

4Fe3+ + 3[Fe(CN)6]4- → Fе4[(CN)6]3↓

В кислотах осадок заметно не растворяется, щелочи его разлагают. Реакция очень чувствительна и поэтому обычно применяется для определения Fe3+ в анализируемых растворах.

4. Сульфид аммония (NH4)2S, прибавленный к раствору солям железа (III), дает черный осадок сульфида железа (III):

2FeCl3 + 3(NH4)2S → Fe2S3↓ + 6NH4CI

2Fe3+ + 3S2- → Fe2S3 ↓

Этот осадок растворяется в кислотах.

5. Иодид калия или натрия окисляется солями железа (III) в кислой среде до свободного йода.

2FeCl3 + 2KI → 2FeCl2 + 2КС1 + I2.

Реакцию выполняют на фильтровальной бумаге (наносят последовательно по одной капле растворов FeСl, НС1 и KI. Наблюдают появление бурого пятна, при добавлении 1 капли крахмала пятно становится темно-синим).

в) Частные реакции на катион марганца (II) Мn2+:

1. Гидроксиды щелочных металловNaOH и КОН с солями марганца (II) дают белый осадок гидроксида марганца (II):

MnSO4 + 2КОН → Mn(OH)2↓ + K2SO4

Mn2+ + 2ОН- → Mn(OH)2↓

Осадок быстро буреет на воздухе вследствие окисления кислородом воздуха до MnО(OH)2 или Н2МnО3.

2Mn(OH)2↓ + О2 → 2MnО(OH)2↓

Осадок растворим в разбавленных растворах сильных кислот и в насыщенном растворе хлорида аммония:

Mn(OH)2 + 2Н+ → Mn2+ + 2H2О

Mn(OH)2↓ + 2NH4Cl → Mn2+ + 2NH3∙H2О + 2Cl-

2. Пероксид водорода Н2О2 в щелочной среде окисляет соли марганца (II) до темно-бурого осадка Н2МnО3 или МnО(ОН)2:

MnSO4 + Н2О2 + 2NaOH → МnО(ОН)2↓ + Na2SO4 + Н2О

Mn2++ Н2О2 + 2ОН- → МnО(ОН)4 + Н2О.

Бромная вода оказывает такое же действие. В отличие от Мn(ОН)2 осадок МnО(ОН)2 не растворяется в разбавленной серной кислоте.

3. Диоксид свинца РbО2 в присутствии концентрированной азотной кислоты при нагревании окисляет Мn (II) до МnО4- с образованием марганцевой кислоты малинового цвета:

2MnSO4 + 5РbО2 + 6HNO3 → 2HMnO4 + 2PbSO4 + 3Pb(NO3)2 + 2H2O

2Mn2+ + 5РbO2 + 4H+ → 2MnO4-+ 5Pb2+ + 2H2O

Эта реакция дает отрицательные результаты в присутствии восстановителей, например хлороводородной кислоты и ее солей, так как они взаимодействуют с диоксидом свинца, а также с образовавшейся марганцевой кислотой.

При больших количествах марганца эта реакция не удается, так как избыток ионов Мn2+ восстанавливает образующуюся марганцевую кислоту НМnО4 до МnО(ОН)2 и вместо малиновой окраски появляется бурый осадок. Вместо диоксида свинца для окисления Mn2+ в МnО4- могут быть использованы другие окислители, например персульфат аммония (NH4)2S2O8 в присутствии катализатора ионов Ag+ или висмутат натрия NaBiO3:

2MnSO4 + 5NaBiO3 + 16HNO3 = 2HMnO4 + 5Bi(NO3)3 +NaNO3 + 2Na2SO4 +7H2O

4.Сульфид аммония (NH4)2S, прибавленный к раствору солям марганца (II), дает розово-телесный осадок сульфида марганца (II):

Mn2+ + S2- → MnS ↓

Этот осадок растворяется в разбавленных кислотах.

г) Частные реакции на катион магния Mg2+:

1. Гидроксиды щелочных металлов NaOH, KOH осаждают белый студенистый осадок гидроксида магния:

MgCl2 + 2 KOH → Mg(OH)2↓ + 2KCl

Mg2++ 2OH- → Mg(OH)2 ↓

в присутствии аммонийных солей осаждение не может быть полным. При высокой концентрации солей аммония осадок Mg(OH)2 может совсем не образовываться, так как растворяется в избытке аммонийных солей:

2.Гидрофосфат натрия Na2HPO4 является характерным реактивом на магний. В растворах солей магния, содержащих хлорид аммония, в присутствии аммиака образуется белый мелкокристаллический осадок аммония-магния-фосфат

MgCl2 + NaHPO4 + NH4OH → NH4MgPO4↓ + 2NaCl + H2O

Mg2+ + PO43- + NH4+ → NH4MgPO4↓

Эта реакция важнейшая качественная реакция на ион является фармакопейной. Реакцию нельзя проводить в присутствии остальных катионов пятой группы.

Гидрофосфат натрия является хорошим реактивом для микрокристаллоскопической реакции. На предметное стекло помещают по одной капле растворов соли магния, аммиака и хлорида аммония. Смешивают эти капли. Рядом с этой смесью помещают 1 каплю раствора Na2HPO4 и соединяют их стеклянной палочкой, потирая по стеклу. Выпавшие кристаллы рассматривают под микроскопом

1. 8-Оксихинолин HC9H6NO. Катионы Mg2+ с 8-Оксихинолином образуют в аммиачной среде при рН≈8-13 (лучше - при нагревании) зеленовато-желтый кристаллический осадок оксихинолята магния:

2HC9H6NO + MgCl2 → Mg(C9H6NO)2↓+ 2HC1

