

Тема: П'ята група катіонів

Теоретична частина

До складу катіонів п'ятої аналітичної групи входять Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} а також катіони Bi^{3+} , Sb^{3+} і Sb^{5+} .

Груповим реактивом катіонів п'ятої аналітичної групи є сильні основи NaOH , KOH , які утворюють з ними гідроксиди, що належать до слабких основ, не розчинних у воді, амоніаку й лугах. Вони добре розчиняються в кислотах і, на відміну від катіонів четвертої аналітичної групи, не розчиняються в надлишку лугів, оскільки не мають амфотерних властивостей.

Елементи, що утворюють катіони цієї аналітичної групи, перебувають у різних групах періодичної системи Д. Менделєєва і тому мають дещо відмінні фізико-хімічні властивості. Якщо Ферум і Манган належать до родини d-елементів, то Магній – це s-елемент II аналітичної групи. Відомо, що d-елементи мають незавершену передостанню атомну орбіталь і тому виявляють змінну валентність, а відповідно, й різні ступені окислення. Ферум у сполуках має ступені окислення +2, +3, +6, а Манган утворює сполуки зі ступенями окислення +2, +3, +4, +6, +7. Як і для інших d-елементів, основні властивості оксидів і гідроксидів Феруму й Мангану послаблюється, а кислотні – посилюються зі збільшенням ступеня окислення елемента.

Кислотно-основні властивості сполук Феруму і Мангану

Елемент	Валентність і ступень окиснення	Оксиди	Гідратні сполуки	Властивості сполук
Ферум	II, +2 III, +3 VI, +6	FeO Fe_2O_3 FeO_3	$\text{Fe}(\text{OH})_2$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$, HFeO_2 H_2FeO_4^*	Основні Амфотерні Кислотні
Манган	II, +2 III, +3 IV, +4 VI, +6 VII, +7	MnO Mn_2O_3 MnO_2 MnO_3 Mn_2O_7	$\text{Mn}(\text{OH})_2$ H_2MnO_3 $\text{Mn}(\text{OH})_4$, H_4MnO_4 H_2MnO_4 HMnO_4	Основні Основні Амфотерні Кислотні Кислотні

З властивістю Феруму й Мангану виявляти в сполуках різні ступені окислення пов'язана багатоманітність окисно-відновних властивостей цих елементів. Узагальнені дані про окисно-відновні властивості сполук Феруму і Мангану наведено в таблиці.

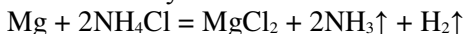
Окисно-відновні властивості деяких сполук Феруму і Мангану

Елемент	Ступінь окиснення	Функція в ОВР	Приклад реакції
Fe	0	Відновник	$4\text{Fe} + 3\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$
	+2	Відновник	$2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$ $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
	+3	Окисник	$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{J}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{J}_2$ $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{S} = \text{Fe}^{2+} + \text{S} + 2\text{H}^+$
	+6	Окисник	$\text{FeO}_4^{2-} + \text{Cr}^{2+} = \text{Fe} + \text{Cr}_4^{2-}$
Mn	0	Відновник	$\text{Mn} + 2\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\uparrow$
	+2	Відновник	$3\text{Mn}^{2+} + 2\text{ClO}_3^- + 12\text{OH}^- = 4$ $3\text{MnO}^{2-} + 2\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O}$
	+4	Окисник і відновник	$\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{MnO}_2 + 3\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{MnO}_4^- + 3\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
	+6	Окисник і відновник	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ $2\text{MnO}_4^{2-} + \text{Cl}_2 = 2\text{MnO}_4^- + 2\text{Cl}^-$
	+7	Сильний окисник	$2\text{MnO}_4^- + 5\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ (pH < 7) $2\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- = 2\text{MnO}_4^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ (pH > 7) $2\text{MnO}_4^- + 3\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_2 + 3\text{SO}_4^{2-} + 2\text{OH}^-$ (pH ≈ 7)

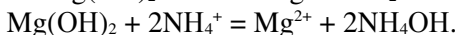
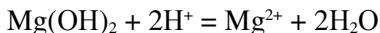
Зазначимо, що для катіонів Fe^{2+} і Mn^{2+} характерні реакції утворення комплексних сполук з координаційним числом, але здебільшого дорівнює 6 і рідше 4.

У водних розчинах йони перехідних елементів, що мають незавершену d-орбіталь, забарвлені, наприклад, Fe^{3+} - темно-коричневий, Fe^{2+} - сіро-зелений, йон MnO_4^- - фіолетовий. Появу забарвлення пояснюють утворенням аквакомплексів, у яких під дією поля лігандів (тобто води) відбувається розщеплення d-орбіталей комплексуютьвача. Характерне забарвлення перелічених йонів використовують для їх ідентифікації. Катіони Mn^{2+} і Mg^{2+} у водних розчинах безбарвні, але вони можуть утворювати забарвлені солі за рахунок аніонів: хромату, дихромату, гексанітрокобальтату (III) тощо, які надають їм певного забарвлення.

Магній, як і інші s- елементи ПА групи, має сталу валентність. Він виявляє високу відновну активність у реакціях з киснем, воднем, галогенами та іншими неметалами. Відрізняються від лужноземельних елементів тим, що взаємодіє з солями амонію з виділенням водню та амоніаку:



Магній оксиду MgO відповідає гідроксид $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Це слабка основа, важко розчинна у воді ($\text{ДР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 1.2 \cdot 10^{-11}$), але добре розчинна в кислотах і солях амонію:



Йони Магнію утворюють ряд важкорозчинних солей, зокрема карбонат MgCO_3 , фосфат $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, оксалат MgC_2O_4 , а також подвійну сіль магній-амоній фосфат MgNH_4PO_4 , яка характеризується малою розчинністю у воді ($\text{ДР} = 2,5 \cdot 10^{-13}$), що практично використовують у якісному аналізі.

Порівняно з лужними металами Магній має більший заряд ядра і значно менший радіус йона, а отже, й більшу спорідненість до електрона. Це сприяє утворенню координаційних зв'язків йонів Mg^{2+} з атомами Оксигену та Нітрогену.

Зазначимо, що за кислотно-лужною класифікацією як груповий реактив на катіони п'ятої аналітичної групи деякі автори рекомендують використовувати концентрований розчин амоніаку NH_4OH , або $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Цей реактив осаджує катіони п'ятої групи у вигляді гідроксидів, не розчинних у надлишку реагенту, за винятком $\text{Sb}(\text{III})$ і $\text{Bi}(\text{III})$, які утворюють відповідно гідросокомплекс або

оксоль. Отже, перебіг реакцій з використанням цього групового реактиву має певні особливості, внаслідок чого його менше застосовують.

V група катіонів

Практична частина

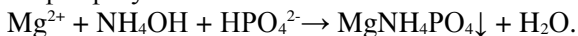
Прилади та реактиви: пробірки, лійки, фільтри, електроплитки, водяні бані, лакмусовий або універсальний індикаторний папір, оксид свинцю, амоній персульфат, алюміній (залізо або цинк), натрій тіосульфат.

Розчини : заліза (II) сульфат (0,5н), амонію гідроксид (конц., 2н), диметилглюксиму, хлороводневої кислоти (конц., 2 н), α, α -дипіридил (0,5 %), калію гексаціаноферат (II) (0,5 н), калію гексаціаноферат (III) (0,5 н), заліза (III) сульфат (0,5 н),), заліза (III) хлорид (0,5 н), амонію роданід (0,5 н) або калію роданід (0,5 н), марганцю нітрат (0,5 н) або марганцю сульфат (0,5 н), азотної кислоти (конц., 2н),натрію гідроксид або калію гідроксид (2 н), міді сульфат (0,5 н), бромної води, срібла нітрату (0,1 н), солі магнію (нітрат, сульфат або хлорид)(0,5 н), амонію хлорид (0,5 н), вісмуту хлорид (0,5 н), олова хлорид (0,5 н), калію або натрію хлорид (2 н), калію йодид (0,5 н), винної кислоти (2 н), перекису водню (3 %), спиртовий розчин 8-оксихіноліну, амонію сульфід (0,5 н), натрію сульфід (0,5 н), саліцилова або сульфосаліцилова кислота (0,5 н).

Якісні реакції катіонів Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+}

Реакції катіонів Магнію Mg^{2+}

1. Реакція з натрій гідрогенфосфатом. Натрій гідроген фосфат Na_2HPO_4 за наявності амоній гідроксиду й амоній хлориду утворює з йонами Магнію білий кристалічний осад подвійної солі магній-амоній фосфату:

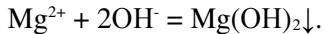


Сіль NH_4Cl потрібно добавляти для того, щоб при дії NH_4OH запобігти утворенню малорозчинного осаду $Mg(OH)_2$. Ця реакція

досить чутлива (10 мкг), її використовують для визначення йонів Mg^{2+} у крові.

Виконання. У пробірку вносять 2 – 3 краплі розчину амоній гідроксиду і розчину амоній хлориду до повного розчинення осаду $Mg(OH)_2$. До суміші додають при перемішуванні розчин Na_2HPO_4 . Випробовують розчинення осаду в мінеральних та ацетатній кислотах, у яких він добре розчиняється.

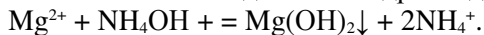
2. Реакція з гідроксидами лужних металів. Сильні луги осаджують з розчинів солей Магнію білий аморфний осад магній гідроксиду:



Цю реакцію можна використати для відокремлення йонів Mg^{2+} від йонів K^+ і Na^+ , оскільки гідроксиди лужних металів добре розчиняються у воді.

Виконання. У пробірку вносять 2 – 3 краплі солі Магнію і стільки ж розчину лугу. Спостерігають утворення осаду, який розчиняється в мінеральних кислотах і солях амонію.

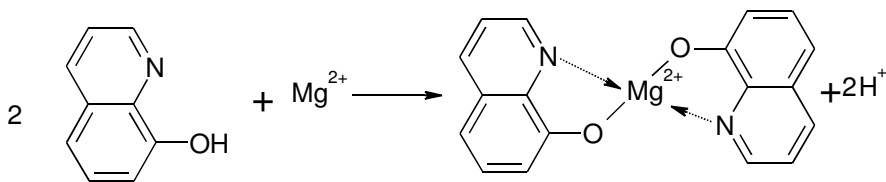
3. Реакція з амоній гідроксидом. Розчин амоній гідроксиду утворює з йонами Магнію білий осад Магній гідроксиду:



Цей процес є оборотним, тому за наявності в розчині солей амонію рівновага зміщується вліво і осад $Mg(OH)_2$ може не утворюватись.

Виконання. У дві пробірки вносять по 2 – 3 краплі солі Магнію. У першу доливають трохи амоній хлориду і в обидві пробірки вносять по кілька крапель розчину NH_4OH . Переконаються в тому, що амоній гідроксид за наявності солей амонію не осаджує катіони Mg^{2+} .

4. Реакція з оксихіноліном. Цей реагент утворює з солями Магнію жовто-зелений кристалічний осад магній оксихіноляту $Mg(Ox)_2$ за схемою



Ця реакція характеризується високою чутливістю (0,25 мкг), однак для виявлення катіонів Магнію її можна використати тільки після відокремлення іонів Ca^{2+} , Ba^{2+} і Sr^{2+} , з якими оксихінолін також утворює забарвлені комплексні сполуки.

Виконання. До 2 – 3 крапель солі Магнію додають по дві краплі NH_4OH і NH_4Cl і стільки ж спиртового розчину 8-оксихіноліну. Спостерігають утворення осаду.

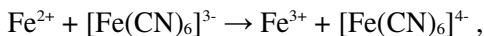
5. Реакція з магнезоном. Барвник магнезон, розчин якого в лужному середовищі забарвлений в червоний або червоно-фіолетовий колір, має властивість адсорбуватися на осаді $\text{Mg}(\text{OH})_2$ з утворенням продуктів адсорбції, забарвлених в синій колір.

В пробірку поміщають 1 - 4 краплі розчину хлориду магнію, 1-2 краплі лужного розчину магнезону і, якщо розчин набув жовтого кольору, додають кілька крапель розчину гідроксиду натрію.

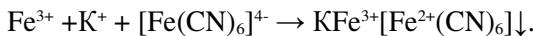
Реакції катіонів Феруму(II) Fe^{2+}

1. Реакція з червоною кров'яною сіллю. Калій гексаціаноферат (III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (червона кров'яна сіль) утворює з йонами Fe^{2+} темно-синій осад, який дістав назву “турнбуленової сині”.

Реакція відбувається у дві стадії. Спочатку $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ окислює йони Fe^{2+} до Fe^{3+} за схемою:



потім утворені йони Fe^{3+} сполучаються з аніоном гексаціаноферату (II), утворюючи нерозчинну комплексну сполуку за таким рівнянням реакції:



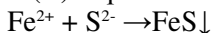
Отже, за складом ця сполука ідентична берлінській блакиті.

Наведена якісна реакція характеризується високою чутливістю (0,05 мкг), її виконують у кислотному середовищі. В солянокислому середовищі реакція є практично специфічною, так як осад, які

утворюють катіони Mn^{2+} , Bi^{3+} з реактивом, розчинні в хлоридній кислоті.

Виконання. До 3 – 4 капель солі двовалентного Феруму додають 2 - 3 краплі хлоридної кислоти (для призупинення гідролізу солі) і 2 – 3 краплі реактиву. До одержаного темно-синього осаду додають трохи розчину лугу і спостерігають зміну забарвлення, пов'язану з руйнуванням комплексу та утворенням ферум (II) гідроксиду. Осад нерозчинний у слабо лужному середовищі, розчинний у надлишку реактиву, руйнується в лужному середовищі.

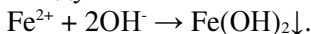
- 2. Реакція з амоній сульфідом.** Амоній сульфід $(NH_4)_2S$ утворює з солями Fe (II) чорний осад ферум (II) сульфиду:



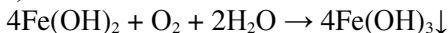
Осад розчиняється в розбавлених мінеральних кислотах.

Виконання. До 3 – 4 капель солі Феруму (II) додають 2 – 3 краплі розчину реактиву. Приливають трохи хлоридної кислоти і спостерігають розчинення осаду.

- 3. Реакція з груповим реактивом.** Гідроксиди лужних металів NaOH та KOH утворюють з йонами Fe (II) сіро-зелений осад ферум (II) гідроксиду:



Утворений осад на повітрі окиснюється і перетворюється на бурий осад $Fe(OH)_3$:



Осад $Fe(OH)_2$ розчиняється в кислотах і не розчиняється в надлишку лугу.

Виконання. До 3 – 4 капель солі Феруму (II) додають таку саму кількість розчину натрій гідроксиду. Частина одержаного осаду відливають в іншу пробірку, перемішують і спостерігають за зміною забарвлення. До другої частини осаду приливають трохи хлоридної кислоти і спостерігають розчинення осаду.

- 4. Реактив диметилглюксим (реактив Чугасва).** Диметилглюксим утворює з катіоном Fe^{2+} комплексну сіль кармінно-червоного кольору складу: $[Fe(C_4H_7N_2O_2)_2]$.

Виконання. В пробірку поміщають 3-4 краплі розчину солі заліза (II), додають розчину аміаку до лужного середовища (проба

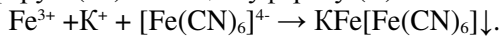
лакмусовим або універсальним папірцем) і 2-3 краплі розчину диметилглюксиму.

5. Реактив α,α' -дипіридил. α,α' -дипіридил з катіоном Fe^{2+} утворює в кислих розчинах комплексну сполуку червоного кольору.

Виконання. В пробірку поміщають 3-4 краплі розчину солі заліза (II), додають 2-3 краплі розчину хлороводневої кислоти і 2-3 краплі розчину реактиву.

Реакції катіонів Феруму(III) Fe^{3+}

- 1. Реакція з жовтою кров'яною сіллю.** Калій гексаціаноферат (III) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (жовта кров'яна сіль) у слабо кислотному середовищі утворює темно-синій осад берлінської блакиті – калій-ферум (III) гексаціануферату (II):

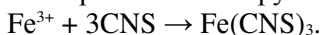


Виконанню цієї реакції перешкоджають окисники, які також взаємодіють з цим реактивом.

Виконання. До 3 – 4 крапель солі Феруму (III) добавляють 2 – 3 краплі хлоридної кислоти і 3 – 4 краплі реактиву. Спостерігають утворення осаду берлінської блакиті, яка розкладається під дією лугів з утворенням $\text{Fe}(\text{OH})_3$ темно-бурого забарвлення.

З цим реактивом дають осад катіони Mn^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} . Колір цих осадів менш характерний, ніж у берлінської лазурі: $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – білого кольору, $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – білий, синіє на повітрі по мірі окислення, осад з катіонами Bi^{3+} - брудно-жовтого кольору. Тому темно-синій осад берлінської лазурі $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ і більша чутливість роблять цю реакцію дуже характерною для катіонів Fe^{3+} .

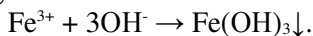
- 2. Реакція з калій тіоціанатом.** Калій тіоціанат (роданід) KCNS (або амоній тіоціанат NH_4CNS) при взаємодії з йонами Fe^{3+} в кислотному середовищі утворюють ферум (III) тіоціанат криваво-червоного кольору:



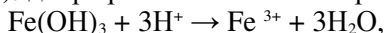
Реакція специфічна і дуже чутлива (0,25мкг).

Виконання. До 3 – 4 крапель солі Феруму (III) добавляють 2 – 3 краплі хлоридної кислоти і 5 – 6 крапель калій або амоній роданіду. Спостерігають забарвлення розчину.

- 3. Реакція з груповим реактивом.** Гідроксиди лужних металів NaOH та KOH утворюють з йонами Fe (III) бурий осад ферум (III) гідроксиду:



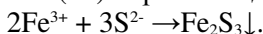
Осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$ добре розчиняється в мінеральних кислотах:



Однак за звичайних умов не розчиняється в надлишку реактиву.

Виконання. До 3 – 4 крапель Феруму (III) додають такий самий об'єм луку. Спостерігають утворення осаду. Додають до нього трохи хлоридної кислоти і спостерігають розчинення осаду.

- 4. Реакція з амоній сульфідом.** Амоній сульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ утворює з солями Fe (III) чорний осад ферум (III) сульфід:



Осад розчиняється в розбавлених мінеральних кислотах. Наприклад, у хлоридній кислоті процес розчинення описують таким йонним рівнянням:



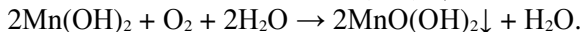
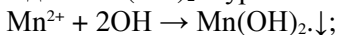
Виконання. До 3 – 4 крапель солі Феруму (III) додають 2 – 3 краплі розчину амоній сульфід. Приливають трохи хлоридної кислоти, спостерігають розчинення осаду.

- 5. Реакція з саліциловою кислотою.** Саліцилова кислота $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ за наявності амоніаку або сульфосаліцилова кислота $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})\text{COOH}$ в кислотному середовищі утворюють з йонами Fe^{3+} відповідно комплексну сполуку $\text{Fe}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{O})(\text{COO})]_3$ жовтого або сполуку $\text{Fe}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})(\text{O})(\text{COO})]_3$ червоно-фіолетового кольору. Чутливість цієї реакції становить 5 – 10 мкг.

Виконання. До 3 – 4 крапель солі Феруму (III) додають кілька крапель розчину амоній гідроксиду і стільки ж розчину саліцилової кислоти. Якщо реактивом є сульфосаліцилова кислота, то до розчину попередньо додають 2 – 3 краплі хлоридної кислоти. Спостерігають забарвлення розчину відповідно в жовтий або червоно-фіолетовий колір.

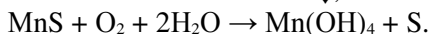
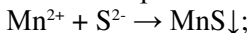
Реакції катіонів Мангану(II) Mn^{2+}

- 1. Дія групового реактиву.** Сильні луги осаджують з водних розчинів солей Мангану (II) білий осад його гідроксиду $Mn(OH)_2$. Гідроксид мангану нестійкий і на повітрі окислюється до $MnO(OH)_2$, бурого кольору:



Виконання. До 2 – 3 крапель розчину солі двовалентного Мангану додавають стільки ж реактиву. Спостерігають утворення осаду і зміну його забарвлення при стоянні.

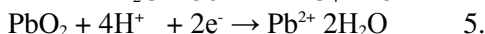
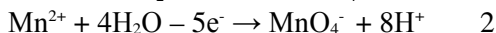
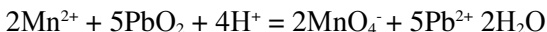
- 2. Реакція з амоній сульфідом.** Амоній сульфід при взаємодії з катіонами Mn^{2+} утворює манган сульфід тілесного кольору. Осад розчиняється в мінеральних кислотах і темніє на повітрі в наслідок окиснення:



Виконання. До 2 – 3 крапель розчину солі Мангану (II) додають стільки ж реактиву. Спостерігають утворення і потемніння осаду при стоянні.

- 3. Реакція з сильними окисниками** (окислення йонів Mn^{2+} до MnO_4^-). У результаті дії сильних окисників (плюмбум (IV) оксиду PbO_2 , сурику Pb_3O_4 або амоній персульфату $(NH_4)_2S_2O_8$) катіони Mn^{2+} перетворюються аніони MnO_4^- , що мають характерне фіолетове забарвлення. Ці реакції дозволяють відкривати катіони Mn^{2+} в присутності катіонів інших аналітичних груп

а) Окислення Mn^{2+} з допомогою PbO_2 відбувається за таким йонним рівнянням:



Реакцію проводять при нагріванні за наявності концентрованої нітратної кислоти. Вона специфічна і дає змогу виявити йони Mn^{2+} за наявності інших катіонів.

Виконання. У пробірку вносять на кінчику шпателя трохи плюмбум (IV) оксиду або сурику, додають 1 мл концентрованої нітратної кислоти і одну краплю солі Мангану (нітрату або сульфату, але не хлориду $MnCl_2$). Розчин обережно

кип'ять упродовж кількох хвилин, додають дистильованої води і перемішують. Після відстоювання суміші спостерігають появу фіолетового або червоно-фіолетового забарвлення. У разі значного надлишку солей Мангану (II) ця реакція не дає позитивного ефекту, оскільки замість перманганатної кислоти HMnO_4 утворюється бурий осад $\text{MnO}(\text{OH})_2$:

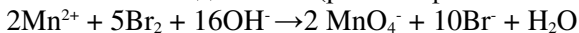


Цій реакції заважають іони-відновники (наприклад, галогенід-іони та ін.).

б) Реакція з галогенами. Окислення катіонів Mn^{2+} галогенами в лужному середовищі. Хлорна або бромна вода в лужному середовищі окисляють катіони Mn^{2+} в $\text{MnO}(\text{OH})_2$ – осад темно-бурого майже чорного кольору.



Цю реакцію проводять в присутності каталізатора CuSO_4 , тоді катіони Mn^{2+} окисляються до MnO_4^- (рожево-фіолетове забарвлення):

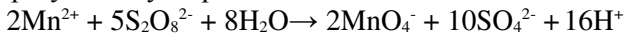


Цій реакції заважає присутність іонів – відновників.

В и к о н а н н я. В пробірку поміщають 1 краплю досліджуваного розчину, після чого розчин з пробірки виливають. На стінках пробірки залишається мінімальна кількість досліджуваного розчину. До нього додають 2 краплі 2 н розчину гідроксиду натрію та 1 краплю розчину сульфату міді, 5 - 6 капель бромної води і кип'ять.

в) Реакція з персульфатом амонію. Окислення катіонів Mn^{2+} персульфатом амонію.

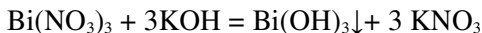
В и к о н а н н я. В пробірку поміщають декілька кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, після цього додають 2 мл розчину HNO_3 і 2 - 3 краплі розчину AgNO_3 в якості каталізатора. Суміш нагрівають до $70-80^\circ \text{C}$, вносять сліди розчину марганцю і спостерігають забарвлення розчину в результаті утворення іонів MnO_4^- :



Реакції катіонів Вісмуту (III) Bi^{3+}

1. Реакція з лугами. Реактив – лути NaOH , KOH .

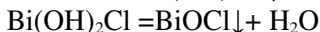
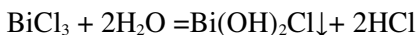
При дії лугів на розчини солей вісмуту утворюється осад гідроксиду вісмуту:



розчинний в розбавлених кислотах.

В и к о н а н н я. В пробірку поміщають 2 краплі розчину солі $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ і додають 2 краплі розчину NaOH або KOH відмічають випадання осаду гідроксиду вісмуту білого кольору.

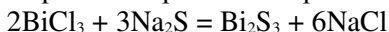
- 2. Гідроліз солей вісмуту.** Солі вісмуту гідролізують в водних розчинах з утворенням основних солей, у вигляді осаду.



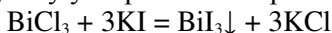
Осад розчинний в HCl , нерозчинний в винній кислоті. Дана реакція специфічна.

В пробірку поміщають 2-3 краплі розчину BiCl_3 , додають 10 крапель води. До осаду, який утворився, додають концентровану соляну кислоту.

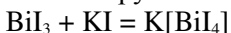
- 3. Реакції з сульфідом натрію.** Солі вісмуту в присутності сульфідів металів утворюють коричнево-чорне забарвлення.



- 4. Реакції з йодидом калію.** Катіони Bi^{3+} можна відкрити за допомогою KI , при цьому утворюється чорний осад BiI_3 .



При цьому необхідно уникати надлишку йодиду калію, так як осад BiI_3 розчиняється в надлишку KI з утворенням комплексної солі $\text{K}[\text{BiI}_4]$ червонувато-жовтого кольору:



В и к о н а н н я. В пробірку поміщають 3 - 4 краплі розчину солі вісмуту, додають 1 - 2 краплі розчину KI і спостерігають утворення осаду.

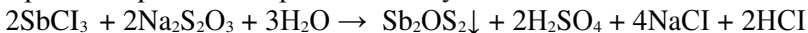
Реакції катіонів Сурьми (III) Sb^{3+}

- 1. Реакції з металами.** Реакція відновлення катіонів сурми до вільної сурми, яка випадає у вигляді чорних клаптів, дією металів. Реакцію проводять у середовищі HCl , в якій сурма знаходиться у стані катіонів та комплексних іонів. $[\text{SbCl}_6]^{3-}$, $[\text{SbCl}_6]^-$.

В и к о н а н н я. Дослідний розчин (1мл) підкислюють декількома краплями розчину хлороводневої кислоти, опускають кусок алюмінію, заліза або цинку і кип'ятять. Поверхня металу

вкривається чорним нальотом сурми. При великих кількостях сурми в досліджуваному розчині з'являються чорні клапти.

2. Реакція з тіосульфатом $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Катіони сурми можна відкривати реакцією з тіосульфатом, яка супроводжується утворенням оранжево-червоного осаду Sb_2OS_2 :

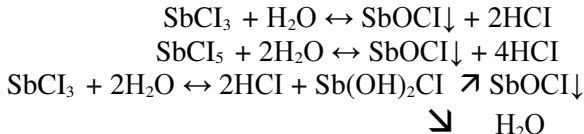


В и к о н а н н я. 2 - 3 краплі розчину хлориду сурми (III) підкислюють однією краплею сірчаної кислоти, додають 5 - 6 крапель води, кристалик тіосульфату натрію і нагрівають. Цій реакції заважають катіони Bi^{3+} , тому що утворюють чорний осад, який буде маскувати сіркоокис сурми.

Систематичний хід аналізу катіонів V групи

У ході аналізу катіонів V групи необхідно мати на увазі деякі особливості їх сполук:

а). Гідроліз солей вісмуту і сурми. Солі цих катіонів дуже легко можуть бути піддані гідролізу з утворенням осадів основних солей:



Основні солі сурми розчиняються в винній кислоті, що дає змогу відділити сурму від вісмуту. Для попередження гідролізу, з метою утримати іони сурми та вісмуту в розчині, до них додається кислота.

б) Розчинність гідроксиду магнію в розчині хлориду амонію.

На відміну від інших гідроксидів, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (білого кольору) легко розчинний в солях амонію, тобто не випадає в осад при дії NH_4OH на розчини солей. Ця властивість використовується в ході аналізу для вилучення катіонів Mg^{2+} від інших катіонів.

в) Нерозчинність MnO_2 в розведеній HNO_3 .

Із вихідного розчину в окремих порціях відкривають катіони :

Fe^{2+} - реакцією з $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Fe^{3+} - реакцією з $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Mn^{2+} - однією з характерних реакцій.

1. Відокремлюють вісмут і сурму у вигляді основних солей.

Наявність осаду у вихідному розчині свідчить про присутність сполук сурми, у вигляді основних солей. Вісмут може випадати при цьому частково або взагалі не випадати, так як його основні солі краще розчинні.

При наявності осаду в досліджуваному розчині, для повного вилучення із нього основних солей вісмуту і сурми, додають декілька капель 2 н розчину KCl або NaCl, розводять дистильованою водою (на 1/3) і кип'ятять. Осад основних солей (I), який випав, відділяють від розчину (I) і обробляють розчином винної кислоти, в якій розчиняються основні солі сурми.

Виннокислий розчин (II) відокремлюють від осаду (II) і відкривають в ньому сурму. Осад (II), який містить основні солі вісмуту розчиняються в азотній кислоті (1:1) при нагріванні і в розчині відкривають іони Bi^{3+} реакціями з йодидом калію або сіллю олова (II) в лужному середовищі.

Якщо початковий розчин не містить осаду, то спочатку роблять пробу на наявність в ньому солей вісмуту та сурми. Для цього декілька капель досліджуваного розчину розбавляють водою і кип'ятять. При випаданні осаду, в результаті такої проби, проводять відокремлення основних солей сурми і вісмуту описаним вище методом.

2. До фільтрату (I) , який залишився після відокремлення солей вісмуту та сурми, або до досліджуваного розчину, якщо він не містив вказаних солей, додають NaOH до слабо лужного середовища, декілька капель 3% перекису водню до окислення Fe^{2+} в Fe^{3+} і Mn^{2+} в MnO_2 і кип'ятять 2 - 3 хвилини (для розкладу надлишку перекису водню). В осад (III) випадають $Fe(OH)_3$, MnO_2 , $Mg(OH)_2$.

Осад (III) відокремлюють від розчину (III), промивають водою та обробляють розчином NH_4Cl для розчинення $Mg(OH)_2$.

В одержаному розчині (IV) відкривають катіони Mg^{2+} . $Fe(OH)_3$ та MnO_2 , які залишились в осаді (IV), розчиняють в 2 н азотній кислоті, в якій розчиняється $Fe(OH)_3$, та перевіряють одержаний розчин (V) на катіони Fe^{3+} .

Осад (V) MnO_2 , який залишився, розчиняють в декількох краплях концентрованої хлороводневої кислоти і перевіряють на вміст катіонів Mn^{2+} , якщо результати, одержані по п.3 недостатньо переконливі.

Контрольні запитання та завдання

1. Які катіони відносять до п'ятої аналітичної групи і яка речовина є груповим реактивом?
2. До якого типу електролітів належать гідроксиди катіонів п'ятої аналітичної групи і як вони дисоціюють?
3. Складіть рівняння реакцій розчинення магній гідроксиду в хлоридній кислоті та амоній хлориді.
4. Яка з наведених вище якісних реакцій на йони Mg^{2+} характеризується найбільшою чутливістю?
5. Чому сіро-зелений осад ферум (II) гідроксиду і магній манган (II) гідроксиду на повітрі перетворюються на бурий? Складіть рівняння реакцій, які пояснюють хімізм цих перетворень.
6. За допомогою яких реакцій можна відрізнити катіони Fe^{2+} від катіонів Fe^{3+} ?
7. Яка реакція на йони Fe (III) характеризується найбільшою чутливістю і специфічністю?
8. Наведіть приклади реакцій комплексоутворення, які використовують для виявлення катіонів п'ятої аналітичної групи.
9. Для виявлення яких катіонів п'ятої аналітичної групи використовують окисно-відновні реакції і які саме?
10. Допишіть рівняння ОВР і доберіть коефіцієнти методом електронного балансу:
а) $FeS + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + H_2SO_4 + NO_2 + \dots$
б) $MnSO_4 + NaBiO_3 + HNO_3 \rightarrow HMnO_4 + Bi(NO_3)_3 + \dots$
11. Складіть електронно-іонні схеми і закінчіть рівняння ОВР: а) $Fe^{2+} + MnO_4^- + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+} + \dots$
б) $Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + Cr^{3+} + \dots$
12. Напишіть рівняння реакцій гідролізу ферум (II) сульфату і ферум (II) хлориду. Вкажіть рН середовища розчинів цих солей.
13. Як виділити магній із гідроксидів катіонів V аналітичної групи?
14. Напишіть рівняння реакції, яке підтверджує властивості Fe (III) як окисника.
15. Як відокремити йони Mn^{2+} від Fe^{3+} і Bi^{3+} ?
16. Як відокремити Bi^{3+} від заліза