**ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ № 4**

***Тема:*** Якісніреакції катіонів V аналітичної групи: Fe2+, Fe3+, Mn2+, Mg2+, Bi3+ та Sb3+. Аналіз суміші катіонів V аналітичної групи.

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

***Контрольні запитання***

1. Назвати катіони V аналітичної групи, груповий реактив.
2. Якими властивостями володіють гідроксиди катіонів V аналітичної групи?
3. У чому розчиняється магнію гідроксид? Як виділити магній із гідроксидів катіонів V аналітичної групи?
4. Напишіть рівняння реакції, яке підтверджує властивості Fe(III) як окисника.
5. Як проходить гідроліз солей бісмуту?
6. Як відокремити іони Mn2+ від Fe3+ і Bi3+?
7. Як відокремити Bi3+ від Fe3+?

**ХАРАКТЕРИСТИКА V АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ КАТІОНІВ**

До V аналітичної групи катіонів відносяться іони Fe2+, Fe3+, Mn2+, Mg2+. Іони Mn2+ і Mg2+ - безбарвні, іони Fe2+ - блідо-зелені, а іони Fe3+ - жовті. Нітрати, сульфати і хлориди катіонів цієї групи добре розчиняються у воді. Гідроксиди катіонів цієї групи слабкі важкорозчинні електроліти. Вони не розчиняються в надлишку лугу і в розчині аміаку, чим відрізняються від гідроксидів ІV та VІ груп. Груповим реактивом є NaOH.

Усі солі катіонів V аналітичної групи піддаються гідролізу, особливо солі феруму (III).

Іони Fe2+, Fe3+ легко утворюють комплексні сполуки. Ця властивість широко використовується не тільки для відкриття, а й для маскування іонів Fe3+.

Катіони V аналітичної групи мають змінну ступінь окиснення (крім магнію) і тому для них характерні окисно-відновні реакції. Ця властивість використовується для відкриття іонів Mn2+ (окиснення до фіолетового іона MnО4-).

Свіжоосаджені сульфіди та гідроксиди катіонів V аналітичної групи аморфні і здатні досить легко переходити в колоїдний стан. Це відбувається в тому випадку, коли за певних умов зростання часток важкорозчинної сполуки затримується і утворюються так звані колоїдні частинки. Таким чином, важкорозчинні сполуки не випадають в осад, а утворюють колоїдний розчин, що займає проміжне положення між грубими суспензіями та істинними розчинами. Якщо в колоїдний розчин додати надлишок будь-якого електроліту, відбувається процес коагуляції: утворюються великі частки які починають швидко осідати. Коагуляції також сприяє підвищення температури. Схильність сульфідів і гідроксидів утворювати колоїдні розчини ускладнює аналіз, тому що колоїдні частинки не можуть бути відокремлені центрифугуванням. Тому осадження необхідно вести в умовах, що сприяють руйнуванню колоїдних часток, тобто при нагріванні розчину і додавання до нього електроліту. Промивати такі осади треба гарячою водою з невеликою кількістю електроліту (зазвичай додають амонію хлорид або нітрат). Якщо цього не зробити, то при промиванні водою електроліт з осаду повністю видаляється і частинки осаду знову утворюють колоїдний розчин.

Ферум, манган і магній відносяться до елементів, необхідних для життєдіяльності організму людини. Ферум входить до складу гемоглобіну і ряду ферментів. Більша частина феруму міститься в гемоглобіні еритроцитів, частина знаходиться в печінці в сполученні з білком. Манган бере участь в обміні вуглеводів. Кількість магнію в природній воді визначає її твердість. Солі магнію необхідні для живлення рослин, тому що магній входить до складу хлорофілу. Магній міститься в тілі людини, в основному в кістковій тканині, і, крім того, регулює роботу серця. У медицині знайшли застосування калію перманганат КМnО4, розчин якого використовується як антисептичний засіб. Препарати феруму застосовують при анемії. Магнію сульфат використовується як проносний, заспокійливий та спазмолітичний засіб.

**Характерні реакції катіонів Fe2+**

1. Реактив диметилгліоксим (реактив Чугаєва).

Диметилгліоксим утворює з катіоном Fe2+ комплексну сіль кармінно-червоного кольору складу: [Fe(C4H7N2O2)2].

В пробірку поміщають 3-4 краплі розчину солі феруму (II), додають розчин аміаку до лужного середовища (проба лакмусовим або універсальним папірцем) і 2-3 краплі розчину диметилгліоксиму.

1. Реактив α,α′-дипіридил.

α,α-дипіридил з катіоном Fe2+ утворює в кислих розчинах комплексну сполуку червоного кольору.

В пробірку поміщають 3-4 краплі розчину солі феруму (II), додають 2-3 краплі розчину хлоридної кислоти і 2-3 краплі розчину реактиву.

1. Реактив калій гексаціаноферат (III).

З калій гексаціанофератом (III) катіон Fe2+ утворює темно-синій осад турнбуленової сині Fe3[Fe(CN)6]2. Напишіть рівняння реакції. Осад нерозчинний в слабко лужному середовищі, розчинний в надлишку реактиву, руйнується в лужному середовищі.

Практично реакцію виконують наступним чином: до 1-2 крапель досліджуваного розчину додають 1-2 краплі 2н розчину хлоридної кислоти і 1-2 краплі реактиву. В солянокислому середовищі реакція є практично специфічною, так як осади, які утворюють катіони Mn2+, Bi3+ з реактивом, розчинні в хлоридній кислоті.

**Характерні реакції катіонів Fe3+**

1. Реактив калій гексаціаноферат (II).

З калій гексаціанофератом (II) цей катіон утворює темно-синій осад берлінської лазурі Fe4[Fe(CN)6]3. Напишіть рівняння реакції.

Реакцію проводять в слабко кислому середовищі (1-2 краплі 2н розчину HCl). З цим реактивом дають осади катіони Mn2+, Bi3+, Fe2+. Колір цих осадів менш характерний, ніж у берлінської лазурі: Mn2[Fe(CN)6] – білого кольору, Fe2[Fe(CN)6] – білий, синіє на повітрі по мірі окиснення, осад з катіонами Bi3+ - брудно-жовтого кольору. Тому темно-синій осад берлінської лазурі Fe4[Fe(CN)6]3 і більша чутливість роблять цю реакцію дуже характерною для катіонів Fe3+.

2. Реактив роданід-іони.

Роданід-іони з катіонами Fe 3+ утворюють ферум (ІІІ) роданід – розчинну сполуку інтенсивного темно-червоного кольору. Реакція зворотня, але дуже чутлива.

У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину солі феруму (III), додають 1-2 краплі насиченого розчину NH4CNSабо KCNS.

**Характерні реакції катіонів Mn2+**

Найбільш характерними і навіть специфічними для катіонів Mn2+  є реакції окиснення. Ці реакції дозволяють відкривати катіони Mn2+ в присутності катіонів інших аналітичних груп.

1. Реактив плюмбум оксид (IV).

У кислому середовищі катіони Mn2+ окиснюють плюмбум оксидом (IV).

До 1 мл нітратної кислоти додають небагато порошку PbO2, нагрівають до кипіння, а потім додають 1 краплю розведеного в 10 разів розчину манган нітрату або сульфату і знову нагрівають. Після відстоювання помічаємо рожево-фіолетове забарвлення розчину, характерне для іонів MnO4-:

2Mn2+ + 5PbO2 + 4H+ → 2MnO4- + 5Pb2+ +2H2O

Цій реакції заважають іони-відновники (наприклад, галогенід-іони та ін.) і надлишок самих катіонів Mn2+, так як при цьому може протікати реакція:

2MnO4- + 3Mn2+ + 7H2O→ 5H2MnO3↓ + 4H+

1. Реактив – галогени.

Окиснення катіонів Mn2+ галогенами в лужному середовищі.

Хлорна або бромна вода в лужному середовищі окиснюють катіони Mn2+ до MnO(OH)2 – осад темно-бурого, майже чорного кольору.

Mn2+ + Br2 + 4OH- → MnO(OH)2↓ + 2Br- + H2O

Цю реакцію проводять в присутності каталізатора CuSO4, тоді катіони Mn2+ окиснюються до MnO4- (рожево-фіолетове забарвлення):

2Mn2+ + 5Br2 + 16OH- →2MnO4- + 10Br- + H2O

Цій реакції заважає присутність іонів-відновників.

У 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 2н розчину натрій гідроксиду та 1 краплю розчину купрум сульфату, 5-6 крапель бромної води і кип’ятять.

1. Реактив амоній персульфат.

Окиснення катіонів Mn2+ амонію персульфатом.

У пробірку поміщають декілька кристалів (NH4)2S2O8, після цього додають 2мл розчинуHNO3 і 2-3 краплі розчину AgNO3 в якості каталізатора. Суміш нагрівають до 70-80о С, вносять сліди розчину мангану і спостерігають забарвлення розчину в результаті утворення іонів MnO4-:

2Mn2+ + 5S2O82- + 8H2O→ 2MnO4- + 10SO42- +16H+

**Характерні реакції катіонів Mg2+**

1. Реактив натрій гідрофосфат Na2HPO4 в присутності NH3 і NH4Cl утворює з катіонами Mg2+ білий кристалічний осад MgNH4PO4.

Реакцію проводять при додаванні NH4Cl, щоб уникнути утворення осаду Mg(OH)2.

До 1 мл досліджуваного розчину додають кілька крапель розчину NH3 (до запаху аміаку), стільки ж розчину NH4Cl, а потім повільно краплями Na2HPO4. Напишіть рівняння реакції.

2. Реактив магнезон.

Барвник магнезон, розчин якого в лужному середовищі забарвлений в червоний або червоно-фіолетовий колір, має властивість адсорбуватися на осаді Mg(OH)2 з утворенням продуктів адсорбції, забарвлених в синій колір.

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

**Характерні реакції катіонів Bi3+**

1. Реактив – луги NaOH, KOH.

При дії лугів на розчини солей бісмуту утворюється осад бісмут гідроксиду, розчинний в розбавлених кислотах.

Bi(NO3)3 + 3KOH = Bi(OH)3↓+ 3 KNO3

В пробірку поміщають 2 краплі розчину солі Bi(NO3)3 і додають 2 краплі розчину NaOH або KOH, відмічають випадання осаду бісмут гідроксиду білого кольору.

1. Гідроліз солей бісмуту.

Солі бісмуту гідролізують в водних розчинах з утворенням основних солей, у вигляді осаду.

BiCl3 + 2H2O = Bi(OH)2Cl↓+ 2HCl

Bi(OH)2Cl = BiOCl↓+ H2O

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

У пробірку поміщають 2-3 краплі розчину BiCl3, додають 10 крапель води. До осаду, який утворився, додають концентровану хлоридну кислоту.

3. Реактив натрій сульфід.

Солі бісмуту в присутності сульфідів металів утворюють коричнево-чорне забарвлення.

2BiCl3 + 3Na2S = Bi2S3 + 6NaCl

4. Реактив калій йодид.

Катіони Bi3+ можна відкрити за допомогою KI, при цьому утворюється чорний осад BiI3.

BiCl3 + 3KI = BiI3↓ + 3KCl

При цьому необхідно уникати надлишку калій йодиду, так як осад BiI3 розчиняється в надлишку KI з утворенням комплексної солі K[BiI4] червонувато-жовтого кольору:

BiI3 + KI = K[BiI4]

У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину солі бісмуту, додають 1-2 краплі розчину KI і спостерігають утворення осаду.

**Характерні реакції катіонів Sb3+**

1. Реактив метали.

Реакція відновлення катіонів стибію до вільного стибію, який випадає у вигляді чорних клаптів, дією металів. Реакцію проводять у середовищі НСІ, в якій стибій знаходиться у стані катіонів та комплексних іонів [SbCI6]3-, [SbCI6]-.

Дослідний розчин (1мл) підкиснюють декількома краплинами розчину хлоридної кислоти, опускають шматок алюмінію, заліза або цинку і кип’ятять. Поверхня металу вкривається чорним нальотом стибію. При великих кількостях стибію в досліджуваному розчині з’являються чорні клапті.

2. Реактив Na2S2О3.

Катіони стибію можна відкривати реакцією з тіосульфатом, яка супроводжується утворенням оранжево-червоного осаду Sb2ОS2:

2SbCI3  + 2Na2S2О3 + 3Н2О → Sb2ОS2↓ + 2Н2SО4 + 4NaСІ + 2НСІ

2-3 краплі розчину стибій хлориду (ΙΙΙ) підкиснюють 1 краплею сульфатної кислоти, додають 5-6 крапель води, кристалик натрій тіосульфату і нагрівають. Цій реакції заважають катіони Ві3+, тому що утворюють чорний осад, який буде маскувати стибій сіркоокис.

**Систематичний хід аналізу катіонів V групи**

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

а) Гідроліз солей бісмуту і стибію.

Солі цих катіонів дуже легко можуть бути піддані гідролізу з утворенням осадів основних солей:

SbCI3  + Н2О ↔ SbОСІ↓ + 2НСІ

SbCI5  + 2Н2О ↔ SbОСІ↓ + 4НСІ

SbCI3  + 2Н2О ↔ 2НСІ + Ві(ОН)2СІ 🡭 ВіОСІ↓

* Н2О

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

б) Розчинність магнію гідроксиду в розчині амонію хлориду.

На відміну від інших гідроксидів, Mg(OH)2 (білого кольору) легко розчинний в солях амонію, тобто не випадає в осад при дії NH4OH на розчини солей. Ця властивість використовується в ході аналізу для вилучення катіонів Mg2+ від інших катіонів.

в) Нерозчинність MnO2 в розведеній HNO3.

Із вихідного розчину в окремих порціях відкривають катіони:

Fe2+ - реакцією з K3[Fe(CN)]6

Fe3+ - реакцією з K4[Fe(CN)]6

Mn2+- однією з характерних реакцій.

1. Відокремлюють бісмут і стибій у вигляді основних солей.

Наявність осаду у вихідному розчині свідчить про присутність сполук стибію у вигляді основних солей.

Бісмут 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 бісмуту і стибію, додають декілька крапель 2н 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 стибію.

Виннокислий розчин (II) відокремлюють від осаду (II) і відкривають в ньому стибій. Осад (II), який містить основні солі бісмуту розчиняються в нітратній кислоті (1:1) при нагріванні і в розчині відкривають іони Bi3+ реакціями з калію йодидом або сіллю стануму (II) в лужному середовищі.

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

2. До фільтрату (I), який залишився після відокремлення солей бісмуту та стибію, або до досліджуваного розчину, якщо він не містив вказаних солей, додають NaOH до слабко лужного середовища, декілька крапель 3% перекису водню до окиснення Fe2+ в Fe3+ і Mn2+ в MnO2 і кип’ятять 2-3 хвилини (для розкладу надлишку перекису водню). В осад (III) випадають Fe(OH)3,MnO2,Mg(OH)2.

Осад (III) відокремлюють від розчину (III), промивають водою та обробляють розчином NH4Cl для розчинення Mg(OH)2.

В одержаному розчині (IV) відкривають катіони Mg2+, Fe(OH)3 та MnO2 , які залишились в осаді (IV), розчиняють в 2н нітратній кислоті, в якій розчиняється Fe(OH)3, та перевіряють одержаний розчин (V) на катіони Fe3+.

Осад (V) MnO2, який залишився, розчиняють в декількох краплях концентрованої хлоридної кислоти і перевіряють на вміст катіонів Mn2+, якщо результати, одержані по п.3 недостатньо переконливі.