

# Физико-химический анализ

## 5 аналитическая группа катионов

## Кислотно-основная классификация катионов по группам

	Катионы	Групповой реагент
I	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Отсутствует
II	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}(\text{I}), \text{Pb}^{2+}$	Раствор $\text{HCl}$ (2 M)
III	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	Раствор $\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 M)
IV	$\text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Cr}^{3+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}$	Раствор $\text{NaOH}$ или $\text{KOH}$ (2M), иногда в присутствии $\text{H}_2\text{O}_2$
V	$\text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Bi}^{3+}$	Раствор $\text{NaOH}$ (2M) или раствор $\text{NH}_3$ (25%-й)
VI	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Hg}^{2+}(\text{II}), \text{Ni}^{2+}$	Раствор $\text{NH}_3$ (25%-й)

# Аналитические реакции катионов пятой группы по кислотно-основной классификации: $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$

## Общая характеристика группы.

Ионы  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  - бесцветные, ионы  $\text{Fe}^{2+}$  - бледно-зеленые, а ионы  $\text{Fe}^{3+}$  — 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.

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

Ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  легко образуют комплексные соединения. Это свойство широко используется не только для открытия, но и для маскировки ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

**Элементы пятой аналитической группы** имеют переменную степень окисления (кроме магния) и поэтому для них характерны окислительно-восстановительные реакции. Это свойство используется для открытия ионов  $Mn^{2+}$  (окисление до фиолетового иона  $MnO_4^-$ ).

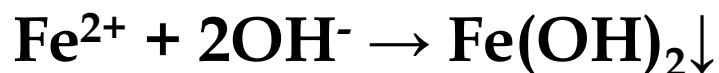
**Свежеосажденные** сульфиды и гидроксиды элементов пятой аналитической группы аморфны и способны довольно легко переходить в коллоидное состояние. Это происходит в том случае, когда при определенных условиях рост частиц труднорастворимого соединения задерживается и образуются так называемые коллоидные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

Групповым реагентом является  $\text{NaOH}$ .



## Реакции катиона железа (II) Fe<sup>2+</sup>

1. Гидроксиды щелочных металлов NaOH и KOH количественно осаждают гидроксид железа (II) бледно-зеленого цвета:

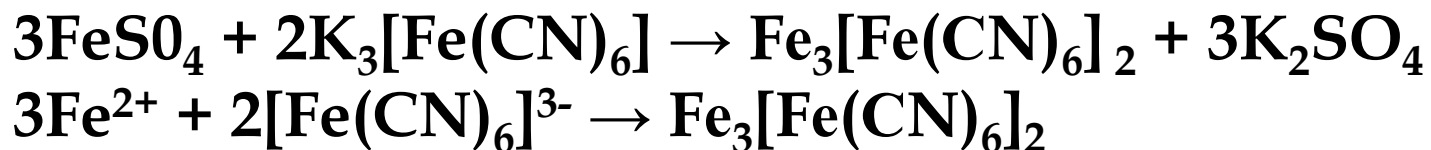


Гидроксид растворяется в кислотах, но не растворяется в щелочах

При стоянии на воздухе осадок быстро буреет вследствие окисления до гидроксида железа (III):

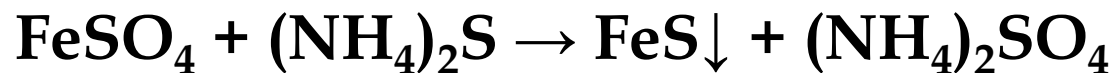


**2. Гексацианоферрат (III) калия  $3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  выделяет темно-синий осадок турнбулевой сини:**



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  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  количественно осаждает железо (II) в виде сульфида железа (II) черного цвета:**

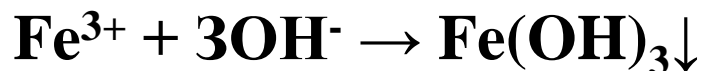
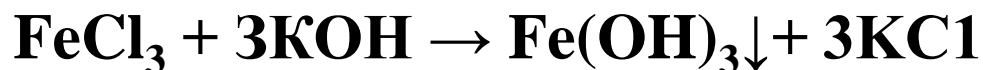


Осадок растворяется в кислотах. Данная реакция является фармакопейной.



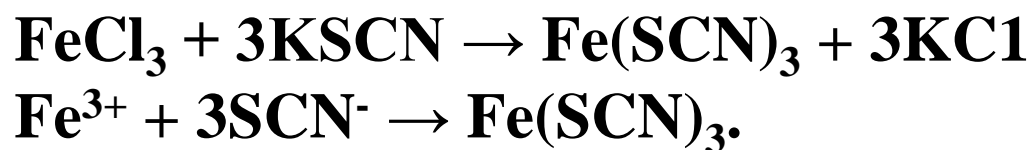
# Реакции катиона железа (III) $\text{Fe}^{3+}$

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



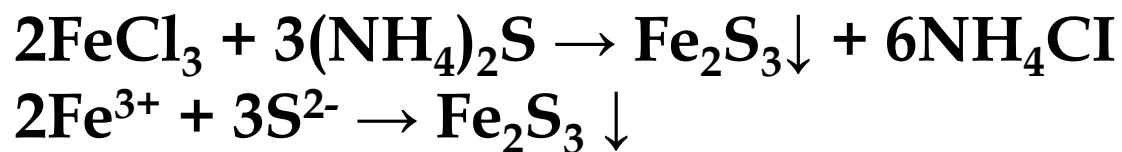
Гидроксид железа (III) растворяется в кислотах, но не растворяется в избытке щелочей.

**2. Роданид калия KSCN** 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:



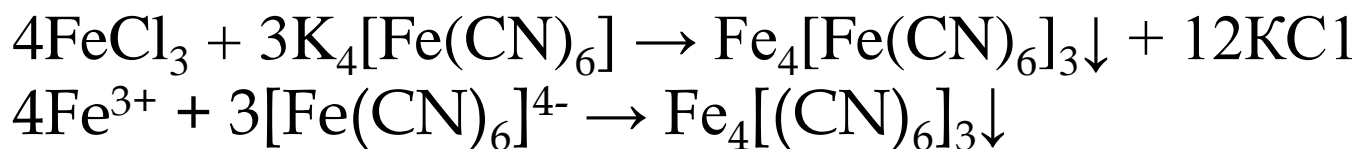
Реакция обратима, поэтому для повышения ее чувствительности реактив должен быть взят в избытке. Реакция фармакопейная.

**3. Сульфид аммония**  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , прибавленный к раствору солям железа (III), дает черный осадок сульфида железа (III):



Этот осадок растворяется в кислотах.

**4. Гексацианоферрат (II) калия  $K_4 Fe(CN)_6$ ]** осаждает из нейтральных или кислых растворов солей железа (III) берлинскую лазурь - осадок интенсивного синего цвета:



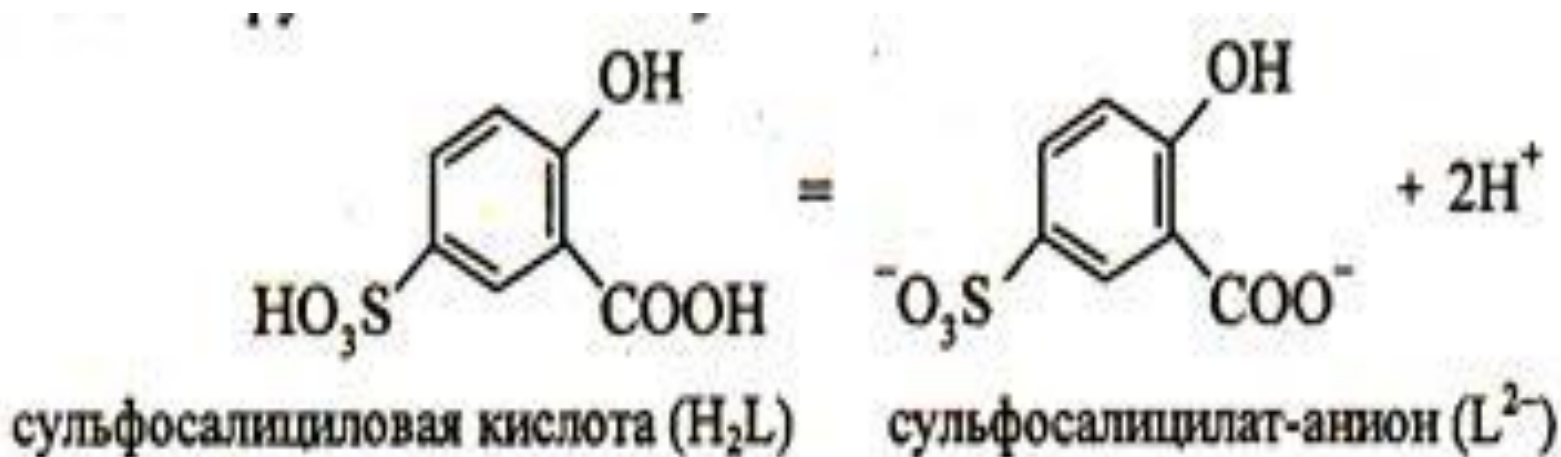
В кислотах осадок заметно не растворяется, щелочи его разлагают. Реакция очень чувствительна и поэтому обычно применяется для определения  $Fe^{3+}$  в анализируемых растворах.

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



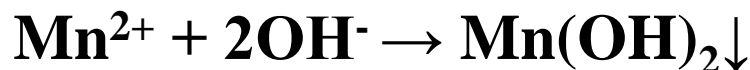
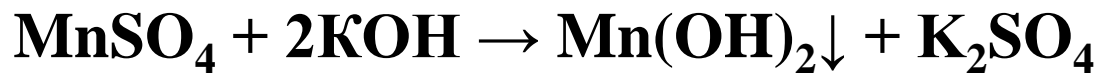
Выполнение реакции. На фильтровальную бумагу наносят последовательно по одной капле растворов FeCl<sub>3</sub>, HCl и KI. Наблюдают появление бурого пятна. При добавлении 1 капли крахмала пятно становится темно-синим.

**6. Реакция с сульфосалициловой кислотой.** Катион  $\text{Fe}^{3+}$  реагирует в водных растворах с сульфосалициловой кислотой с образованием окрашенных комплексов. Наиболее устойчив комплекс желтого цвета. Точное строение комплексов в растворе неизвестно.

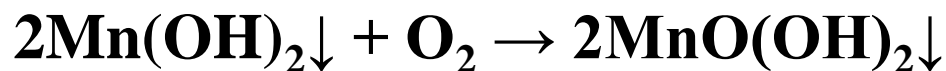


## Реакции катиона марганца (II) $Mn^{2+}$

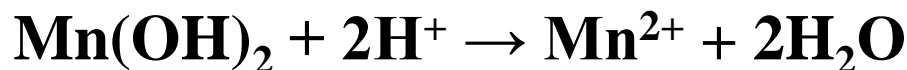
1. Гидроксиды щелочных металлов NaOH и KOH с солями марганца (II) дают белый осадок гидроксида марганца (II):



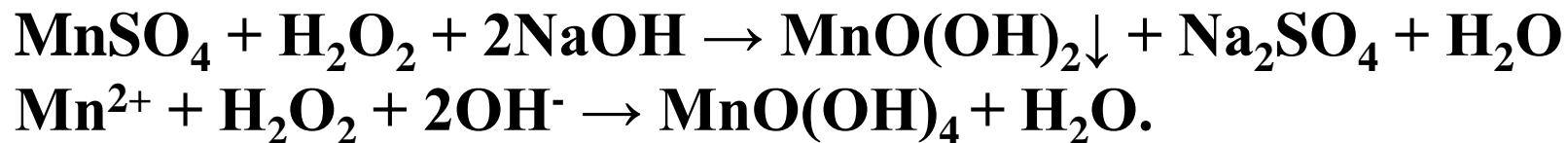
Осадок быстро бурет на воздухе вследствие окисления кислородом воздуха до  $MnO(OH)_2$  ( $H_2MnO_3$ )



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



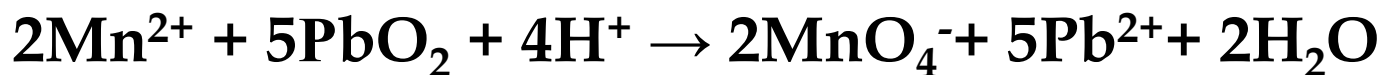
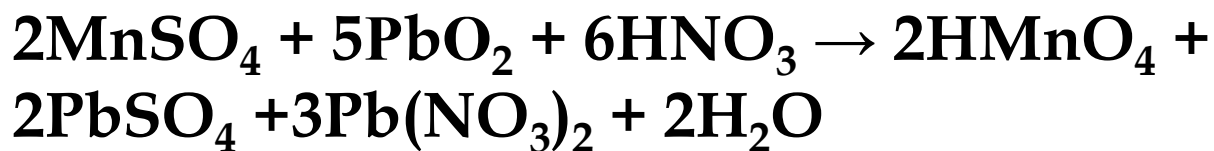
**2. Пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щелочной среде окисляет соли марганца (II) до темно-бурого осадка  $\text{H}_2\text{MnO}_3$  или  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ :**



Бромная вода оказывает такое же действие. В отличие от  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  осадок  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  не растворяется в разбавленной серной кислоте.

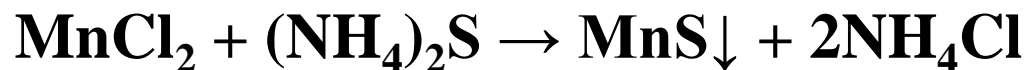


**3. Диоксид свинца  $\text{PbO}_2$**  в присутствии концентрированной азотной кислоты при нагревании окисляет  $\text{Mn(II)}$  до  $\text{MnO}_4^-$  с образованием марганцевой кислоты малинового цвета:



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. Реакцию необходимо проводить в избытке реактива  $\text{PbO}_2$

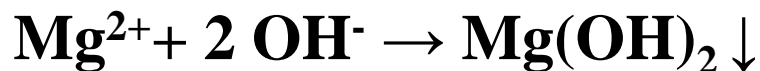
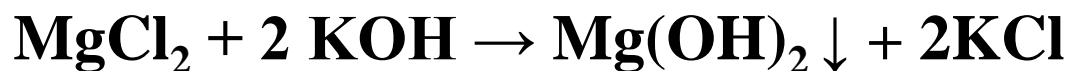
**4. Сульфид аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , прибавленный к раствору солям марганца (II), дает розово-телесный осадок сульфида марганца (II):**



Этот осадок растворяется в разбавленных кислотах.

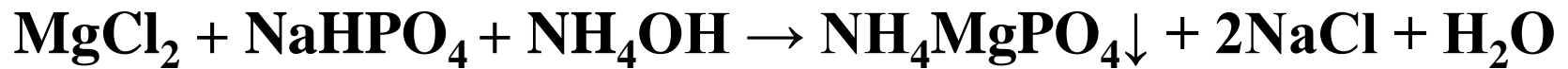
# Реакции катиона магния $\text{Mg}^{2+}$

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



в присутствии аммонийных солей осаждение не может быть полным. При высокой концентрации солей аммония осадок  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  может совсем не образовываться, так  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  как растворяется в избытке аммонийных солей:

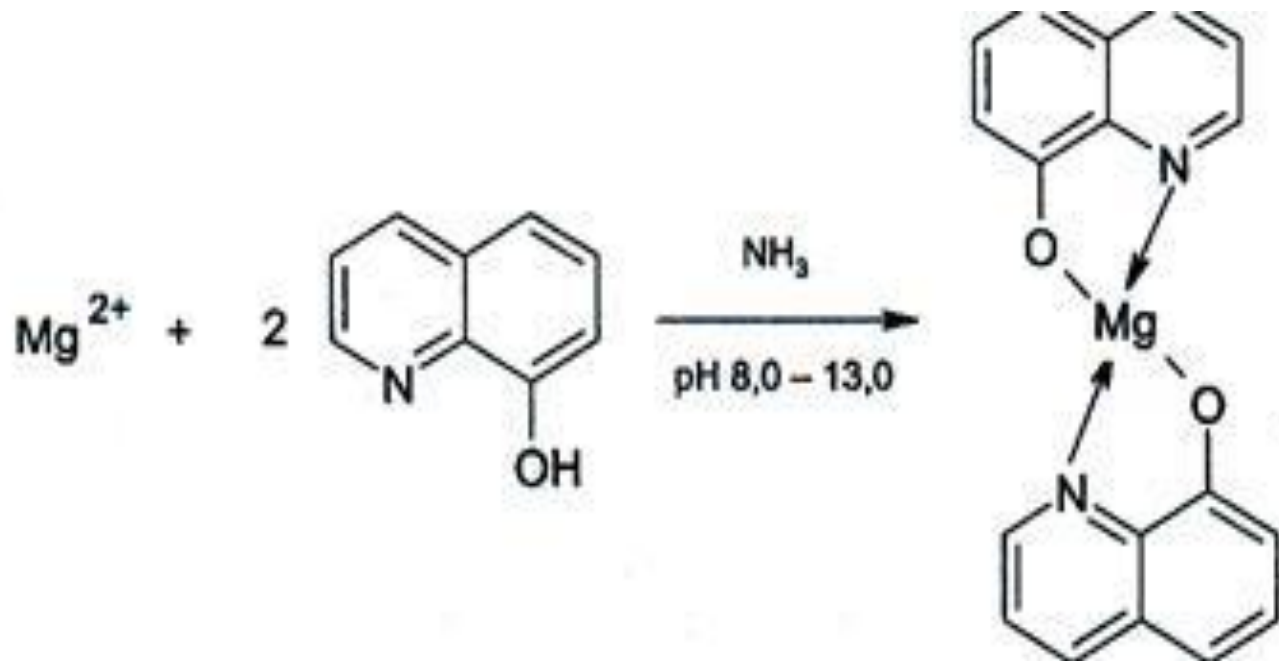
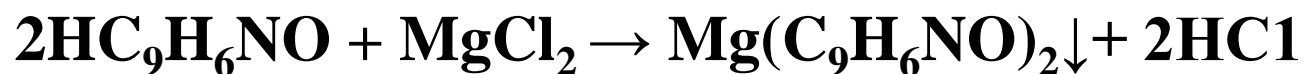
**2. Гидрофосфат натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$**  является характерным реактивом на магний. В растворах солей магния, содержащих хлорид аммония, в присутствии аммиака образуется белый мелкокристаллический осадок аммония-магния - фосфат



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  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и соединяют их стеклянной палочкой, потирая по стеклу. Выпавшие кристаллы рассматривают под микроскопом

**3. Оксихинолин**  $\text{HC}_9\text{H}_6\text{NO}$ . Катионы  $\text{Mg}^{2+}$  с оксихинолином образуют в аммиачной среде при  $\text{pH} \approx 8-13$  (лучше - при нагревании) зеленовато-желтый кристаллический осадок оксихинолята магния:



# Схема анализа смеси катионов V аналитической группы

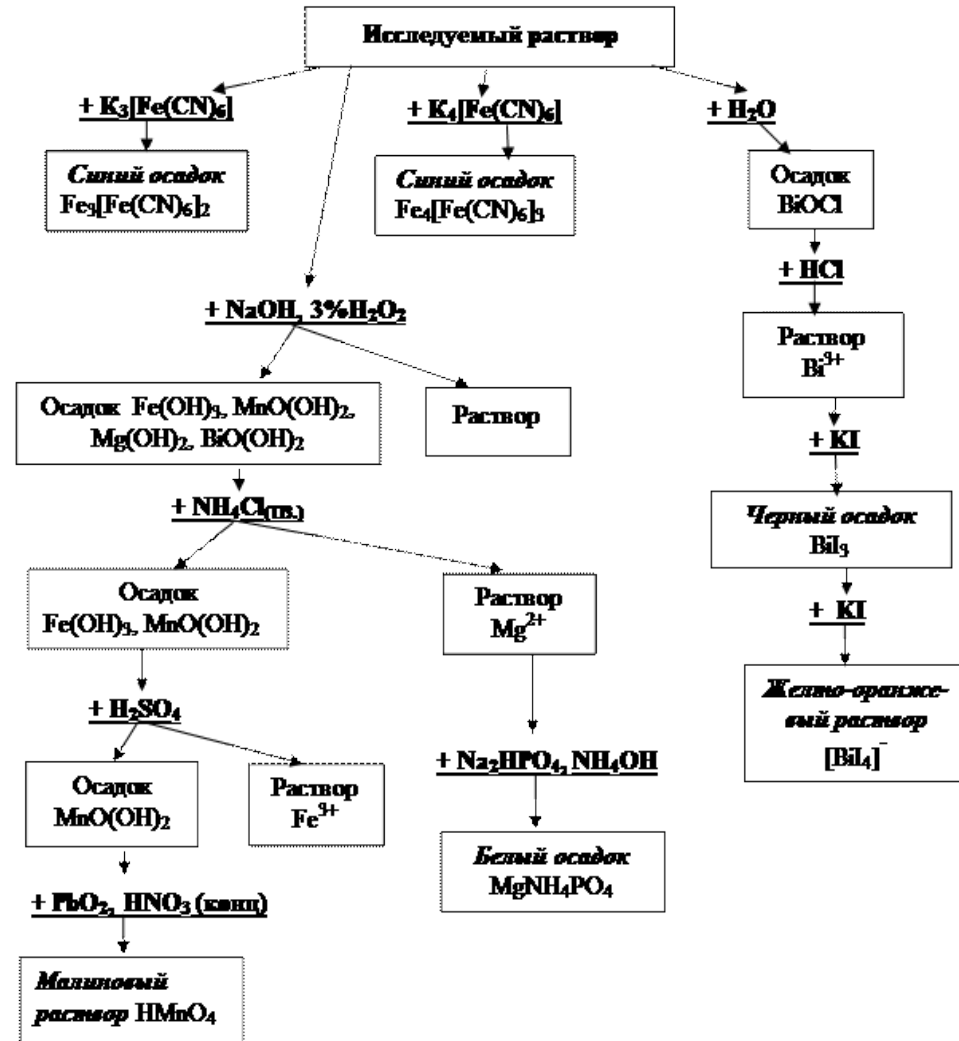


Рис. 5 Схема анализа катионов пятой аналитической группы

## *Применение катионов пятой аналитической группы:*

**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  $\text{KMnO}_4$ , 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.



