

INSTRUKCJA DO ZAJĘĆ LABORATORYJNYCH

Ćw. 8. PODSTAWY CHEMICZNEJ ANALIZY JAKOŚCIOWEJ

WPROWADZENIE

Identyfikacja jonów występujących w roztworach wymaga przeprowadzenia szeregu reakcji chemicznych w wyniku których następuje zmiana barwy roztworu lub wytrącają się trudno rozpuszczalne związki o charakterystycznych właściwościach (postać osadu, barwa, rozpuszczalność w kwasach i zasadach). Reakcje pozwalające wykrywać oraz rozdzielać składniki badanej substancji nazywane są reakcjami charakterystycznymi.

Reakcje charakterystyczne można podzielić na:

- reakcje grupowe,
- selektywne
- specyficzne.

Reakcje grupowe obejmują pewną liczbę jonów, które w określonych warunkach z odczynnikiem grupowym tworzą trudno rozpuszczalne osady (w przypadku kationów oraz anionów) lub ulegają np. rozkładowi z wydzielaniem gazów (w przypadku anionów). Stanowią one podstawę podziału kationów i anionów na grupy analityczne.

Na podstawie reakcji z odczynnikiem grupowym najczęściej spotykane kationy dzieli się najczęściej na pięć grup analitycznych. Odczynniki grupowe pozwalają na rozdzielanie jonów należących do różnych grup analitycznych od siebie. Stosuje się je kolejno po sobie zaczynając od odczynnika grupy I. Roztwór po usunięciu kationów danej grupy, wykorzystuje się do wydzielenia osadu zawierającego kationy następnej grupy analitycznej.

Odczynniki grupowymi dla kationów mogą być HCl, H₂SO₄, (NH₂)₂CO₃, H₂S, (NH₄)₂S. Kolejność stosowanych odczynników grupowych oraz przynależność kationów do określonej grupy jest zależna od przyjętego schematu. Podział kationów na grupy analityczne przyjęty przez Z. Szmala i T. Lipca przedstawiony jest w tabeli 1.

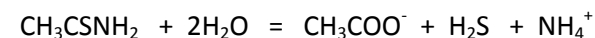
Kationy I grupy wytrącają się z 3 M HCl w postaci trudno rozpuszczalnych chlorków, które nie rozpuszczają się w rozcieńczonych kwasach. Druga grupa kationów z odczynnikiem grupowym (1,5 M H₂SO₄) wytrąca się w postaci trudno rozpuszczalnych siarczanów(VI).

Kationy grupy III z jonami S²⁻ wytrącają się w środowisku rozcieńczonego H₂SO₄. Siarczki III grupy są nierozpuszczalne w rozcieńczonych kwasach (HCl, H₂SO₄); rozpuszczają się w HNO₃, wodzie królewskiej oraz w stężonym HCl. Grupa III podzielona jest na dwie podgrupy. Podział kationów grupy III na podgrupy IIIA i IIIB oparty jest na różnicy rozpuszczalności siarczków tych metali w roztworze KOH. Siarczki CuS, CdS, HgS i Bi₂S₃ nie roztwarzają się w roztworze KOH w przeciwieństwie do siarczków podgrupy IIIB tzn. As₂S₃, As₂S₅, Sb₂S₃, Sb₂S₅, SnS, SnS₂, które roztwarzają się w roztworze KOH z utworzeniem tiosoli.

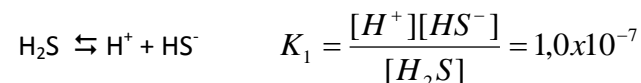
Tab. 1. Podział kationów na grupy analityczne

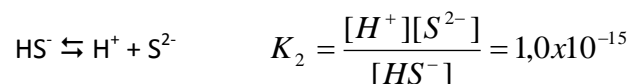
Grupa	Odczynnik grupowy	Jony	Skład osadu
I	HCl (3 M)	Ag ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Pb ²⁺	AgCl, Hg ₂ Cl ₂ , PbCl ₂
II	H ₂ SO ₄ (1.5M)	Ba ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺	BaSO ₄ , CaSO ₄ , SrSO ₄
III	AKT w środowisku rozcieńczonego H ₂ SO ₄ (pH ≈ 0.5)	IIIA: Hg ²⁺ , Bi ³⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ IIIB: As ³⁺ , As ⁵⁺ , Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺	HgS, Bi ₂ S ₃ , CuS, CdS, As ₂ S ₃ , As ₂ S ₅ , Sb ₂ S ₃ , Sb ₂ S ₅ , SnS, SnS ₂ ,
IV	AKT w środowisku NH ₃ ·H ₂ O i NH ₄ Cl (pH ≈ 8)	Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺	Al(OH) ₃ , Cr(OH) ₃ , FeS, Fe ₂ S ₃ , NiS, CoS, MnS, ZnS
V	brak	Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺	brak

Źródłem jonów S²⁻ potrzebnych do wytrącenia siarczków III i IV grupy jest amid kwasu tiooctowego (AKT), który w roztworze wodnym hydrolizuje z utworzeniem siarkowodoru:



Powstały H₂S w roztworach wodnych ulega dysocjacji dwustopniowej:





W środowisku kwaśnym stężenie jonów S^{2-} jest znacznie mniejsze niż w wodnym roztworze H_2S , ale wystarczające do wytrącenia siarczków grupy III (iloczyn rozpuszczalności Ir w granicach $10^{-28} - 10^{-72}$). Przekroczenie iloczynów rozpuszczalności niektórych siarczków kationów IV grupy jest możliwe w środowisku słabo kwaśnym (CoS , NiS), jednak wytrącanie większości siarczków IV grupy należy prowadzić w środowisku zasadowym (w obecności buforu amonowego). Iloczyn rozpuszczalności siarczków kationów IV grupy są znacznie wyższe niż siarczków grupy III, wynoszą $10^{-15} - 10^{-27}$.

Do IV grupy kationów należą jony, których siarczki (lub wodorotlenki Cr^{3+} i Al^{3+}) są nierozpuszczalne w wodzie, natomiast rozpuszczalne w rozcieńczonych kwasach. Siarczki Al_2S_3 oraz Cr_2S_3 mogą powstać tylko w warunkach bezwodnych.

V grupa kationów nie ma odczynnika grupowego, a odczynniki poprzednich grup nie wytrącają jonów należących do tej grupy. Jon NH_4^+ wykrywa się na początku analizy, przed oddzieleniem grupy I i następnym.

Po stwierdzeniu za pomocą reakcji z odczynnikiem grupowym, do której grupy należy kation lub kationy występujące w badanym roztworze, można na podstawie reakcji selektywnych i specyficznych zidentyfikować ten jon. Wytrącony osad zawierający kationy danej grupy rozтворя się w odpowiednio dobranym odczynniku i wykonuje reakcje charakterystyczne (selektywne i specyficzne) w celu identyfikacji poszczególnych kationów.

Specyficzność czy selektywność odczynnika zależy w dużym stopniu od warunków reakcji. Ten sam odczynnik, zależnie od dobranych warunków, może być specyficznym, selektywnym lub grupowym.

Reakcje selektywne dotyczą ograniczonej liczby jonów (minimum dwóch). Przykładem odczynnika selektywnego jest tiocyjanian potasu, który z jonami Co^{2+} i Fe^{3+} tworzy barwne, rozpuszczalne kompleksy. W obecności jonów fluorkowych maskujących jony Fe^{3+} tiocyjanian może być odczynnikiem specyficznym dla jonów Co^{2+} , z którymi tworzy niebiesko zabarwione jony tetracyjanokobaltanowe(II).

Do reakcji specyficznych należą reakcje, które zachodzą jednoznacznie tylko dla jednego jonu, to znaczy pozwalają na wykrycie danego jonu w obecności innych, występujących w roztworze. Reakcją specyficzną dla jonów Ni^{2+} jest reakcja z dimetyloglioksymem. W środowisku słabo zasadowym wytrąca się czerwony, krystaliczny osad. W roztworach amoniakalnych z dimetyloglioksymem reagują również jony Cu^{2+} , Co^{2+} i Fe^{3+} , ale ich połączenia z tym odczynnikiem są

rozpuszczalne. Przykładem reakcji specyficznej dla jonów manganu(II) jest reakcja Cruma (utleniania jonów Mn^{2+} do MnO_4^- przy użyciu Pb_3O_4).

Niektóre metale można identyfikować na podstawie zabarwienie płomienia podczas ogrzewania na druciku platynowym ich lotnych związków. Intensywne żółte zabarwienie płomienia wskazuje na obecność sodu, ceglastoczerwone wskazuje na obecność wapnia, karminowoczerwone – strontu, zielone – baru, miedzi.

Analiza anionów jest nieco bardziej skomplikowana niż analiza kationów. Do wykrywania poszczególnych grup anionów najczęściej stosuje się odrębne, niezależne roztwory próbek wyjściowych. Reakcje anionów prowadzące do wytrącania osadów, ich rozkładu z wydzieleniem charakterystycznych produktów lub tworzenia barwnych związków kompleksowych stanowią podstawę ich podziałów na grupy analityczne. Wykorzystuje się różnice w rozpuszczalności soli badanych anionów z jonami srebra, baru, strontu i cynku w kwasie azotowym(V) oraz reakcje z kwasem siarkowym(VI) lub solnym. Klasyczny podział na 7 grup anionów (według Bunsena), opiera się na różnej rozpuszczalności w HNO_3 wytrąconych produktów reakcji z azotanem(V) srebra lub chlorkiem baru.

W podziale na cztery grupy analityczne anionów (Tab. 2) wykorzystywane są reakcje z odczynnikiem grupowym takimi jak kwas solny, mieszanina chlorku baru i chlorku wapnia oraz azotan(V) srebra.

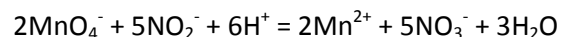
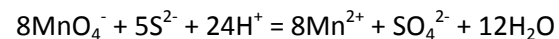
Tab. 2. Podział anionów na grupy analityczne.

Grupa	Odczynnik grupowy	Aniony	Produkty reakcji
I	HCl lub H_2SO_4 (1M)	CO_3^{2-} , S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- , CN^-	Rozkład z wydzieleniem gazów. Wydzielanie się pęcherzyków gazu lub charakterystyczny ich zapach.
II	Mieszanina BaCl_2 i CaCl_2	AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Trudno rozpuszczalne sole baru lub wapnia.
III	AgNO_3 (0,1M)	Cl^- , Br^- , I^-	AgCl , AgBr , AgI
IV	brak	NO_3^-	Nie daje reakcji z odczynnikiem grupowym

Oprócz reakcji z odczynnikami grupowymi przeprowadza się dodatkowo reakcje oparte na właściwościach redukujących lub utleniających anionów.

Właściwościami redukującymi charakteryzują się aniony: CN^- , S^{2-} , NO_2^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , Cl^- , Br^- , I^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Jony te w środowisku kwasu siarkowego powodują odbarwienie roztworu KMnO_4 oraz odbarwiają (niebieski w obecności skrobi) roztwór I_2 w jodku potasu.

Manganian(VII) utlenia siarczki do siarczanów(VI), a azotany(III) do azotanów(V):



Właściwości utleniające mają aniony: NO_2^- , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , NO_3^- . Jony te powodują niebieskie zabarwienie roztworu difenyloaminy w kwasie siarkowym(VI) (wskaźnik redoks o wartości standardowego potencjału $E^0 = 0,76\text{V}$) oraz utleniają jony jodkowe do wolnego jodu.

Po wykonaniu badań wstępnych (przynależność do grupy analitycznej, właściwości utleniające lub redukujące) identyfikacji anionów dokonuje się na podstawie reakcji charakterystycznych.

LITERATURA

1. A. Bielański, **Podstawy chemii nieorganicznej**, PWN, Warszawa 2002.
2. T. Lipiec, Z.S. Szmaj, **Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej**, PZWL, Warszawa 1996.
3. J. Wódka „**Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych Chemia nieorganiczna**” –, Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny (wersja elektroniczna).
4. Skrypt pod redakcją A. Czernichowskiego i K. Skudlarskiego; **Ćwiczenia laboratoryjne z chemii** Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1976.
5. Z. Michałowski, J. Prejzner „**Ćwiczenia laboratoryjne z chemii nieorganicznej**”, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 1999.

WSKAZÓWKI DOTYCZĄCE WYKONYWANIA REAKCJI CHARAKTERYSTYCZNYCH

1. **Wszystkie reakcje charakterystyczne**, chyba że podano inaczej, należy wykonywać w następujący sposób:
 - pobieramy ok. 5 kropli roztworu wodnego danego kationu,
 - dodajemy ok. 0,5 cm^3 wody destylowanej,
 - dodajemy ok. 0,5 cm^3 roztworu odczynnika chemicznego, z którym wykonujemy reakcję.
2. **Jeżeli badamy roztwarzanie wytrąconego osadu** to postępujemy następująco:
 - wytrącony osad przemywamy dwukrotnie 1 cm^3 wody destylowanej,
 - zawartość próbki, każdorazowo, zostawiamy na kilka minut w statywie, aby osad opadł na dno próbki,
 - roztwór nad osadem zlewamy ostrożnie do drugiej czystej próbki,
 - do tak przemytego osadu dodajemy odczynnik, za pomocą którego roztwarzamy osad.

REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE WYBRANYCH KATIONÓW

Pb²⁺

1. Reakcja kationu Pb²⁺ z 2M HCl

Jony chlorkowe Cl⁻ wytrącają z roztworów zawierających jony ołowiu(II), Pb²⁺, biały osad chlorku ołowiu(II).



1.1. Rozpuszczanie wytrąconego osadu w gorącej wodzie

PbCl₂ jest rozpuszczalny w gorącej wodzie - 33,4 g/dm³. Po oziębieniu wytrąca się w postaci igieł.

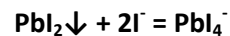
Wykonanie: Zlać roztwór z nadmiaru osadu, dodać ok. 4 cm³ wody destylowanej, probówkę umieścić w gorącej łaźni wodnej. Po rozpuszczeniu osadu wstawić probówkę do zlewki z zimną wodą.

2. Reakcja kationu Pb²⁺ z KI

Jony jodkowe I⁻ wytrącają z roztworów zawierających jony Pb²⁺ żółty osad jodku ołowiu(II).



PbI₂ jest rozpuszczalny w nadmiarze KI.

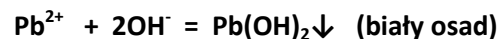


2.1. Rozpuszczanie wytrąconego osadu przez ogrzewanie i rekrytalizacja przez schłodzenie

Przy ogrzewaniu pewna ilość PbI₂ przechodzi do roztworu, z którego po ochłodzeniu rekrytalizuje w postaci błyszczących blaszek.

3. Reakcja kationu Pb²⁺ z roztworem NaOH (2M)

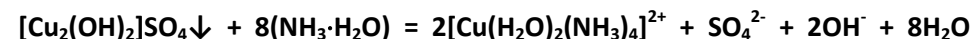
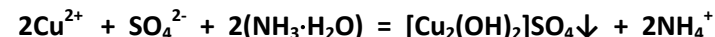
Jony OH⁻ wytrącają biały osad amfoterycznego wodorotlenku ołowiu, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika.



Cu²⁺

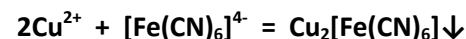
1. Reakcja kationu Cu²⁺ z nadmiarem amoniaku

Roztwór amoniaku wytrąca z roztworów zawierających jony Cu²⁺ jasnoniebieski osad hydroksosoli, który jest rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika z utworzeniem ciemnoniebieskiego roztworu zawierającego jony tetraaminamiedzi(II).



2. Reakcja kationu Cu²⁺ z K₄[Fe(CN)₆]

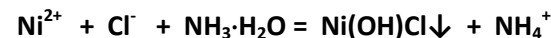
Heksacyjanożelazian(II) potasu wytrąca z obojętnych lub słabo kwaśnych roztworów zawierających jony Cu²⁺ czerwono-brunatny osad heksacyjanożelazianu(II) miedzi(II). Reakcja ta jest bardziej czuła niż reakcja jonów Cu²⁺ z amoniakiem.



Ni²⁺

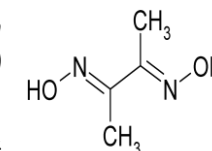
1. Reakcja kationu Ni²⁺ z nadmiarem amoniaku

Roztwór amoniaku wytrąca z roztworów zawierających jony Ni²⁺ zielony osad hydroksosoli Ni(OH)Cl, który jest rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika z utworzeniem szafirowo-fioletowego roztworu zawierającego jony heksaaminaniklu(II), [Ni(NH₃)₆]²⁺.



2. Reakcja kationu Ni²⁺ z dimetyloglioksymem

Dimetyloglioksym (odczynnik Czugaiewa), w słabo zasadowym roztworze jonów Ni²⁺ wytrąca czerwono-różowy (malinowy) krystaliczny osad.

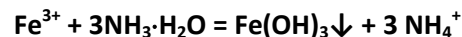


Wkonanie: Do 0,5 cm³ roztworu zawierającego jony Ni²⁺ dodać 0,5 cm³ wody oraz 1 cm³ roztworu dimetyloglioksymu, a następnie kroplami roztwór amoniaku do uzyskania odczynu zasadowego. Należy unikać nadmiaru amoniaku.

Fe³⁺

1. Reakcja kationu Fe³⁺ z nadmiarem amoniaku

NH₃·H₂O wytrąca czerwono-brunatny, galaretowaty osad wodorotlenku żelaza(III), nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika.



2. Reakcja kationu Fe³⁺ z tiocyjanianem potasu (KSCN)

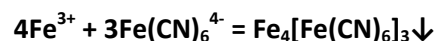
Jony tiocyjanowe SCN⁻ w słabo zakwaszonym roztworze soli żelaza(III) powodują krwistoczerwone zabarwienie roztworu (sztuczna krew).



Przy nadmiarze jonów SCN⁻ zabarwienie roztworu pogłębia się. Mogą powstawać jony kompleksowe Fe(SCN)₆³⁻.

3. Reakcja kationu Fe³⁺ z K₄[Fe(CN)₆]

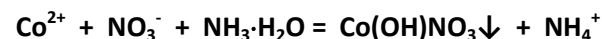
Heksacyjanożelazian(II) potasu wytrąca z obojętnych lub słabo kwaśnych roztworów zawierających jony Fe³⁺ ciemnoniebieski osad heksacyjanożelazianu(II) żelaza(III) tzw. błękit pruski.



Co²⁺

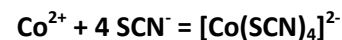
1. Reakcja kationu Co²⁺ z nadmiarem amoniaku

Roztwór amoniaku (NH₃·H₂O) wytrąca z roztworów zawierających jony Co²⁺ niebieski osad hydroksosoli, który jest rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika barwiąc roztwór początkowo na różowo od powstałego jonu heksaaminakobaltu(II), [Co(NH₃)₆]²⁺. Jon [Co(NH₃)₆]²⁺ jest nietrwały, ulega utlenieniu do brunatnego jonu heksaaminakobaltu(III) [Co(NH₃)₆]³⁺.



2. Reakcja kationu Co²⁺ z KSCN

Jony tiocyjanianowe SCN⁻ w roztworach zawierających jony Co²⁺ zabarwiają roztwór na niebiesko na skutek tworzenia się jonów tetracyjanokobaltanowych(II). Jony te można wyekstrahować alkoholem izoamylowym, wówczas warstwa alkoholowa zabarwia się na niebiesko.



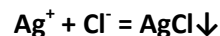
Wykonanie: Do 0,5 cm³ roztworu zawierającego jony Co²⁺ dodaj około 2 cm³ H₂O, 5-10 kropli alkoholu izoamylowego, a następnie ostrożnie szczyptę stałego KSCN. Probówkę zamknij korkiem i energicznie wstrząśnij zawartością probówki. Po chwili, zaobserwuj barwę warstwy wodnej i organicznej.

REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE WYBRANYCH ANIONÓW

REAKCJE ANIONU Cl⁻

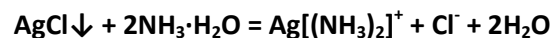
1. Reakcja jonów Cl⁻ z AgNO₃

Jony Ag⁺ wytrącają z roztworów zawierających jony Cl⁻ biały osad chlorku srebra.



Wytrącony osad, pod wpływem światła, przybiera barwę szarofioletową.

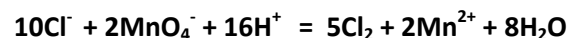
1.2. Roztworzenie AgCl w roztworze NH₃·H₂O



Wykonanie: Wytrącony osad przepłukać dwukrotnie 1 cm³ wody destylowanej, po opadnięciu osadu na dno probówki zlać roztwór znad osadu. Do przemytego osadu dodawać kroplami 6M roztwór amoniaku, aż do momentu roztworzenia się osadu.

2. Reakcja redukcji jonów Cl⁻

Jony chlorkowe w środowisku kwaśnym odbarwiają roztwór KMnO₄.

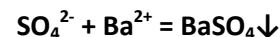


Wykonanie: Do 1,0 cm³ 3M roztworu H₂SO₄ dodać 2 krople 0,01M roztworu KMnO₄ oraz 5 kropli roztworu zawierającego jony chlorkowe. Po dokładnym wymieszaniu, probówkę z roztworem umieścić w łaźni wodnej. Jony chlorkowe odbarwiają roztwory KMnO₄ na gorąco.

REAKCJE ANIONU SO₄²⁻

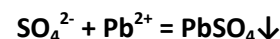
1. Reakcja jonów SO₄²⁻ z chlorkiem baru

Jony Ba²⁺ wytrącają z roztworów zawierających jony SO₄²⁻ biały osad siarczynu baru(II).



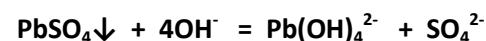
2. Reakcja jonów SO₄²⁻ z jonami Pb²⁺

Jony Pb²⁺ wytrącają z roztworów zawierających jony SO₄²⁻ biały osad siarczynu ołowiu(II).



2.2. Roztworzenie PbSO₄ w roztworze NaOH

Osad siarczynu ołowiu jest rozpuszczalny w roztworach NaOH.



Wykonanie: Wytrącony osad PbSO₄ przepłukać dwukrotnie 1 cm³ wody destylowanej; po opadnięciu osadu na dno probówki zlać roztwór znad osadu. Do przemytego osadu dodawać kroplami 6M roztwór wodorotlenku sodu.