

Klasyczna analiza jakościowa. 1C. Podział kationów na grupy analityczne

Odczynniki analityczne, służące do wykrywania i oddzielania jonów dzielimy na:

I) **grupowe** - z dużą grupą jonów dają pozytywną reakcję np. H₂S z jonami II grupy analitycznej kationów - **reakcje oddzielania grup**.

II) **selektywne** - z ograniczoną grupą jonów dają podobną reakcję, np. r-r BaCl₂ z jonami CO₃²⁻, SO₃²⁻, PO₄³⁻ - są to **reakcje charakterystyczne**.

III) **specyficzne** - które reagują jednoznacznie tylko z jednym określonym jonem, np. w pewnych warunkach dimetyloglioksym z jonem Ni²⁺ - jest to **reakcja identyfikacji**.

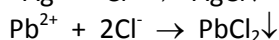
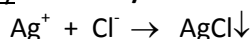
Podział jonów metalicznych na grupy analityczne jest ściśle związany z budową elektronową i właściwościami chemicznymi poszczególnych pierwiastków czyli z ich położeniem w układzie okresowym.

Jony metaliczne - kationy - dzielimy na 5 grup analitycznych (podział według R. Freseniusa), oddzielanych odczynnikiem grupowymi.

Grupa	Odczynnik grupowy	Kationy	
I	1M HCl	Ag ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Pb ²⁺	
II	H ₂ S lub AKT w środowisku kwaśnym (0.3 M HCl, pH~0.5)	A) Pb ²⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺ , Bi ³⁺ , Cd ²⁺ B) Sn ²⁺ , Sn(IV), As(III), As(V), Sb(III), Sb(V)	siarczki zasadowe; rozpuszczają się w kwasach siarczki kwasowe i amfoteryczne; rozpuszczają się w zasadach i kwasach
III	(NH ₄) ₂ S lub AKT w środowisku buforu amonowego (pH=8.3)	Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺	
IV	(NH ₄) ₂ CO ₃ w środowisku buforu amonowego (pH=8.3)	Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺	
V	Brak odczynnika grupowego	Mg ²⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Na ⁺	

I grupa analityczna - Ag⁺, Pb²⁺

Odczynnik grupowy - **1 mol/l r-r HCl**. Strącają się chlorki:



Tworzą trudno rozpuszczalne w wodzie chlorki.

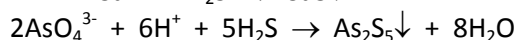
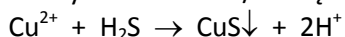
II grupa analityczna kationów.

Wyróżniamy dwie podgrupy:

podgrupa A: Cu²⁺, Bi³⁺

podgrupa B: As(III), As(V), Sn²⁺, Sn(IV).

Odczynnik grupowy - wodny roztwór H₂S pH = 0.5 w obecności wodnego roztworu HCl tak, aby stężenie jego w tym roztworze wynosiło 0.3 mol/l. Strącają się siarczki:

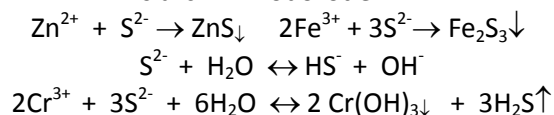


Tworzą trudno rozpuszczalne w wodzie siarczki, które są nierozpuszczalne w kwaśnym środowisku.

III grupa analityczna - Fe³⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺

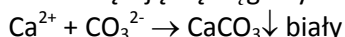
Charakterystyka: trudno rozpuszczalne w wodzie siarczki, ale rozpuszczalne w kwasach.

Odczynnik grupowy - **(NH₄)₂S** pH ≈ 8,9 w obecności buforu amonowego (NH₃·H₂O + NH₄Cl). Strącają się siarczki i wodorotlenki:



IV grupa analityczna - Ca²⁺, Ba²⁺

Odczynnik grupowy - wodny roztwór **(NH₄)₂CO₃** w obecności buforu amonowego NH₃·H₂O i NH₄Cl; pH ≈ 8 – 9. Strącają się węglany



V grupa analityczna – NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺

Nie ma odczynnika grupowego – jony K⁺ i Mg²⁺ wykrywamy reakcjami identyfikacji w roztworze po usunięciu kationów grup I, II, III, i IV odczynnikiem grupowym.

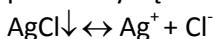
Jon NH₄⁺ sprawdzamy (identyfikujemy) w roztworze pierwotnym za pomocą odczynnika Nesslera.

Reakcje identyfikacji – reakcje strącania

Reakcja strącania to typ reakcji polegającej na wytrąceniu się osadu (substancji trudno rozpuszczalnej) z roztworów wodnych substancji łatwo rozpuszczalnych.

Iloczyn rozpuszczalności, czynniki wpływające na rozpuszczalność

W przypadku trudno rozpuszczalnego związku chemicznego ta część związku, która uległa rozpuszczeniu, jest praktycznie w roztworze całkowicie zdysocjowana na jony. Między osadem a roztworem nad osadem istnieje stan równowagi dynamicznej, to oznacza, że jednocześnie odbywa się proces rozpuszczania i odwrotny proces wytrącania osadu, na przykład:



Jest to reakcja odwracalna czyli stała rozpuszczania osadu wyrazi się wzorem:

$$K_{\text{rozp}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

Ponieważ jest to faza stała, to [AgCl] jest wielkością stałą i wtedy $K_{\text{rozp}} [\text{AgCl}] = K_{\text{SO}}$ czyli $K_{\text{SO}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$.

K_{SO} nazywamy iloczynem rozpuszczalności trudno rozpuszczalnego związku.

W roztworze nasyconym trudno rozpuszczalnego elektrolitu (związku) iloczyn stężeń jonów, na które ten elektrolit (związek) dysocjuje, jest w danej temperaturze wielkością stałą i nazywa się iloczynem rozpuszczalności danego związku.

Jeżeli $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] < K_{\text{SO}}$, osad nie wytrąca się. Jeżeli $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > K_{\text{SO}}$, osad wytrąca się.

Miarą rozpuszczalności danej substancji jest jej stężenie w roztworze nasyconym (w określonej temperaturze).

Czynniki wpływające na rozpuszczalność:

- 1) temperatura - wzrost temperatury zazwyczaj powoduje wzrost rozpuszczalności.
- 2) efekt wspólnego jonu np.: $K_{\text{SO}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \text{const}$. Wzrost stężenia jednego z jonów, Ba²⁺ lub SO₄²⁻, powoduje zmniejszenie rozpuszczalności.
- 3) efekt solny.
- 4) wpływ pH.
- 5) hydroliza osadu.
- 6) reakcje kompleksowania.

Wykonanie ćwiczenia:

1. Reakcje strącania:

a) identyfikacja jonów Ag^+

Do szklanej probówki wlać ok. 1 cm³ roztworu jonów Ag^+ . Dodać rozcieńczony roztwór HCl. Powinien wytrącić się biały osad chlorku srebra(I). $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$

Uwaga: osad AgCl może rozpuścić się w nadmiarze jonów Cl^- : $\text{AgCl} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{AgCl}_2^-$

Po dłuższym staniu na świetle osad zmienia barwę na szarą w wyniku wydzielającego się w reakcji fotochemicznej metalicznego srebra: $2\text{AgCl} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Cl}_2$

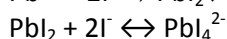
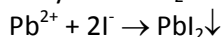
b) identyfikacja jonów Pb^{2+}

- Do szklanej probówki wlać ok. 1 cm³ roztworu jonów Pb^{2+} . Dodać rozcieńczony roztwór HCl. Powinien wytrącić się biały osad chlorku ołowiu(II). $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2 \downarrow$

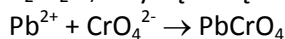
Uwaga: osad PbCl_2 może nie wytrącić się w przypadku zbyt małego stężenia jonów Pb^{2+} .

Osad rozpuszcza się po podgrzaniu w łaźni wodnej, a po oziębieniu wytrąca się w postaci igiełkowatych kryształów.

- Do szklanej probówki dodać parę kropeł roztworu jonów Pb^{2+} oraz parę kropeł roztworu KI. Wtrąca się żółty osad PbI_2 rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika.

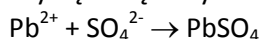


- Do szklanej probówki dodać parę kropeł roztworu jonów Pb^{2+} oraz parę kropeł roztworu K_2CrO_4 lub $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Wytrąca się żółty osad.



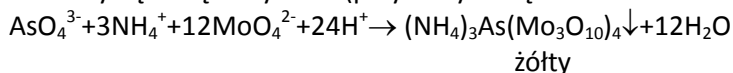
Osad nie rozpuszcza się w amoniaku (odróżnienie od Ag^+), natomiast rozpuszcza się w 3M HNO_3 oraz w alkaliach (w odróżnieniu od Ba^{2+} i Bi^{3+})

- Do szklanej probówki dodać parę kropeł roztworu jonów Pb^{2+} oraz parę kropeł roztworu 1 mol/l H_2SO_4 . Wytrąca się biały osad.

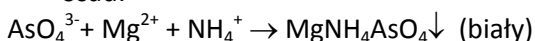


b) identyfikacja jonów AsO_4^{3-}

1. Do szklanej probówki wlać ok. 1 cm³ roztworu jonów AsO_4^{3-} . Następnie dodajemy kilka kropli stężonego roztworu HNO_3 do odczynu kwaśnego oraz roztwór molibdenianu amonowego $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ i ostrożnie ogrzewamy probówkę z roztworem na łaźni wodnej, pod wyciągiem. Jeśli w roztworze są jony AsO_4^{3-} , wytrąca się żółty osad (przy małym stężeniu – żółte zabarwienie):



2. Do szklanej probówki wlać ok. 1 cm³ roztworu jonów AsO_4^{3-} . Następnie dodajemy ok. 1 cm³ roztworu mieszaniny magnezowej (MgCl_2 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl). Jeśli w roztworze są jony AsO_4^{3-} , wytrąca się biały osad:



c) identyfikacja jonów Zn^{2+}

Do szklanej probówki wlać ok. 1 cm³ roztworu jonów Zn^{2+} . Sprawdzić papierkiem uniwersalnym odczyn roztworu. Jeśli nie będzie obojętny, zobojętnić. Dodać bufor mrówczanowy ($\text{HCOOH}/\text{HCOONa}$) tak aby wartość pH była ok. 1.5. Następnie do tej probówki wlać wodny roztwór H_2S , ogrzewać ok. 10 min. na łaźni wodnej pod wyciągiem, zamykając probówkę korkiem z rurką. Powinien wytrącić się biały osad siarczku cynku, ZnS : $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnS} \downarrow + 2\text{H}_3\text{O}^+$

d) identyfikacja i odróżnienie jonów Ba^{2+} i Ca^{2+} w roztworze, zawierającym tylko kationy IV grupy analitycznej.

I.

1. Do dwu szklanych probówek wlać po ok. 1 cm³ a) roztworu jonów Ba^{2+} b) roztworu jonów Ca^{2+} .

2. Do każdej z tych probówek wlać po ok. 0.5 cm³ roztworu 1 mol/l H_2SO_4 .

3. Tylko w probówce a) wytrąci się natychmiast osad lub nastąpi zmętnienie BaSO_4 : $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$ (biały). Wytłumacz, dlaczego powstaje osad.

II.

1. Do dwu szklanych probówek wlać po ok. 1 cm³ a) roztwór jonów Ba^{2+} b) roztwór jonów Ca^{2+} .

2. Do każdej z tych probówek wlać po ok. 0.5 cm³ roztworu 1 mol/l K₂Cr₂O₇ (zwrócić uwagę na barwę roztworu).

3. Tylko w probówce a) wytrąci się żółty osad: BaCrO₄: 2Ba²⁺ + Cr₂O₇²⁻ + 3H₂O ↔ 2BaCrO₄↓ + 2H₃O⁺. Wytłumacz, dlaczego powstaje żółty a nie pomarańczowy osad, uwzględniając równowagę: Cr₂O₇²⁻ + 3H₂O ↔ 2CrO₄²⁻ + 2H₃O⁺.

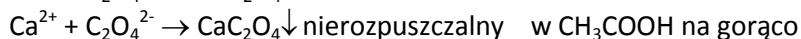
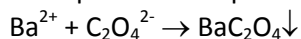
III.

Odróżnianie roztworu jonu Ca²⁺ od roztworu jonów Ba²⁺

1. Do dwu szklanych probówek wlać po ok. 1 cm³ a) roztworu jonów Ba²⁺ b) roztworu jonów Ca²⁺.

2. Do każdej z tych probówek wlać po ok. 0.5 cm³ roztworu 1 mol/l (NH₄)₂C₂O₄.

3. W obu probówkach powinny wytrącić się białe osady, ale w probówce b) szybciej (wytłumacz dlaczego):

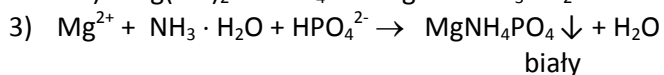
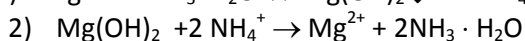


Jony Ba²⁺ takiej reakcji nie dadzą

4. Sprawdzić rozpuszczalność otrzymanych osadów w CH₃COOH na gorąco. Osad w probówce a) rozpuści się. Wytłumacz dlaczego.

e) **identyfikacja jonów Mg²⁺ w roztworze, zawierającym tylko kationy V grupy analitycznej.**

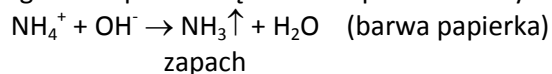
Do szklanej probówki wlać ok. 1 cm³ roztworu jonów Mg²⁺. Dodać rozcieńczony roztwór Na₂HPO₄. Powinien wytrącić się biały osad, w obecności jonów NH₄⁺:



f) **identyfikacja jonów NH₄⁺ w pierwotnym roztworze, zawierającym kationy I - V grup analitycznych.**

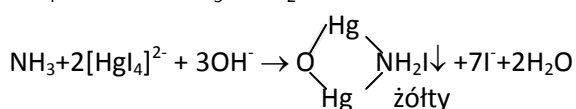
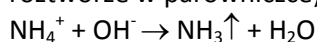
I. z mocną zasadą (np.: NaOH)

Do szklanej probówki wlać ok. 1 cm³ roztworu jonów NH₄⁺. Dodać rozcieńczony roztwór NaOH. Delikatnie ogrzewać probówkę i u wlotu probówki trzymać zwilżony papierek uniwersalny:



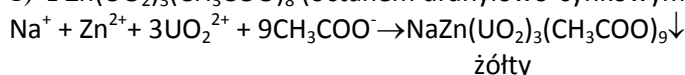
II. z odczynnikiem Nesslera (roztwór zasadowy)

Do porcelanowej parowniczkę wlać ok. 2 cm³ roztworu jonów NH₄⁺. Ustawić parowniczkę z roztworem na trójnogu pod wyciągiem. Nanieść na spodnią część szkiełka zegarkowego kroplę odczynnika Nesslera i przykryć nim parowniczkę. Ogrzewać parowniczkę przykrytą szkiełkiem. W obecności jonów NH₄⁺ (w roztworze w parowniczkę), w kropli na szkiełku pojawi się żółte zabarwienie (osad):



g) **identyfikacja jonów Na⁺ w roztworze kationów V grupy analitycznej – reakcja pokazowa :**

1) z Zn(UO₂)₃(CH₃COO)₈ (octanem uranylowo-cynkowym) w śr. CH₃COOH



Zalecane podręczniki:

1. J. Minczewski, Z. Marczenko, "Chemia analityczna 1. Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa", PWN Warszawa 1997 (i wydania późniejsze).
2. "Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej" Z.S. Szmal, T. Lipiec
3. F. Domka, „Chemiczne metody analizy jakościowej”, WN UAM Poznań 2003.
4. N. Błok, „Jakościowa analiza chemiczna”, PWN Warszawa.