

## Klasyczna analiza jakościowa. 4A. Rozdział kationów I i II grupy analitycznej

**I grupa** –  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$

**II grupa** –  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn(IV)}$ ,  $\text{As(III)}$ ,  $\text{As(V)}$

W systematycznej analizie kationów ważna jest **kolejność** stosowania odczynników grupowych, przy czym należy pamiętać, że odczynniki kolejnych grup mogą wytrącać osady także z kationami grup poprzednich, jeżeli te nie zostaną właściwie usunięte (należy sprawdzać całkowitą wytrącenia danej grupy).

Ponieważ systematyczna analiza kationów mieszaniny jonów metalicznych z wszystkich grup analitycznych jest bardzo pracochłonna, studenci wykonają dwie analizy kontrolne roztworów zawierających:

- ✓ mieszaninę **3** kationów z **grup I i II** (instrukcja **4A**) oraz
- ✓ mieszaninę **3** kationów z **grup III – V** (instrukcja **4B**).

Z próbki pierwotnej kationów **I i II grupy** można wykryć bez rozdzielania następujące jony:

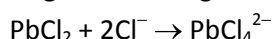
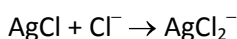
- ✓ jon  $\text{Pb}^{2+}$  – reakcją kroplową,
- ✓ jon  $\text{Ag}^+$  – przesącz, po rozpuszczonym osadzie  $\text{AgCl}$  w  $2\text{M NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , zadajemy  $2\text{M HNO}_3$ ; wytrącenie białego osadu  $\text{AgCl}$ , który po czasie ciemnieje ( $\downarrow\text{Ag}$ ) świadczy o obecności tego jonu,
- ✓ jon  $\text{Cu}^{2+}$  – niebieskawe zabarwienie próbki może świadczyć o obecności  $\text{Cu}^{2+}$ ; dodanie do próbki kilku kropeł stężonego  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  i zmiana barwy roztworu na intensywnie niebieski dowodzi powstania kompleksu  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

Ważne jest, aby przy sprawdzaniu obecności jonów  $\text{Bi}^{3+}$ , arsenu i cyny całkowicie oddzielić od nich kation  $\text{Ag}^+$  (Schemat 1).

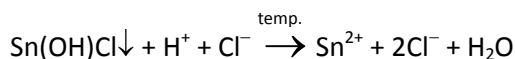
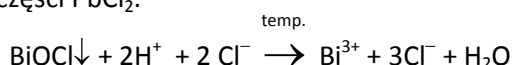
### Warunki wytrącania I grupy kationów:

1. odczynnik grupowy:  $1\text{M HCl}$ ,
2. temperatura: wrzenia.

Przy wytrącaniu I grupy kationów stosuje się  $1\text{M HCl}$ , gdyż większe jego stężenie może powodować częściowe rozpuszczanie osadów  $\text{AgCl}$  i  $\text{PbCl}_2$ .



Analizowana próbka kationów **I i II grupy** analitycznej może zawierać nie tylko osad trudno rozpuszczalnych chlorków  $\text{Ag}^+$  ( $K_{\text{SO}} \approx 1 \cdot 6 \cdot 10^{-10}$ ) i  $\text{Pb}^{2+}$  ( $K_{\text{SO}} \approx 1 \cdot 6 \cdot 10^{-5}$ ), ale także osad zasadowych soli bizmutu i cyny, które po dodaniu  $1\text{M HCl}$  i ogrzaniu w temp. wrzenia przechodzą z powrotem do roztworu. Podwyższona temperatura powoduje jednak rozpuszczenie części  $\text{PbCl}_2$ .



Schemat 1. Oddzielenie jonu  $\text{Ag}^+$  od **II grupy** analitycznej.

ok. $5\text{ cm}^3$ próbki (kationy grup I i II)		
+ $1\text{M HCl}$ dopóki powstaje osad; ogrzać do wrzenia		
$\downarrow\text{AgCl}$	ślady $\downarrow\text{PbCl}_2$	przesącz: $\text{Pb}^{2+}$ + kationy II grupy
przemyć gorącą wodą		kilka kropli przesącza umieścić na szkiełku zegarkowym i sprawdzić całkowitą strącenia $\text{Ag}^+$ za pomocą $1\text{M HCl}$
$\downarrow\text{AgCl}$	$\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cl}^-$	
+ $2\text{M NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	1. ochłodzenie probówki pod zimną wodą – na ściankach osad $\text{PbCl}_2$	
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , $\text{Cl}^-$	2. reakcja kropłowa z próbki pierwotnej lub z przesącza	
+ $2\text{M HNO}_3$		
1. $\downarrow\text{AgCl}$		
2. osad po czasie ciemnieje ( $\downarrow\text{Ag}$ )		

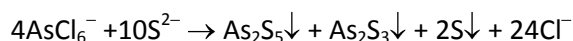
### Warunki wytrącania II grupy :

1. odczynnik grupowy: H<sub>2</sub>S lub AKT\*
2. pH: pH ~ 0.5, gdy c<sub>HCl</sub> ≈ 0.3M
3. temperatura: wrzenia.

Do przesącza po oddzieleniu I grupy dodaje się 2M NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O do wystąpienia trwałego zmętnienia, które rozpuszcza się w kilku kroplach rozcieńczonego HCl. Następnie dolewa się taką ilość 2M HCl, aby stężenie jego w roztworze wynosiło 0.3M, czyli np. na 6 kropli zobojętnionego roztworu dodaje się 1 kroplę 2M HCl. Do tak otrzymanego roztworu o pH ~ 0.5 dodaje się 1-2 cm<sup>3</sup> AKT. Probówkę zamyka się korkiem z rurką i ogrzewa we wrzącej łaźni wodnej (temp. ok. 90° C) pod wyciągiem przez ok. 10 min. Osad oddziela się od przesącza i przemywa 0.3M HCl.

Utrzymanie pH ~ 0.5 przy wytrącaniu siarczków II grupy jest konieczne ze względu na to, że przy niższym pH siarczek Sn<sup>2+</sup> (K<sub>SO</sub> ≈ 8·10<sup>-29</sup>) może rozpuścić się (SnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>), a przy wyższym pH siarczek arsenu może nie ulec strąceniu. W tych warunkach nie strąci się także ZnS (K<sub>SO</sub> ≈ 8·10<sup>-26</sup>) o najniższym iloczynie rozpuszczalności spośród siarczków III grupy.

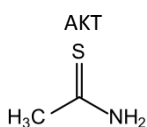
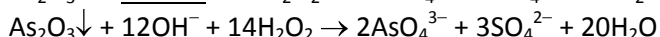
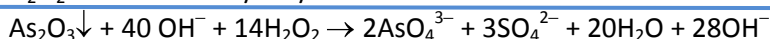
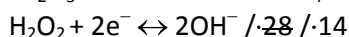
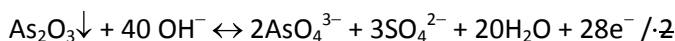
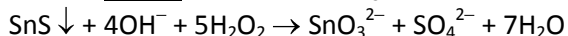
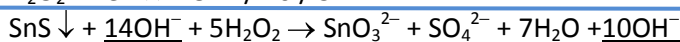
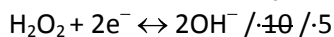
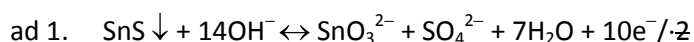
Jony As(III) i As(V) w środowisku niezbyt silnie kwaśnym występują w postaci anionów : HAsO<sub>3</sub><sup>2-</sup> i HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, które nie reagują z jonami S<sup>2-</sup>. Siarczki tych jonów mogą wytrącić się tylko z formy zasadowej, którą otrzymuje się poprzez silne zakwaszenie roztworu. W przypadku As(V) do całkowitego jego strącenia należy użyć stężonego kwasu HCl.



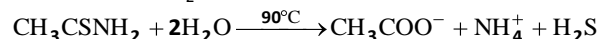
Wytrącone siarczki jonów II grupy analitycznej różnią się właściwościami kwasowo-zasadowymi. Siarczki Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> (podgrupa II a), a także Sn<sup>2+</sup> mają właściwości zasadowe, natomiast siarczki Sn(IV), As(III) i As(V) – właściwości amfoteryczne z przewagą kwasowych (podgrupa II b). Wykorzystuje się to przy ich rozdziale.

Są 2 metody rozdziału grupy II na podgrupy, w których do rozpuszczania siarczków podgrupy II b stosujemy:

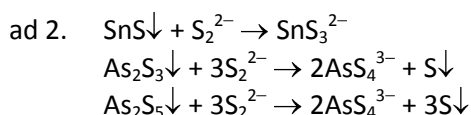
1. KOH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – woda utleniona utlenia jony podgrupy II b zwiększając ich właściwości kwasowe (większa rozpuszczalność w mocnych zasadach); z reguły stosuje się KOH, gdyż w przypadku obecności antymonu mógłby utworzyć się z NaOH trudno rozpuszczalny osad Na[Sb(OH)<sub>6</sub>].
2. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> – wielosiarczek amonu również utlenia jony podgrupy II b.



\*Odczynnik AKT (Amid Kwasu Tiooctowego) w roztworze wodnym jest trwały, natomiast ogrzany do temp. ok. 80°C (temperatura wrzącej łaźni wodnej) w środowisku kwaśnym lub zasadowym ulega reakcji hydrolizy z utworzeniem H<sub>2</sub>S.



Tak powstały H<sub>2</sub>S (*in statu nascendi*) wytrąca grubokryształiczne, łatwe do sączenia osady siarczków.

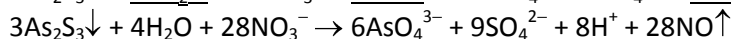
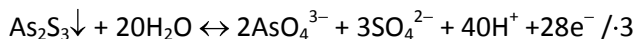
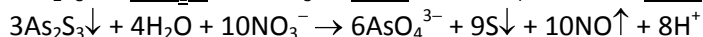
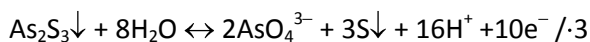
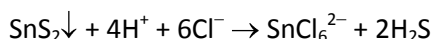
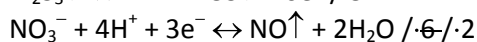
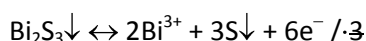


Rozdział siarczków **podgrup IIa** od **IIb** przeprowadza się według Schematu 2.

Schemat 2. Rozdział **II grupy** analitycznej

Pb <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Sn(IV), As(III), As(V), Cl <sup>-</sup>			
+2M NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O + 2M HCl (pH~0.5) + AKT + ogrzewanie w temp. wrzącej łaźni (10 min.)			
↓PbS, ↓Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , ↓CuS, ↓SnS, ↓SnS <sub>2</sub> , ↓As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , ↓As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , ↓S			
(I metoda) + 1-2 cm <sup>3</sup> 2M KOH + 3-4 krople 3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + ogrzewanie			
↓PbS, ↓Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , ↓CuS, ↓S		SnO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SnO <sub>2</sub> S <sup>2-</sup> , AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , AsO <sub>3</sub> S <sup>3-</sup>	
+2M HNO <sub>3</sub> + ogrzewanie (5 min.; zbyt długie ogrzewanie może być szkodliwe ze względu na utlenienie S <sup>2-</sup> do SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )		+ HCl do pH~0.5, 5-7 kroplel AKT, ogrzewać ok. 5 min.	
Pb <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , ↓S (oddzielić S)		↓As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , ↓As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , ↓SnS <sub>2</sub>	
Pb <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup>		5-10 kroplel st. HCl, ogrzewać 5 min.	
+2-3kroplel st. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; ogrzewać do wydzielenia się białych dymów SO <sub>3</sub> (świadczy o całkowitym rozkładzie HNO <sub>3</sub> ); rozcieńczyć H <sub>2</sub> O		↓As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , ↓S, SnCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> oddzielić osad od roztworu	
↓PbSO <sub>4</sub> (biały)	Bi <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	↓As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , ↓S	SnCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
	+2M NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	+st. HNO <sub>3</sub>	+ opiłki Fe, temp.
	↓Bi(OH) <sub>3</sub> (biały)	[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , ↓S (oddzielić)
	+ Sn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		+ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>
	↓Bi (czarny)	↓(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> As(Mo <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>4</sub> (żółty)	↓Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (biały)

Reakcje zachodzące podczas rozpuszczania siarczków:



Zalecane podręczniki:

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