

Klasyfikacja jakościowa. 4B. Rozdział kationów grup III – V

III grupa – Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}

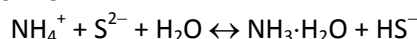
IV grupa – Ba^{2+} , Ca^{2+}

V grupa – Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+

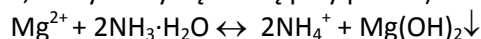
Warunki wytrącania III grupy kationów:

1. odczynnik grupowy: $(NH_4)_2S$ lub AKT
2. środowisko: bufor amonowy
3. pH: $8 < pH < 9$
4. temperatura: wrzenia.

➤ $(NH_4)_2S$ ulega hydrolizie:



Obecność jonów HS^- może spowodować, że kationy **III grupy** nie wytrącają się ilościowo. W celu przesunięcia reakcji w lewo, dodajemy $NH_3 \cdot H_2O$, którego nadmiar może spowodować wytrącenie $Mg(OH)_2$ ($K_{SO} = 1 \cdot 10^{-7}$; zaczyna wytrącać się przy pH 9.2).



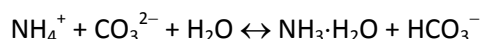
Aby temu zapobiec dodajemy NH_4Cl , który obniża pH.

- W środowisku buforu amonowego o pH 8.3, stężenie jonów S^{2-} jest wystarczające, aby zostały przekroczone iloczyny rozpuszczalności kationów **III grupy** analitycznej ($K_{SO} = 10^{-26} - 10^{-16}$).
- Dodany NH_4Cl , jako elektrolit, przeszkadza w powstawaniu koloidalnych wodorotlenków i siarczków kationów **grupy III**.
- Podwyższona temperatura:
 - a/ przeprowadza CoS_x i NiS_x w trudno rozpuszczalne formy β ;
 - b/ sprzyja powstawaniu osadów łatwych do sączenia i wirowania.

Warunki wytrącania IV grupy kationów:

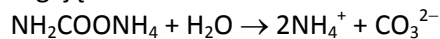
1. odczynnik grupowy: $(NH_4)_2CO_3$
2. środowisko: bufor amonowy
3. pH: $8 < pH < 9$
4. temperatura: $60^\circ C$.

➤ $(NH_4)_2CO_3$ ulega hydrolizie:



Obecność jonów HCO_3^- może spowodować, że kationy **IV grupy** nie wytrącają się ilościowo.

- W celu przesunięcia reakcji w lewo i nie strącenia Mg^{2+} z jonami IV grupy dodajemy bufor amonowy.
- Wodny roztwór $(NH_4)_2CO_3$ zawiera nieco karbaminianu amonu NH_2COONH_4 i NH_4HCO_3 , które w temperaturze $60^\circ C$ ulegają rozkładowi.



- Temperatura $> 60^\circ$ może rozłożyć lotny $(NH_4)_2CO_3$ i spowodować ulatnianie się NH_3 z buforu.

Z próbki pierwotnej zawierającej jony: Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ i NH_4^+ można wykryć:

1. NH_4^+ za pomocą odczynnika Nesslera (parowniczką);
2. K^+ reakcją mikrokryształiczną;
3. Zn^{2+} w postaci ZnS wytrąconego w obecności buforu mrówczanowego;
4. Fe^{3+} w reakcji z SCN^- ;
5. Co^{2+} w reakcji z SCN^- ; w razie obecności Fe^{3+} zamaskować ten jon fluorkami;
6. Ba^{2+} w reakcji z 2M H_2SO_4 ;
7. jeśli stwierdzono brak $BaSO_4$, to zmętnienie roztworu po dodaniu do próbki pierwotnej stężonego H_2SO_4 świadczy o obecności $CaSO_4$ (powstaje gips).

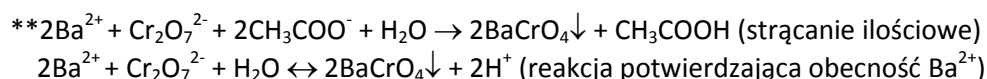
Analizę kationów **grupy III** przeprowadza się według Schematu 1, a analizę jonów **grup IV i V** według Schematu 2.

Schemat 1. Systematyczny bieg analizy mieszaniny kationów **III grupy**

| | | | |
|---|--|---|--|
| <p>próbka (Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, NH_4^+; Cl^-, NO_3^-)</p> <p>sprawdzić obecność jonu NH_4^+ za pomocą odczynnika Nesslera (parownicza)</p> <p>do 1-2 cm^3 próbki dodać bufor amonowy (pH=8.3) oraz 1-1.5 cm^3 $(NH_4)_2S$; zamknąć probówkę korkiem z rurką i ogrzewać we wrzącej łaźni ok. 25 min.; oddzielić osad; przesączyć (po sprawdzeniu całkowitego strącenia III grupy) zachować</p> | | | |
| <p>↓ZnS, ↓CoS, ↓NiS, ↓Fe₂S₃, ↓Cr(OH)₃</p> | | | <p>przesączyć: NH_4^+, S^{2-}, Cl^-, NO_3^-, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+,</p> |
| <p>+ 1-2 cm^3 2M HCl i wymieszać; po ok. 2 min. oddzielić osad i przemyć H₂O</p> | | | |
| <p>↓CoS, ↓NiS</p> | | <p>Zn^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}</p> | |
| <p>+ 0.5-1 ml HCl (1:1), 5 kropeł 3% H₂O₂, ogrzewać do rozpuszczenia w gorącej łaźni, odsączyć S</p> | | <p>ogrzewać do odpędzenia H₂S (sprawdzić bibułą nasycaną Pb²⁺ nad probówką); zobojętnić roztwór NaOH, dodać 4-5 kropeł nadmiaru i 4-5 kropeł 3% H₂O₂; ogrzewać na łaźni wodnej do rozłożenia H₂O₂</p> | |
| <p>Co^{2+}, Ni^{2+}</p> | | <p>↓Fe(OH)₃</p> | <p>$Zn(OH)_4^{2-}$, CrO_4^{2-}; roztwór podzielić na 2 części</p> |
| <p>+Na₂CO₃ (kryształki) do zmętnienia, rozpuścić w kilku kroplach CH₃COOH, roztwór podzielić na 2 części</p> | | <p>+ 2M HCl</p> | <p>1. + H₂SO₄ do reakcji kwaśnej, roztwór zagęszczamy przez odparowanie, ochładzamy, +eter + H₂SO₄, niebieska obrączka świadczy o obecności CrO₄²⁻</p> <p>2. jeśli wykryto CrO₄²⁻ usuwamy go z przesączu przez dodanie BaCl₂</p> |
| <p>1. + SCN⁻ i aceton, wytrząsać</p> | <p>2. + 2-3 krople dimetylogliksymu</p> | <p>Fe³⁺</p> | <p>↓BaCrO₄, + Zn(OH)₄²⁻ osad oddzielić i odrzucić</p> <p>Zn(OH)₄²⁻</p> <p>+ 2M CH₃COOH do reakcji kwaśnej + bufor mrówczanowy + woda siarkowodorowa (H₂S) + ogrzewanie</p> <p>↓ZnS biały</p> |
| <p>niebieskie zabarwienie od [Co(SCN)₄]²⁻</p> | <p>utworzony różowy lak świadczy o obecności Ni²⁺</p> | <p>+ SCN⁻</p> | |
| | | <p>[Fe(SCN)₆]³⁻</p> | |

Schemat 2. Systematyczny bieg analizy mieszaniny kationów **IV i V grupy**

| | | | |
|---|---|--|--|
| przesącz po oddzieleniu kationów III grupy (NH_4^+ , S^{2-} , Cl^- , NO_3^- , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+) zakwasić 2M HCl i odparować do sucha; ogrzewać do odpędzenia lotnych soli amonowych*; pozostałość rozpuścić w kilku kroplach wody | | | |
| +bufor amonowy (pH 8-9) i $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; ogrzewać w temp. 60° C przez 5 min.; oddzielić osad i przemyć H_2O | | | |
| ↓ BaCO_3 , ↓ CaCO_3 | | przesącz: NH_4^+ , Cl^- , CO_3^{2-} , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Mg^{2+}, K^+ (po sprawdzeniu całkowitości wytrącenia IV grupy) | |
| + 2M CH_3COOH | | zakwasić 2M HCl do pozbycia się CO_3^{2-} , odpędzić sole NH_4^+ przez wyprażenie, sprawdzić całkowitość ich usunięcia, suchą pozostałość zwilżyć 2M HCl, rozpuścić w H_2O | |
| Ba^{2+} , Ca^{2+} | | Mg^{2+} , K^+ | |
| + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + $\text{CH}_3\text{COONa}^{**}$; osad oddzielić od roztworu | | + 2M NaOH do zmętnienia | a) + st. HClO_4 |
| ↓ BaCrO_4 żółty | Ca^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CH_3COO^- , CH_3COOH | ↓ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ biały | ↓ KClO_4 |
| | +4M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; odwirować | + 2M HCl | b) reakcja mikrokryształiczna na K^+ |
| | ↓ CaCO_3 | Mg^{2+} | |
| | +2M CH_3COOH | +2M $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + Na_2HPO_4 | |
| | Ca^{2+} , CH_3COOH | ↓ MgNH_4PO_4 biały | |
| | + $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ | | |
| | ↓ CaC_2O_4 biały | | |



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.