WPROWADZENIE

Celem ćwiczeń z laboratorium Chemia Nieorganiczna jest zapoznanie się z wybranymi reakcjami charakterystycznymi kationów oraz anionów w roztworach wodnych.

W oparciu o znajomość tych reakcji możliwe jest w analizie chemicznej określenie składu jakościowego badanej substancji chemicznej (tzn. stwierdzenie jakie kationy i aniony wchodzą w skład badanego związku chemicznego). Określenie składu ilościowego substancji chemicznej jest przedmiotem analizy chemicznej ilościowej.

Analiza jakościowa nieznanej substancji chemicznej oparta jest na szeregu różnych typów reakcji charakterystycznych, w wyniku których pierwiastek chemiczny lub grupy pierwiastków, wchodzące w skład badanej substancji tworzą nowe związki chemiczne mające określone, charakterystyczne własności jak np. postać kryształów, barwę, zapach, rozpuszczalność w kwasach i zasadach, itd.

Powstawanie takich związków pozwala na wnioskowanie o obecności tych lub innych pierwiastków w badanej substancji. Np. obecność jonów Cu^{2+} w roztworze stwierdzamy na podstawie niebieskiego zabarwienia jonów $Cu(NH_3)_4^{2+}$ powstającego w wyniku dodania amoniaku do roztworu wodnego Cu^{2+}. O obecności jonów S^{2-} świadczy nieprzyjemny zapach siarkowodoru wydzielającego się pod wpływem kwasów.

Reakcje chemiczne, za pomocą których wykrywamy składniki badanej substancji, a także reakcje służące do rozdzielenia tych składników nazywamy **reakcjami charakterystycznymi**.

Reakcje charakterystyczne dzielimy na:

- **reakcje specyficzne,**
- **reakcje selektywne,**
- **reakcje grupowe.**

Do reakcji specyficznych należą reakcje które zachodzą jednoznacznie tylko dla jednego jonu.

Reakcje selektywne dotyczą ograniczonej liczby jonów, a reakcje grupowe obejmują niekiedy bardzo dużą liczbę jonów.

Reakcji specyficznych jest niezmierne mało. Należy do nich np. reakcja jonów Mn^{2+} z Pb_3O_4 w środowisku kwaśnym.

Dlatego też konieczne jest uprzednie oddzielenie badanego jonu od tych, które mają wspólne z nim reakcje. Stosujemy następujące metody rozdzielenia jonów:

- strącanie trudnorozpuszczalnych związków,
- elektrolityczne wydzielanie metali,
- tworzenie związków kompleksowych,
- utlenianie i redukcję,
- ekstrakcję.

W jakościowej chemii analitycznej dzielimy kationy na pięć grup, natomiast aniony dzielimy na siedem grup na podstawie reakcji z określonymi odczynnikami grupowymi.

Do **I grupy kationów** należą jony: **Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}** tworzące z **rozcieńczonym roztworem HCl** (odczynnik grupowy I grupy kationów) trudnorozpuszczalne osady chlorków.

Do **II grupy kationów** należą jony: **Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}** tworzące z **rozcieńczonym roztworem H_2SO_4** (odczynnik grupowym kationów II grupy) trudnorozpuszczalne osady siarczanów.

Do **III grupy kationów** należą jony: **Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}** tworzące **podgrupę IIIa** oraz jony **As^{5+}, As^{3+}, Sb^{5+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}** wchodzące w skład **podgrupy IIIb**. Kationy te z **AKT** (odczynnik grupowy kationów III grupy) tworzą **w środowisku kwaśnym przy pH około 0,5** trudnorozpuszczalne osady siarczków (Tab.1). Do wytrącania siarczków metali wykorzystywany jest roztwór wodny AKT – amid kwasu tiooctowego, który w roztworze wodnym hydrolizuje z utworzeniem siarkowodoru:

$$CH_3CSNH_2 + 2H_2O = CH_3COO^- + H_2S + NH_4^+$$

Powstały H_2S, w wyniku dysocjacji, jest źródłem jonów S^{2-} potrzebnych do wytrącenia siarczków metali:

$$H_2S \leftrightarrows H^+ + HS^-$$

$$HS^- \leftrightarrows H^+ + S^{2-}$$

W Tabeli 1 zestawiono iloczyny rozpuszczalności (I_r) wybranych siarczków kationów III grupy.

Tabela 1. Wartości iloczynów rozpuszczalności siarczków wybranych kationów III grupy [1].

Siarczek	Bi_2S_3	HgS	CuS	Sb_2S_3	As_2S_3	CdS	SnS
I_r	$1{,}5 \cdot 10^{-72}$	$4{,}0 \cdot 10^{-53}$	$8{,}5 \cdot 10^{-45}$	$1{,}0 \cdot 10^{-30}$	$4{,}0 \cdot 10^{-29}$	$3{,}6 \cdot 10^{-29}$	$1{,}1 \cdot 10^{-28}$

Podział kationów grupy III na podgrupy IIIa i IIIb oparty jest na różnicy rozpuszczalności siarczków metali w roztworze NaOH. Siarczki CuS, CdS, HgS i Bi_2S_3 nie roztwarzają się w roztworze NaOH w przeciwieństwie do siarczków podgrupy IIIb tzn. As_2S_3, As_2S_5, SB_2S_3, Sb_2S_5, SnS, które roztwarzają się w roztworze NaOH z utworzeniem tiosoli.

Ponadto, siarczki kationów III grupy nie roztwarzają się w rozcieńczonym HCl.

IV grupę kationów tworzą jony **Cr^{3+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}**, które z **AKT** (odczynnik grupowy kationów IV grupy), tworzą **przy pH około 8** trudnorozpuszczalne siarczki. Wyjątkiem są jony Al^{3+} i Cr^{3+}, które wytrącają się w formie wodorotlenków.

W Tabeli 2 zestawiono wartości iloczynów rozpuszczalności siarczków wybranych kationów IV grupy.

Tabela 2. Wartości iloczynów rozpuszczalności siarczków wybranych kationów IV grupy [1].

Siarczek	CoS	NiS	ZnS	FeS	MnS
I_r	$3{,}0 \cdot 10^{-26}$	$1{,}4 \cdot 10^{-24}$	$1{,}2 \cdot 10^{-23}$	$3{,}7 \cdot 10^{-19}$	$1{,}4 \cdot 10^{-15}$

Z Tabeli 2 wynika, że iloczyny rozpuszczalności siarczków kationów IV grupy są wyraźnie większe niż iloczyny rozpuszczalności siarczków metali III grupy (Tab. 1). Oznacza to, że do wytrącenia siarczków IV grupy konieczne jest wyższe stężenie jonów S^{2-} oraz wyższa wartość pH roztworu niż do wytrącenia siarczków III grupy – dlatego wytrącanie siarczków IV grupy wykonujemy przy pH = 8 osiągane przez dodanie do roztworu buforu amoniakalnego.

Siarczki IV grupy roztwarzają się w rozcieńczonym HCl.

Wyodrębnia się jeszcze **V grupę kationów**, do które należą jony **Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}**, które **nie posiadają!** odczynnika grupowego.

Zestawienie opisanych powyżej grup analitycznych kationów przedstawiono w Tabeli 3.

Tabela 3. Podział kationów na grupy analityczne.

Grupa		Kationy	Odczynnik grupowy
I		Ag^{+}, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}	rozcieńczony **HCl**
II		Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}	rozcieńczony **H_2SO_4**
III	a	Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}	**AKT** (przy pH ok. 0,5)
	b	As^{5+}, As^{3+}, Sb^{5+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}	
IV		Cr^{3+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}	**AKT** (przy pH ok. 8)
V		Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}, Mg^{2+}	brak

W przypadku **anionów**, do celów tych ćwiczeń, wykorzystano podział anionów na cztery grupy analityczne zestawione w Tabeli 4.

Tabela 4. Podział anionów na grupy analityczne.

Grupa	Aniony	Odczynnik grupowy
I	CO_3^{2-}, S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, NO_2^{-}	rozcieńczony **H_2SO_4**
II	AsO_4^{3-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, SiO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$	mieszanina **$BaCl_2$ i $CaCl_2$** w środowisku obojętnym
III	Cl^{-}, Br^{-}, I^{-}	roztwór **$AgNO_3$**
IV	NO_3^{-}	brak

Przykłady obliczeń chemicznych

Za pomocą nieskomplikowanych, przybliżonych obliczeń można teoretycznie uzasadnić przebieg wielu reakcji charakterystycznych. Wytrącanie siarczków kationów III i IV grupy zachodzi pod wpływem powstającego w wyniku hydrolizy AKT siarkowodoru który w roztworze wodnym ulega dysocjacji:

$$H_2S \leftrightarrows H^+ + HS^- \qquad K_1 \qquad (1)$$
$$HS^- \leftrightarrows H^+ + S^{2-} \qquad K_2 \qquad (2)$$

gdzie K_1 i K_2 oznaczają, odpowiednio stałe dysocjacji H_2S pierwszego i drugiego stopnia:

$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 1{,}0 \cdot 10^{-7}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1{,}0 \cdot 10^{-15}$$

Całkowita stała dysocjacji *K* wyrażona jest wzorem:

$$K = K_1 \cdot K_2 = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = 1{,}0 \cdot 10^{-7} \cdot 1{,}0 \cdot 10^{-15} = 1{,}0 \cdot 10^{-22}$$

Stąd $[H^+]^2 \cdot [S^{2-}] = 1{,}0 \cdot 10^{-22} \cdot [H_2S]$.

Wyznaczone doświadczalnie stężenie $[H_2S]$ w nasyconym roztworze siarkowodoru wynosi 0,1 M. Po podstawieniu tej wartości do wyrażenia na K otrzymujemy: $[H^+]^2 \cdot [S^{2-}] = 1{,}0 \cdot 10^{-23}$.

Z wartości iloczynu rozpuszczalności określonego siarczku możemy obliczyć stężenie jonu S^{2-}, przy którym nastąpi całkowite wytrącenie danego kationu tzn. takie stężenie S^{2-}, dla którego stężenie metalu w roztworze $[Me^{2+}]$ jest mniejsze od 10^{-5} M. Ponieważ $[S^{2-}] = I_{rMeS} / [Me^{2+}]$ oraz korzystając z przytoczonych danych można obliczyć wartość pH roztworu, przy którym występuje wymagane stężenie S^{2-} potrzebne do wytrącenia siarczku metalu. Tak np. jon Cd^{2+} należący do III grupy kationów, może być ilościowo wytrącony w formie CdS, którego iloczyn rozpuszczalności wynosi $3{,}6 \cdot 10^{-29}$ jeśli:

$$[S^{2-}] = \frac{I_{rCdS}}{[Cd^{2+}]} = \frac{3{,}6 \cdot 10^{-29}}{1{,}0 \cdot 10^{-5}} = 3{,}6 \cdot 10^{-24}\ \text{M}$$

co odpowiada stężeniu jonów wodorowych: $[H^+] = \sqrt{\frac{1{,}0 \cdot 10^{-23}}{3{,}6 \cdot 10^{-24}}} = 1{,}7$ M, zatem pH = 0,23.

Natomiast wytrącenie w tych samych warunkach CoS, mającego najmniejszy iloczyn rozpuszczalności spośród kationów IV grupy jest niemożliwe, gdyż stężenie S^{2-} potrzebne do strącenia siarczku kobaltu powinno być nie mniejsze niż:

$$[S^{2-}] = \frac{I_{rCoS}}{[Co^{2+}]} = \frac{3{,}0 \cdot 10^{-26}}{1{,}0 \cdot 10^{-5}} = 3{,}0 \cdot 10^{-21}\,\text{M}$$

a zatem stężenie $[H^+]$ powinno wynosić:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1{,}0\cdot 10^{-23}}{3{,}0\cdot 10^{-21}}} = 5{,}8\cdot 10^{-2}\ \text{M, co odpowiada wartości pH = 1,24}$$

Analogiczne obliczenia przeprowadzone dla MnS, charakteryzującego się największą wartością iloczynu rozpuszczalności spośród kationów IV grupy (Tab. 2) wykazują, że siarczek manganu(II) zacznie się wytrącać dopiero przy pH = 6,6.
Właśnie dlatego siarczki III grupy kationów możemy całkowicie wytrącić przy pH roztworu około 0,5, podczas gdy siarczki kationów IV grupy wytrącamy przy pH roztworu około 8,0.
Fakt ten umożliwia rozdzielenie kationów grupy III od kationów grupy IV.

Wykonując odpowiednie obliczenia możemy też przewidzieć, czy dany osad będzie się roztwarzał w określonym odczynniku chemicznym. Np. możemy wykazać, że chlorek srebra(I) będzie się roztwarzał w roztworze amoniaku.
Amoniak z jonami Ag^+ tworzy trwały jon kompleksowy $Ag(NH_3)_2^+$, którego stała nietrwałości

$$Ag(NH_3)_2^+ \leftrightarrows Ag^+ + 2NH_3$$

$$K = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 9{,}0\cdot 10^{-8}\ \text{M}$$

Zakładając C_{AgNO_3} = 0,01 M, $[NH_3]$ = 1,0 M oraz $[Ag(NH_3)_2^+]$ = 0,010 M otrzymujemy: $[Ag^+] = 9{,}0\cdot 10^{-10}$ M.

Natomiast w nasyconym roztworze AgCl ($I_{rAgCl} = 2{,}0\cdot 10^{-10}$) stężenie $[Ag^+]$ wynosi:

$$[Ag^+]\cdot[Cl^-] = R^2 = I_{rAgCl}, \text{ stąd}$$

$$[Ag^+] = \sqrt{I_{rAgCl}} = \sqrt{2{,}0\cdot 10^{-10}} = 1{,}4\cdot 10^{-5}\ \text{M}.$$

Ponieważ stężenie jonów Ag^+ w roztworze 1,0 M amoniaku ($9{,}0\cdot 10^{-10}$ M) jest dużo mniejsze niż w roztworze nasyconym AgCl ($1{,}4\cdot 10^{-5}$ M), to oznacza, że osad AgCl musi się roztworzyć w roztworze amoniaku.

Podobnie możemy określić warunki przeprowadzenia trudnorozpuszczalnego osadu w łatwiej rozpuszczalny np. przeprowadzenie $BaSO_4$ w $BaCO_3$ za pomocą wodnego roztworu węglanu sodu. Załóżmy, że chcemy przeprowadzić 3,0 g $BaSO_4$ w $BaCO_3$ w 1,0 dm^3 roztworu węglanu sodu. $pI_{rBaSO4} = 9{,}77$, $pI_{rBaCO3} = 8{,}69$, $M_{BaSO4} = 233{,}4$ g/mol.

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4$$

Obliczamy liczność $BaSO_4$:

$$n_{BaSO4} = \frac{3{,}0g}{233{,}4g/mol} = 1{,}29\cdot 10^{-2}\ \text{mola}$$

Po przeprowadzeniu $BaSO_4$ w $BaCO_3$ liczność jonów SO_4^{2-} będzie równa liczności $BaSO_4$.
tzn. $1{,}29\cdot 10^{-2}$ mola a stężenie $[SO_4^{2-}]$ w roztworze wynosi $1{,}29\cdot 10^{-2}$ M. Z wartości iloczynu rozpuszczalności $BaSO_4$ obliczamy stężenie $[Ba^{2+}]$ jakie powinno być w roztworze węglanu sodu, aby nie wytrącił się $BaSO_4$:

$$I_{rBaSO4} = [SO_4^{2-}][Ba^{2+}]$$

$$[Ba^{2+}] = \frac{I_{rBaSO4}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{10^{-9,77}}{1,29 \cdot 10^{-2}} = 1,32 \cdot 10^{-8}\ M$$

Teraz możemy obliczyć stężenie Na_2CO_3, C_n, konieczne do całkowitego przeprowadzenia $BaSO_4$ w węglan baru uwzględniając liczność Na_2CO_3 potrzebną do utworzenia stałego $BaCO_3$:

$$I_{rBaCO3} = [Ba^{2+}][CO_3^{2-}]\text{ , gdzie } [CO_3^{2-}] = C_n - 1,29 \cdot 10^{-2}$$

Po wykonaniu obliczeń otrzymujemy C_n = 0,17 M.

Źródło:

1. T. Lipiec, Z.S. Szmal, Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej, PZWL, Warszawa 1997 r. oraz późniejsze wydania.