



Politechnika
Wrocławska

Podstawy Chemii Nieorganicznej

Ćwiczenia laboratoryjne

kod kursu:
CHC012001 I



ELEMENTY CHEMICZNEJ ANALIZY JAKOŚCIOWEJ

Opracowanie: Teresa Tłaczała

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:

- o reakcje grupowe,
- o selektywne
- o 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 wydzieleniem 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 rozdzielenie 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.

Reakcje z odczynnikiem grupowym umożliwiają rozdzielenie mieszaniny kationów na mieszaniny o prostszym składzie. Negatywny wynik reakcji z odczynnikiem grupowym świadczy o braku kationów należących do danej grupy. Wynik pozytywny wskazuje na konieczność wykonania dodatkowych badań w celu określenia jakie kationy danej grupy obecne są w badanej próbce.

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.

Tab. 1. Podział kationów na grupy analityczne:

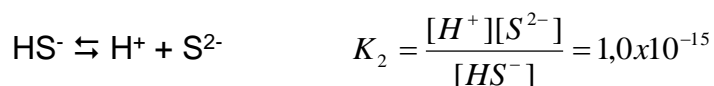
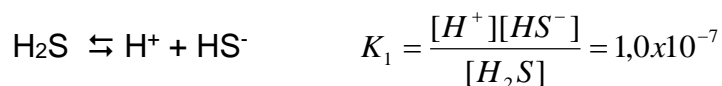
Grupa	Odczynnik grupowy	Jony	Skład osadu
I	HCl (3 M)	Ag ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Pb ²⁺	AgCl, Hg ₂ Cl ₂ , PbCl ₂
II	H ₂ SO ₄ (1.5M)	Ba ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺	BaSO ₄ , CaSO ₄ , SrSO ₄
III	AKT w środowisku rozcieńczonego H ₂ SO ₄ (pH ≈ 0.5)	IIIA: Hg ²⁺ , Bi ³⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ IIIB: As ³⁺ , As ⁵⁺ , Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , Sn ²⁺ , 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

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).

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:



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.

W środowisku kwaśnym stężenie jonów S²⁻ jest znacznie mniejsze niż w wodnym roztworze H₂S, ale wystarczające do wytrącenia siarczków grupy III (iloczyn rozpuszczalności I_r 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 następnymi.

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 tetratiocyjanokobaltanowe(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.

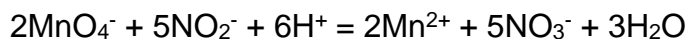
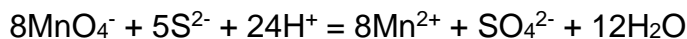
Tab. 2. Podział anionów na grupy analityczne.

Grupa	Odczynnik grupowy	Aniony	Produkty reakcji
I	HCl lub H ₂ SO ₄ (1M)	CO ₃ ²⁻ , S ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , NO ₂ ⁻ , CN ⁻	Rozkład z wydzieleniem gazów. Wydzielanie się pęcherzyków gazu lub charakterystyczny ich zapach.
II	Mieszanka BaCl ₂ i CaCl ₂	AsO ₄ ³⁻ , AsO ₃ ³⁻ , CrO ₄ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , SiO ₃ ²⁻ , C ₂ 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 odczynnikami grupowymi

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

Właściwościami redukującymi charakteryzują się aniony: CN⁻, S²⁻, NO₂⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, AsO₃³⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, C₂O₄²⁻. Jony te w środowisku kwasu siarkowego powodują odbarwienie roztworu KMnO₄ oraz odbarwiają (niebieski w obecności skrobi) roztwór I₂ w jodku potasu.

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



Właściwości utleniające mają aniony: NO₂⁻, AsO₄³⁻, CrO₄⁻, NO₃⁻. Jony te powodują niebieskie zabarwienie roztworu difenylaminy w kwasie siarkowym(VI) (wskaźnik redoks o wartości standardowego potencjału E⁰ = 0,76V) 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. Szmal, **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.

Pytania kontrolne:

1. Zaproponować schemat rozdziału kationów:
 - a) Ag^+ i Ca^{2+} ;
 - b) Pb^{2+} i Fe^{3+} ;
 - c) Cu^{2+} i Al^{3+} ;
 - d) Hg_2^{2+} i Hg^{2+}
2. Podać reakcje charakterystyczne jonów:
 - a) Ni^{2+} , Mn^{2+}
 - b) Cl^- , SO_4^{2-}
3. Przy jakim pH wytrąci się CdS z roztworu jon Cd^{2+} o stężeniu $1,5 \times 10^{-5}$ M? Stężenie H_2S wynosi 0,10 M. $pK_{a1} = 6,90$, $pK_{a2} = 13,48$, $pI_r(\text{CdS}) = 26,01$
4. Dlaczego amid kwasu tiooctowego może być stosowany jako odczynnik grupowy zarówno dla kationów III jak i IV grupy?
5. Dlaczego wytrącanie kationów IV grupy należy prowadzić w środowisku buforu amonowego?
6. Jak można wykryć obecność jonów NO_3^- w roztworze?
7. Jak można za pomocą jednej operacji chemicznej rozdzielić CuS i MnS? Napisać reakcję.
8. Które z wymienionych siarczków nie rozтворzą się w roztworze KOH: CuS, SnS, HgS, Bi_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , CdS?
9. Jakie reakcje należy przeprowadzić aby potwierdzić, że w roztworze soli kuchennej są jony Cl^- ?
10. Napisać reakcje, za pomocą których można wykazać, że jony NO_2^- mają właściwości zarówno redukujące jak i utleniające?
11. Do 100 cm^3 0,010 M roztworu AgNO_3 dodano 100 cm^3 roztworu NaCl o stężeniu $1,50 \times 10^{-4}$ M. Czy wytrąci się osad AgCl? Odpowiedź uzasadnić. $pI_{r\text{AgCl}} = 9,75$
12. Jak rozdzielić jony Pb^{2+} i Mn^{2+} przy użyciu roztworu wodorotlenku sodu? Zapisać zachodzące reakcje; wskazać co jest w roztworze a co w osadzie.
13. Napisać równanie reakcji redukcji jonów azotanowych(V) metalicznym cynkiem w środowisku zasadowym, wiedząc, że produktami reakcji są: gazowy amoniak i jony tetrahydroksocynkanu(II);
14. Napisać równanie reakcji redukcji jonów manganianowych(VII) jonami chlorkowymi w środowisku kwaśnym.
15. Które kationy metali można wykryć na podstawie zabarwienia płomienia?

REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE WYBRANYCH KATIONÓW I ANIONÓW

WSKAZÓWKI DOTYCZĄCE WYKONYWANIA REAKCJI CHARAKTERYSTYCZNYCH

Reakcje charakterystyczne, należy wykonywać w następujący sposób: pobrać ok. 0,5 cm³ (10 kropeł) roztworu wodnego danego kationu, dodać ok. 0,5 cm³ wody destylowanej a następnie ok. 0,5 cm³ roztworu odczynnika chemicznego z którym wykonywana jest reakcja.

REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE KATIONU Pb²⁺.

1. Reakcja jonów Pb²⁺ z 2M HCl.

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



1.1. Rozpuszczanie wytrąconego osadu w gorącej wodzie.

Probówkę z wytrąconym osadem włożyć do łaźni wodnej i ogrzewać.

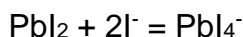
PbCl₂ jest rozpuszczalny w gorącej wodzie (33,4 g/dm³). Po oziębieniu wytrąca się w postaci igieł.

2. Reakcja jonów Pb²⁺ z KI.

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



PbI₂ jest rozpuszczalny w nadmiarze KI.

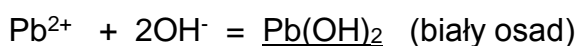


2.1. Rozpuszczanie wytrąconego osadu przez ogrzewanie i rekrytalizacja przez schłodzenie.

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

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

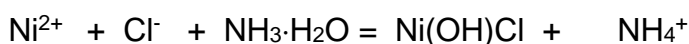
Jony OH⁻ wytrącają biały osad amfoterycznego wodorotlenku ołowiu, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika.

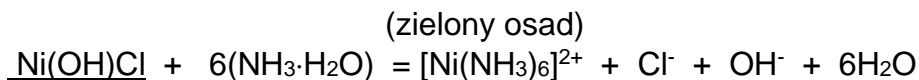


REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE KATIONU Ni²⁺.

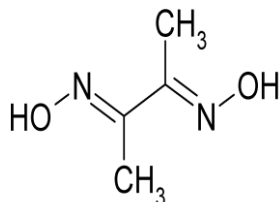
1. Reakcja jonów Ni²⁺ z nadmiarem amoniaku.

Roztwór amoniaku wytrąca z roztworów zawierających jony Ni²⁺ zielony osad hydroksosoli, który jest rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika z utworzeniem szafirowofioletowego roztworu zawierającego jony heksaaminaniku(II)





2. Reakcja kationu Ni²⁺ z dimetyloglioksymem.



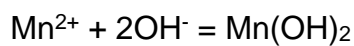
W słabozasadowym środowisku wytrąca się czerwony, krystaliczny osad.

Wykonanie : 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.

REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE KATIONU Mn²⁺

1. Reakcja jonów Mn²⁺ z wodorotlenkiem sodu.

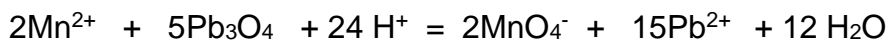
Jony OH⁻ wytrącają z roztworów zawierających Mn²⁺ biały osad wodorotlenku manganu(II).



Mn(OH)₂ na powietrzu ciemnieje przechodząc w brunatny, a następnie prawie czarny manganian (IV) manganu(II).

2. Reakcja kationu Mn²⁺ z Pb₃O₄ (reakcja Cruma)

Pb₃O₄ (minia) w obecności stężonego HNO₃ utlenia jony Mn²⁺ do MnO₄⁻. Po rozcieńczeniu wodą roztwór ma zabarwienie fioletowe. Reakcja ta pozwala wykryć śladowe ilości Mn²⁺.

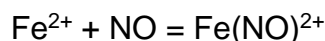
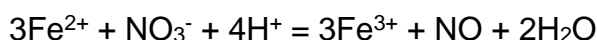


Wykonanie : Do szklanej probówki wprowadzić ok. 2 krople roztworu soli Mn²⁺ (najlepiej siarczanu manganu (II)), dodać ok. 1,0 cm³ stężonego HNO₃ oraz łyżeczkę Pb₃O₄ i ogrzewać na łaźni wodnej. Roztwór nad osadem po rozcieńczeniu wodą wykazuje zabarwienie fioletowe. Obecność chlorków przeszkadza tej reakcji; może nastąpić redukcja MnO₄⁻ do Mn²⁺.

REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE WYBRANYCH ANIONÓW

REAKCJE ANIONU NO₃⁻

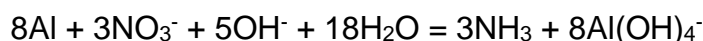
1. Reakcja NO₃⁻ z FeSO₄ w obecności stężonego H₂SO₄ (reakcja obrączkowa)



Wykonanie: Do zimnego nasyconego roztworu FeSO₄ dodać kilka kropli roztworu zawierającego NO₃⁻ i dokładnie wymieszać, a następnie ostrożnie po ściance probówki parę kropli stężonego H₂SO₄. Na granicy zetknięcia się roztworów powstaje brunatne zabarwienie pochodzące od powstającego jonu Fe(NO)²⁺.

2. Glin lub cynk w środowisku zasadowym

W środowisku zasadowym azotany(V) są redukowane do amoniaku, który można wykryć po zapachu lub zabarwieniu papierka wskaźnikowego.



Wykonanie: Do probówki zawierającej kilka kropli badanego roztworu dodać taką samą ilość NaOH o stężeniu 6 mol/dm³ i nieco sproszkowanego glinu lub granulkę cynku. Zawartość probówki można lekko podgrzać a nad wylotem umieścić zwilżony papierek wskaźnikowy. Zmiana barwy papierka na niebieską wskazuje na obecność NO₃⁻.

REAKCJE ANIONU Cl⁻

1. Reakcja Cl⁻ z AgNO₃

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



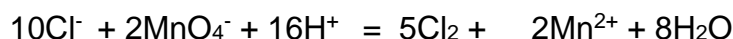
Wytrącony osad pod wpływem światła przybiera barwę szarofioletową.

1.1. Roztworzenie AgCl w roztworze NH₃·H₂O.



Wykonanie: Wytrącony osad przepłukać dwukrotnie 1 cm³ wody destylowanej, po opadnięciu osadu na dno probówki zlać roztwór z nad osadu. Do przemytego osadu dodawać kroplami 6M roztwór amoniaku.

2. Reakcja redukcji KMnO₄ w środowisku kwaśnym (H₂SO₄) jonami Cl⁻.



Wykonanie: Do $1,0\text{ cm}^3$ $3\text{M H}_2\text{SO}_4$ dodać 2 krople $0,01\text{M KMnO}_4$ oraz 5 kropli badanego roztworu. Po dokładnym wymieszaniu probówkę z roztworem umieścić w łaźni wodnej. Jony chlorkowe odbarwiają roztwory KMnO_4 na gorąco.

REAKCJE ANIONU SO_4^{2-}

1. Reakcja jonów SO_4^{2-} z chlorkiem baru.

Jony Ba^{2+} wytrącają z roztworów zawierających jony SO_4^{2-} biały osad siarczanu baru(II)



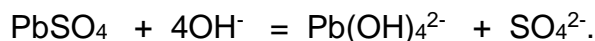
2. Reakcja jonów SO_4^{2-} z jonami Pb^{2+}

Jony Pb^{2+} wytrącają z roztworów zawierających jony SO_4^{2-} biały osad siarczanu ołowiu (II)



2.1. Roztworzenie PbSO_4 w roztworze NaOH

Osad siarczanu ołowiu jest rozpuszczalny w roztworach NaOH .



Wykonanie: Wytrącony osad przepłukać dwukrotnie 1 cm^3 wody destylowanej; po opadnięciu osadu na dno probówek zlać roztwór z nad osadu. Do przemytego osadu dodawać kroplami 6M roztwór wodorotlenku sodu.