(Ćwiczenie nr 1)

1. Podstawy analizy jakościowej

1.1. Podział kationów na grupy analityczne

Podstawą podziału na grupy analityczne jest wielkość iloczynu rozpuszczalności poszczególnych soli metali. Jak wiadomo z poprzednio omawianych ćwiczeń, im niższą wartość ma iloczyn rozpuszczalności, tym trudniej rozpuszcza się dany osad.

Kationy, które tworzą trudno rozpuszczalne osady z jednym określonym odczynnikiem chemicznym, można zaliczyć do jednej grupy. Kationy zaszeregowuje się do pięciu grup analitycznych.

Odczynnikiem grupowym dla I grupy analitycznej jest kwas solny, który z kationami I grupy tworzy trudno rozpuszczalne chlorki.

Kationy II grupy można wydzielić z roztworu badanego przy użyciu H_2S gazowego jako odczynnika grupowego, w środowisku kwaśnym od kwasu solnego, lub używając w tym celu tioacetamidu, który w wyniku hydrolizy na gorąco wydziela H_2S.

III grupa kationów daje trudno rozpuszczalne osady pod wpływem siarczku amonowego w środowisku zasadowego buforu amonowego.

Wapń, stront i bar należą do IV grupy, dają trudno rozpuszczalne osady pod wpływem działania węglanu amonowego w środowisku buforu amonowego i wreszcie V grupa nie posiada odczynnika grupowego.

Schematycznie przynależność do grup można ująć w sposób przedstawiony na tablicy 13.1

1.2. Warunki strącania osadów odczynnikami grupowymi

Kationy I grupy analitycznej tworzą z kwasem solnym trudno rozpuszczalne osady chlorków. Kationy natomiast pozostałych grup wykazują tendencję do tworzenia z kwasem solnym dobrze rozpuszczalnych związków. Dlatego też działanie kwasem solnym na mieszaninę wszystkich kationów pozwala na wyodosobnienie jonów rtęciawych, ołowiawych i srebrowych.

Wiele jonów metali tworzy siarczki trudno rozpuszczalne pod wpływem jonów siarczkowych. W zależności od środowiska reakcji, te trudno rozpuszczalne siarczki można podzielić na takie, które rozpuszczają się w roztworze rozcieńczonych kwasów mineralnych, oraz liczniejszą grupę siarczków nierozpuszczalnych w kwasach.

Tablica 13.1

Badany roztwór + HCl						
Osad chlorków	Przesącz + H_2S					
Ag^+	Osad siarczków	Przesącz + $(NH_4)_2S$ w środowisku NH_4OH i NH_4Cl				
Hg_2^{2+}	Pb^{2+}	Osad siarczków i wodorotlenków		Przesącz + $(NH_4)_2CO_3$ w środowisku NH_4OH i NH_4Cl		
Pb^{2+}	Hg^{2+}					
	Bi^{3+}					
	Cu^{2+}	Ni^{2+}		Osad węglanów	Przesącz + Na_2HPO_4 w środowisku NH_4OH	
	Cd^{2+}	Co^{2+}				
		Fe^{2+}	S^{2-}	Ca^{2+}	Osad fosforanu	Przesącz
	As^{3+}	Mn^{2+}		Sr^{2+}		
	As^{5+}	Zn^{2+}		Ba^{2+}	Mg^{2+}	Na^+
	Sb^{3+}	Fe^{3+}				K^+
	Sb^{5+}					NH_4^+
	Sn^{2+}	Cr^{3+}	OH^-			
	Sn^{4+}	Al^{3+}				

Do drugich należą kationy II grupy analitycznej, dla której odczynnikiem grupowym jest siarkowodór w środowisku kwasu solnego. Siarczki te wykazują małe wartości iloczynów rozpuszczalności.

W obrębie kationów zaliczonych do II grupy analitycznej wyróżnia się dwie podgrupy: pierwsza zawierająca jony Pb^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+} i Cd^{2+}, która ma siarczki nierozpuszczalne w wielosiarczku amonowym $(NH_4)_2S_x$ i druga podgrupa, zawierająca jony As^{3+}, As^{5+} Sn^{2+}, Sn^{4+}, Sb^{3+}, Sb^{5+} których siarczki rozpuszczają się w wielosiarczku amonowym. Druga podgrupa II grupy zawiera pierwiastki bez większego znaczenia praktycznego, dlatego też nie podajemy tu reakcji charakterystycznych dla tych kationów.

Drugi, liczniejszy zespół siarczków stanowią te, które nie wytrącają się w środowisku rozcieńczonych kwasów mineralnych, a otrzymuje się je działając na obojętne lub lekko alkaliczne roztwory siarczkiem amonu. Siarczek amonowy jako sól słabego kwasu i słabej zasady ulega łatwo hydrolizie z wytworzeniem słabo zdysocjowanej zasady amonowej i słabo zdysocjowanego kwasu siarkowodorowego.

Na stan równowagi, jaki się wytwarza w wodnym roztworze siarczku amonowego, pomiędzy niezdysocjowanymi cząsteczkami siarczku amonowego $(NH_4)_2S$, wodorotlenku amonowego (NH_4OH), kwasu siarkowodorowego (H_2S) i wodorosiarczku amonowego (NH_4HS) a jonami amonowymi $(NH_4)^+$, siarczkowymi (S^{2-}), hydroksylowymi (OH^-), wpływa w sposób znaczny dodatek chlorku amonowego NH_4Cl i niewielkich ilości wodorotlenku amonowego NH_4OH, czyli mieszaniny buforowej, która ma utrzymać pH roztworu na poziomie wartości 9. (Dodatek NH_4OH zapobiega hydrolizie $(NH_4)_2S$, a dodatek NH_4Cl zapobiega dysocjacji NH_4OH).

Chlorek amonowy jako sól jest prawie całkowicie zdysocjowany na jony amonowe NH_4^+ i chlorkowe Cl^-. Jony amonowe pochodzące z dysocjacji NH_4C1 wpływają na przesunięcie równowagi dysocjacji wodorotlenku amonowego w kierunku nie zdysocjowanych cząsteczek. Ma to zasadnicze znaczenie przy wytrącaniu osadu odczynnikiem grupowym III grupy analitycznej. Jak już wcześniej wspomniano, odczynnikiem grupowym III grupy analitycznej jest siarczek amonowy w środowisku chlorku amonowego i wodorotlenku amonowego, którego dodaje się w celu utrzymania pH=9.

W tych warunkach jony niklawe Ni^{2+}, kobaltawe Co^{2+}, żelazawe Fe^{2+} manganawe Mn^{2+} oraz jony cynkowe Zn^{2+} strącają się w postaci siarczków, natomiast chromowe Cr^{3+} i

glinowe Al^{3+} wytrącają się w postaci wodorotlenków, gdyż dla tych pierwiastków wartość iloczynu rozpuszczalności wodorotlenków jest znacznie niższa niż siarczków. Ilość jonów hydroksylowych, pochodzących z hydrolizy siarczku amonowego, całkowicie wystarcza dla przekroczenia tych iloczynów rozpuszczalności.
Dodatek chlorku amonowego w czasie strącania osadów III grupy zapobiega wytrąceniu się magnezu w postaci wodorotlenku. Podobnie przedstawia się problem środowiska w czasie wytrącania węglanów IV grupy analitycznej przy użyciu węglanu amonowego.

1.3. Reakcje charakterystyczne dla kationów I grupy analitycznej

Ag^+

$AgNO_3 + HC1 = \downarrow AgCI + HNO_3$
biały serowaty osad fiołkowiejący na świetle dziennym wskutek fotoanalizy

$\downarrow AgCl + 2\ NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl$
chlorek amoniako-srebrowy dobrze rozpuszczalny w wodzie

$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2\ HNO_3 = \downarrow AgCl + 2\ NH_4NO_3$

$2\ AgNO_3 + K_2Cr_2O_7 = \downarrow Ag_2Cr_2O_7 + 2\ KNO_3$
brunatno-czerwony osad

$AgNO_3 + KJ = \downarrow AgJ + KNO_3$
żółtawy serowaty osad

Hg_2^{2+}

$Hg_2(NO_3)_2 + 2\ HC1 = \downarrow Hg_2Cl_2 + 2\ HNO_3$
biały jedwabisty osad, tzw. kalomel

$\downarrow Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = \downarrow Hg + \downarrow Hg(NH_2)Cl + NH_4CI$
czarny osad — biały osad chlorek amido-rtęciowy

$Hg_2(NO_3)_2 + 2\ NaOH = \downarrow Hg_2O + H_2O + 2\ NaNO_3$
osad czarny

$Hg_2(NO_3)_2 + 2\ KJ = \downarrow Hg_2J_2 + 2\ KNO_3$
osad zielony

$\downarrow Hg_2J_2 + 2\ KJ = K_2[HgJ_4] + \downarrow Hg$
osad czarny

$Hg_2(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = \downarrow Hg_2CrO_4 + 2\ KNO_3$
osad ceglastoczerwony

Pb^{2+}

$$Pb(NO_3)_2 + 2HCl = \downarrow PbCl_2 + 2\ HNO_3$$
osad biały rozpuszczający się na gorąco w wodzie

$$Pb(NO_3)_2 + 2\ NaOH = \downarrow Pb(OH)_2 + 2\ NaNO_3$$
osad biały o właściwościach amfoterycznych

$$Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 = \downarrow PbSO_4 + 2\ HNO_3$$
osad biały

$$Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = \downarrow PbCrO_4 + 2\ KNO_3$$
osad żółty

$$Pb(NO_3)_2 + 2\ KJ = \downarrow PbJ_2 + 2\ KNO_3$$
osad żółty

Pierwsza grupa analityczna zawiera jony metali, które w środowisku jonów chlorkowych z kwasu solnego dają trudno rozpuszczalne białe osady. Wprawny analityk może często już na oko ocenić, z jakim białym osadem ma do czynienia, czy jest to osad chlorku srebra, czy chlorku rtęciawego, czy też chlorku ołowiawego, jednakże student spotykający się po raz pierwszy z chemią analityczną musi wykonać dodatkowe badania. Podstawowym testem, który pozwoli rozróżnić te trzy białe osady, jest potraktowanie ich amoniakiem. W wodnym roztworze amoniaku chlorek srebra rozpuszcza się, tworząc kompleks amoniakosrebrowy, chlorek rtęciawy (kalomel) czernieje w związku z wydzielaniem się w czasie reakcji metalicznej rtęci, natomiast chlorek ołowiawy nie ulega żadnym zmianom (tabl. 13.2).

Po takim wstępnym rozpoznaniu kationu należy przeprowadzić możliwie wszystkie reakcje, charakterystyczne dla domniemanego kationu, sprawdzić zabarwienie powstających osadów.

Tablica 13.2

Odczynnik strącający	Jony I grupy analitycznej pochodzące z soli dobrze rozpuszczalnych			UWAGI
	Ag^+	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}	
HCl	$\downarrow AgCl$ – biały serowaty, fiołkowiejący na świetle dziennym	$\downarrow Hg_2Cl_2$ – biały jedwabisty, tzw. kalomel	$\downarrow PbCl_2$ – biały krystaliczny	Wprawny analityk potrafi rozróżnić te trzy różniące się białe osady, studenci jednak muszą się oprzeć na teście z NH_3 aq
Reakcje białych osadów chlorków z NH_3 aq (NH_4OH)	$[Ag(NH_3)_2]Cl$ – chlorek amoniako-srebrowy dobrze rozpuszczalny w H_2O – czyli osad $\downarrow AgCl$ rozpuszcza się w NH_3 aq, pod wpływem HNO_3 odtwarza się $\downarrow AgCl$	$\downarrow Hg^0$ + $\downarrow Hg^{+2}(NH_2)Cl$ czarna rtęć biały chlorek amidortęciowy reakcja dysproporcjowania, osad kalomelu czernieje pod wpływem NH_3 aq		$\downarrow AgCl$ rozpuszcza się $\downarrow Hg_2Cl_2$ – czernieje $\downarrow PbCl_2$ – nie zmienia się
NaOH		$\downarrow Hg_2O$ czarny	$\downarrow Pb(OH)_2$ biały amfoter rozpuszcza się zarówno w kwasie, jak i w nadmiarze zasady	
KJ	$\downarrow AgJ$ żółtawy	$\downarrow Hg_2J_2$ zielonkawy	$\downarrow PbJ_2$ żółty	
$K_2Cr_2O_7$	$\downarrow Ag_2Cr_2O_7$ brunatnoczerwony	$\downarrow Hg_2CrO_4$ ceglastoczerwony	$\downarrow PbCrO_4$ żółty	
H_2SO_4			$\downarrow PbSO_4$ biały	

1.4. Reakcje charakterystyczne dla kationów II grupy analitycznej

Hg^{2+}

$Hg(NO_3)_2 + H_2S = \downarrow LHgS + 2\ HNO_3$
osad czarny

$Hg(NO_3)_2 + 2\ NaOH = \downarrow HgO + H_2O + 2\ NaNO_3$
osad żółty

$Hg(NO_3)_2 + 2\ KJ = \downarrow HgJ_2 + 2\ KNO_3$
osad czerwonoceglasty

$\downarrow HgJ_2 + 2\ KJ = K_2[HgJ_4]$
$2\ HgCl_2 + SnCI_2 = \downarrow Hg_2Cl_2 + SnCl_4$
osad biały

$\downarrow Hg_2CI_2 + SnC1_2 = SnCl_4 + \downarrow 2\ Hg$
osad czarny

Bi^{3+}

$2\ Bi(NO_3)_3 + 3\ H_2S = \downarrow Bi_2S_3 + 6HNO_3$
brunatnoczamy rozpuszczalny w stężonym HCI

$Bi(NO_3)_3 + 3\ NaOH = \downarrow Bi(OH)_3 + 3\ NaNO_3$
osad biały

$\downarrow Bi(OH)_3 + 3\ Na_2SnO_2 = 3\ Na_2SnO_3 + 3H_2O + \downarrow Bi$
osad czarny

Cynin sodowy Na_2SnO_2 należy przyrządzić samemu w myśl równań:

$SnCl_2 + 2\ NaOH = \downarrow Sn(OH)_2 + 2\ NaC1$; $\downarrow Sn(OH)_2 + 2\ NaOH = Na_2SnO_2 + 2\ H_2O$
osad biały — cynin sodowy

$BiCl_3 + 2\ H_2O = \downarrow Bi(OH)_2Cl + 2\ HCI$
osad biały

$BiCl_3 + H_2O = \downarrow BiOCl + 2\ HC1$
osad biały chlorku bizmutylu

Cu^{2+}

$CuSO_4 + H_2S = \downarrow CuS + H_2SO_4$
osad czarny rozpuszczalny tylko w stężonym HNO_3

$\downarrow 3\ CuS + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 3S + 2NO + 4H_2O$

$CuSO_4 + 2\ NaOH = \downarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$
osad niebieski, podczas prażenia przechodzi w CuO brunatnoczarny

$2\ CuSO_4 + 2\ NH_4OH = \downarrow (CuOH)_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$
osad zielonkawoniebieski

$(CuOH)_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6\ NH_4OH = 2\ [Cu(NH_3)_4]SO_4 + 8\ H_2O$
kompleks amoniakalno-miedziowy dobrze rozpuszczalny o zabarwieniu lazurowym

$CuSO_4 + Fe = \downarrow Cu + FeSO_4$

Cd^{2+}

$CdCl_2 + H_2S = \downarrow CdS + 2\ HCI$
osad żółty

$CdC1_2 + 2NaOH = \downarrow Cd(OH)_2 + 2NaC1$
biały osad

$CdCl_2 + 2NH_4OH = \downarrow Cd(OH)_2 + 2NH_4C1$
osad biały

$\downarrow Cd(OH)_2 + 4\ NH_4OH = [Cd(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_20$

Podane tutaj reakcje, charakterystyczne dla kationów II grupy analitycznej, pozwalają na zidentyfikowanie kationu w prostej próbce badanej, tzn. zawierającej jeden kation, jak również pozwalają oddzielić poszczególne kationy z ich mieszaniny.
I tak wystarczy sobie uświadomić, że jony miedziowe w roztworze wodnym mają zabarwienie niebieskie i jeśli próbka otrzymana do analizy ma takie zabarwienie, to z dużą dozą prawdopodobieństwa należy przypuszczać, że mamy do czynienia z jonami miedziowymi (tabl. 13.3).

Spośród pozostałych trzech bezbarwnych kationów najprościej jest odróżnić jony kadmowe, gdyż w środowisku siarkowodoru dają żółty osad, pozostałe natomiast dają osady siarczków czarne lub brunatnoczarne. Jeżeli z bezbarwnego roztworu kationu II grupy strąca się pod wpływem siarkowodoru ciemny osad, to należy przypuszczać, że mamy do czynienia z jonami rtęciowymi lub bizmutawymi. Rozróżnienie pomiędzy tymi dwoma kationami najprościej przeprowadzić przy użyciu zasady sodowej dodanej do próbki pierwotnej. Gdy wytrąci się żółty osad HgO, należy przypuszczać, że w analizowanym roztworze znajdują się jony rtęciowe, jeśli natomiast strąci się biały osad, czerniejący pod wpływem cyninu sodowego, to mamy do czynienia z jonami Bi^{3+}

Tablica 13.3

Odczynnik strącający	Jony II grupy analitycznej pochodzące z soli dobrze rozpuszczalnych				UWAGI
	Hg^{2+}	Bi^{3+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	
H_2S	↓HgS czarny	↓Bi_2S_3 brunatnoczarny rozpuszczalny w stęż HCl	↓CuS czarny rozpuszczalny w stęż. NHO_3	↓CdS żółty	Studentowi na ogół trudno jest odróżnić osad brunatnoczarny od czarnego
NaOH	↓HgO żółty	↓$Bi(OH)_3$ biały	↓$Cu(OH)_2$ niebieski, podczas prażenia daje brunatny CuO	↓$Cd(OH)_2$ biały	
NH_4OH			$(CuOH)_2SO_4$ zielonkawoniebieski w nadmiarze NH_4OH daje $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ dobrze rozpuszczalny lazurowy	↓$Cd(OH)_2$ biały – w nadmiarze NH_4OH daje $[Cd(NH_3)_4](OH)_2$ rozpuszczalny, bezbarwny	
$SnCl_2$	↓Hg_2Cl_2 biały osad z nadmiarem $SnCl_2$ daje ↓Hg czarny	+ duży nadmiar NaOH ↓Bi czarny			
KJ	↓HgJ_2 czerwono-ceglasty z nadmiarem KJ daje rozpuszczalny $K_2[HgJ_4]$				

1.5. Rozróżnianie kationów w obrębie III grupy analitycznej

Jeżeli ani kwas solny, ani siarkowodór nie strącają osadów, to do nowej próbki pierwotnej (niewielka ilość) dodaje się bufor amonowy (NH_4C1 i NH_4OH). Jak już wcześniej zaznaczono, dodatek buforu amonowego ma zapobiec hydrolizie siarczku amonowego $(NH_4)_2S$. Siarczek amonu może hydrolizować w myśl równania

$$2\ NH_4^+ + S^{2-} + 2\ HOH \leftrightarrow 2\ NH_4OH + H_2S.$$

Dodając w buforze amonowym jednego z produktów reakcji NH_4OH przesuwamy jej równowagę w lewo, tzn. w kierunku tworzenia się jonów NH_4 i S^{2-}. Natomiast dodatek NH_4C1 ma na celu zapobiec strącaniu się kobaltu, niklu, cynku, manganu i jonów żelazowych w postaci wodorotlenków pod wpływem NH_4OH, wprowadzonego dla cofnięcia hydrolizy $(NH_4)_2S$, jak również spowodować koagulację osadów tej grupy oraz tak przesunąć stan równowagi pomiędzy jonami NH_4^+ i OH^-, aby uniemożliwić wytrącanie się $Mg(OH)_2$.

Jednakże bufor amonowy, którego pH = 9, dostarcza wystarczającej ilości jonów OH^- dla strącenia jonów $Al3^+$, $Cr3^+$ dlatego też, gdy strąca się osad pod wpływem buforu amonowego, (NH_4OH i NH_4Cl), w próbce mogą znajdować się jony $Al3^+$, $Cr3^+$, które w osadzie znajdują się w postaci wodorotlenków: $Al(OH)_3$ — biały galaretowaty, $Cr(OH)_3$ — zielonkawy. Właściwie już po zabarwieniu osadów wodorotlenków można zorientować się, z którym kationem ma się do czynienia, ale tylko wtedy, gdy wiadomo, że badana próbka jest prosta, tzn. zawiera tylko jeden kation.

Jednakże dla upewnienia się należy skorzystać z właściwości amfoterycznych glinu i chromu na 3 stopniu utlenienia i rozpuścić je w nadmiarze NaOH i równolegle HC1, a następnie w tak przygotowanym roztworze wykrywać obecne kationy przy zastosowaniu reakcji i charakterystycznych.

Jeżeli mieszanina chlorku amonowego i wodorotlenku amonowego nie strąca osadu, należy do tej samej próbki dodać siarczku amonu $(NH_4)_2S$. W otrzymanym osadzie mogą znajdować się: CoS — czarny, NiS — czarny, MnS — cielisty, ZnS — biały i Fe_2S_3 — Czarny.

Ponadto należy sobie uświadomić, że jony kobaltawe są koloru różowego, a jony niklawe zielonego, a zatem jeśli próbka pierwotna jest zabarwiona albo na kolor różowy, albo zielony i daje czarny osad siarczku, to właściwie już ta obserwacja wystarcza dla stwierdzenia obecności tych jonów.

1.6. Reakcje charakterystyczne dla kationów III grupy analitycznej

Co^{2+}

$$CoCl_2 + (NH_4)_2S = \downarrow CoS + 2\ NH_4Cl$$
osad czarny

$$\downarrow 3CoS + 8HNO_3 = 3Co(NO_3)_2 + \downarrow 3S + 2NO + 4H_2O$$
stężony

$$CoCl_2 + NaOH = \downarrow Co(OH)Cl + NaCl$$
osad niebieski

$Co(OH)Cl + NaOH = \downarrow Co(OH)_2 + NaCl$
przy ogrzaniu osad różowy
z nadmiarem NaOH

$CoC1_2 + 4NH_4SCN = (NH_4)_2[Co(SCN)_4] + 2NH_4CI$
rodanek amonowy zabarwienie niebieskie

Ni^{2+}

$NiCl_2 + (NH_4)_2S = \downarrow NiS + 2\ NH_4CI$
osad czarny

$\downarrow 3NiS + 8HNO_3 = 3Ni(NO_3)_2 + \downarrow 3S + 2NO + 4H_2O$
stężony

$NiCI_2 + 2\ NaOH = \downarrow Ni(OH)_2 + 2\ NaCl$
jasnozielony osad

$2NiSO_4 + 2NH_4OH = \downarrow SO_4$ → NiOH / NiOH + $(NH_4)_2\ SO_4$
osad zielony

$(NiOH)_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 10\ NH_4OH = 2[Ni(NH_3)_6]SO_4 + 12\ H_2O$

Dwumetyloglioksym strąca różowy osad (reakcja Czugajewa)

$NiCl_2 + 2\ C_4H_8N_2O_2 = 2\ HCI + \downarrow NiC_8H_{14}N_4O_4$
osad różowy

Fe^{3+}

$2\ FeCl_3 + H_2S = 2\ FeCl_2 + \downarrow S + 2\ HCl$
żółta, w dużym rozproszeniu mleczno biała

$2\ FeCl_3 + 3\ (NH_4)_2S = \downarrow Fe_2S_3 + 6\ NH_4Cl$
osad czarny

$\downarrow Fe_2S_3 + 4\ HC1 = 2\ FeCl_2 + \downarrow S + 2\ H_2S$

$FeCl_3 + 3\ NaOH = \downarrow Fe(OH)_3 + 3\ NaCl$
osad rdzawobrunatny

$4\ FeCl_3 + 3\ K_4[Fe(CN)_6] = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\ KCl$
błękit pruski

$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\ NaOH = 3\ Na_4[Fe(CN)_6] + \downarrow Fe(OH)_3$
osad rdzawy

$FeC1_3 + 3\ NH_4CNS = Fe(CNS)_3 + 3\ NH_4C1$
zabarwienie krwiste

Mn^{2+}

$$MnC1_2 + (NH_4)_2S = \downarrow MnS + 2NH_4CI$$

osad cielisty

$$MnC1_2 + 2NaOH = \downarrow Mn(OH)_2 + 2\ NaCI$$

osad biały brunatniejący na powietrzu,
gdyż przechodzi w $MnO(OH)_2$

$$2\ MnSO_4 + 5\ PbO_2 + 6\ HNO_3 = 2HMnO_4 + 2\ PbSO_4 + 2\ H_2O + 3\ Pb(NO_3)_2$$

zabarwienie fiołkowe

w obecności HNO_3 4 $AgNO_3$

$$2\ MnSO_4 + 5\ (NH_4)_2S_2O_8 + 8\ H_2O = 2\ HMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 7\ H_2\ SO_4$$

Cr^{3+}

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3\ (NH_4)_2S + 6H_2O = \downarrow Cr(OH)_3 + 3\ (NH_4)_2SO_4 + 3\ H_2S$$

zielonkawy osad

$$CrCl_3 + 3\ NaOH = \downarrow Cr(OH)_3 + 3\ NaC1$$

osad zielonkawy

$$\downarrow Cr(OH)_3 + 6\ NH_4OH = [Cr(NH_3)_6](OH)_3 + 6\ H_2O$$

Al^{3+}

$$Al_2(SO_4)_3 + 3\ (NH)_2S + 6\ H_2O = \downarrow Al(OH)_3 + 3\ (NH_4)_2SO_4 + 3\ H_2S$$

osad biały

$$AlCl_3 + 3\ NaOH = \downarrow Al(OH)_3 + 3\ NaCl$$

osad biały amfoter

$$\downarrow Al(OH)_3 + 3\ HC1 = AlCl_3 + 3\ H_2O$$

osad biały

$$Al(OH)_3 = H_3A1O_3 \xrightarrow{-H_2O} HAlO_2$$

$$HAlO_2 + NaOH = NaAlO_2 + H_2O$$

metaglinian
sodowy

Zn^{2+}

$$ZnCl_2 + (NH_4)_2S = \downarrow ZnS + 2\ NH_4Cl$$

osad biały

$$ZnSO_4 + 2\ NaOH = \downarrow Zn(OH)_2 + Na_2\ SO_4$$

osad biały amfoter

$$\downarrow Zn(OH)_2 + 2\ HCl = ZnCl_2 + 2\ H_2O$$

$$\downarrow H_2ZnO_2 + 2\ NaOH = Na_2ZnO_2 + 2\ H_2O$$

cynkan sodowy

$$\downarrow Zn(OH)_2 + 6\ NH_4OH = [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + 6\ H_2O$$

Tablica 13.4

Odczynnik strącający	Jony III grupy analitycznej pochodzące z soli dobrze rozpuszczalnych							UWAGI
	Co^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{3+}	Mn^{2+}	Cr^{3+}	Al^{3+}	Zn^{2+}	
$(NH_4)_2S$ w obecności NH_4Cl i NH_4OH czyli buforu amonowego	CoS czarny rozpuszczalny w stęż. HNO_3	NiS czarny rozpuszczalny w stęż. HNO_3	Fe_2S_3 czarny + S biały	MnS cielisty	$Cr(OH)_3$ zielonkawy	$Al(OH)_3$ biały	ZnS biały	Bardzo trudno odróżnić Al^{3+} od Zn^{2+}
NaOH	Co(OH)Cl niebieski po ogrzaniu z nadmiarem NaOH przechodzący w $Co(OH)_2$ różowy	$Ni(OH)_2$ jasnozielony	$Fe(OH)_3$ rdzawo-brunatny	$Mn(OH)_2$ biały osad brunatniejący na powietrzu	$Cr(OH)_3$ zielonkawy	$Al(OH)_3$ biały galaretowaty amfoter nierozpusz-czalny w NH_4OH	$Zn(OH)_2$ biały amfoter rozpuszczalny w NH_4OH	Jedyne odróżnie-nie jonów Al^{3+} od Zn^{2+} to rozpusz-czanie białych wodorotlenków w NH_4OH, wykonać ślepe próby
NH_4OH		$(NiOH)_2SO_4$ zielony rozpuszcza się w nadmiarze, tworząc $[Ni(NH_3)_6]SO_4$	$Fe(OH)_3$ rdzawobru-natny		$Cr(OH)_3$ zielonkawy rozpuszcza się w nadmiarze tworząc $[Cr(NH_3)_6](OH)_3$	$Al(OH)_3$ biały galaretowaty amfoter		
NH_4CNS	$(NH_4)_2[Co(CNS)_4]$ niebiesko zabarwiony, dobrze rozpuszczalny		$Fe(CNS)_3$ zabarwienie krwistoczer-wone dobrze rozpuszczalny					
Reakcje wybiórcze		dwumetylo-glioksym $C_4H_8N_2O_2$ w środowisku NH_4OH daje różowy $NiC_8H_{14}N_4O_4$		z PbO_2 lub $(NH_4)_2S_2O_8$ w HNO_3 daje fioletowy $HMnO_4$				Reakcja Mn^{2+} z $(NH_4)_2S_2O_8$ wymaga zastosowania katalizatora $AgNO_3$

1.7. Rozróżnianie kationów w obrębie IV grupy analitycznej

Jeżeli siarczek amonu w środowisku chlorku i wodorotlenku amonu nie strąca osadu, to do nowej próbki dodaje się NH_4Cl i tyle NH_4OH, żeby odczyn badanego roztworu był lekko zasadowy. Następnie roztwór zadaje się węglanem amonowym $(NH_4)_2CO_3$. Wytrącenie się osadu świadczy o obecności jonów jednego z trzech pierwiastków: Ca^{2+}, Sr^{2+} lub Ba^{2+}. Aby odróżnić od siebie te trzy pierwiastki, należy do próbki pierwotnej dodać nasyconego roztworu $CaSO_4$. Jeżeli osad biały strąca się natychmiast, świadczy to o obecności jonów barowych, wytrącanie się dopiero po chwili i to jeszcze lepiej po ogrzaniu świadczy o obecności w badanej próbce jonów strontowych. Jony wapniowe w tych warunkach nie dają białego osadu. Oczywiście i w obrębie kationów IV grupy należy wykonać dodatkowe reakcje charakterystyczne.

Jak widać z dotychczasowego opisu procedury, rozdzielanie i wykrywanie kationów wymaga od studenta systematyczności i logicznego rozumowania. Tak jak nie ma potrzeby uzasadniać konieczności logicznego rozumowania, to krótkiego komentarza wymaga stwierdzenie, iż analiza jakościowa wymaga systematyczności. Przede wszystkim systematyczności wymaga ustalenie przynależności do poszczególnych grup i stosowanie odczynników grupowych w kolejności od HCl poprzez H_2S i $(NH_4)_2S$ do $(NH_4)_2CO_3$, gdyż każdy następny odczynnik grupowy oprócz strącania kationów ze swojej grupy strąca także wszystkie poprzednie grupy.

Jeśli np. od razu zadziałać kwasem siarkowodorowym, to oprócz kationów II grupy strącą się siarczki kationów I grupy, odczynnik grupowy III grupy strąca wszystkie kationy z I, II i III, a podobnie węglan amonowy strąca wszystkie kationy czterech pierwszych grup (oprócz grupy V) w postaci trudno rozpuszczalnych węglanów.

1.8. Reakcje charakterystyczne dla kationów IV grupy analitycznej

$Ba2^+$

$$BaC1_2 + (NH_4)_2CO_3 = \downarrow BaCO_3 + 2\ NH_4Cl$$
biały osad

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = \downarrow BaSO_4 + 2\ HCl$$
osad biały

$$BaCl_2 + CaSO_4 = \downarrow BaSO_4 + CaCl_2$$
osad biały

$$2\ BaCr + K_2Cr_2O_7 + H_2O = \downarrow 12\ BaCrO_4 + 2\ HC1 + 2\ KCl$$
osad żółty

Ba^{2+} barwi płomień na zielono

Sr^{2+}

$$SrCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = \downarrow SrCO_3 + 2\ NH_4Cl$$
osad biały

$$SrCl_2 + CaSO_4 = \downarrow SrSO_4 + CaCl_2$$
osad biały strąca się po ogrzaniu

Chromian potasu nie strąca osadu (w odróżnieniu od Ba^{2+}).

Sr^{2+} barwi płomień na kolor karminowy.

Ca^{2+}

$$CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = \downarrow CaCO_3 + 2\ NH_4Cl$$
osad biały

$$CaCl_2 + H_2SO_4 = \downarrow CaSO_4 + 2\ HC1$$
osad biały

Nasycony roztwór $CaSO_4$ nie strąca osadu (w odróżnieniu od Ba^{2+} i Sr^{2+}).

Chromian potasu nie strąca osadu.

$$CaCl_2 + (COONH_4)_2 = \downarrow Ca(COO)_2 + 2\ NH_4Cl$$
biały osad nierozpuszczalny w CH_3COOH
(w odróżnieniu od Ba^{2+} i Sr^{2+})

Ca^{2+} barwi płomień na kolor ceglastoczerwony.

Tablica 13.5 ułatwia rozróżnienie kationów IV grupy analitycznej.

1.9. Reakcje charakterystyczne dla kationów V grupy analitycznej

Mg^{2+}

$$MgCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_4OH = \downarrow MgNH_4PO_4 + 2\ NaCl + H_2O$$
osad biały krystaliczny

$$MgCl_2 + 2\ NaOH = \downarrow Mg(OH)_2 + 2\ NaCl$$
osad biały galaretowaty

NH_4

$$NH_4Cl + NaOH = NH_4OH + NaCl$$

$$NH_4OH = NH_3 + H_2O$$

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl \text{ (biały dym)}.$$

Tablica 13.5

Odczynnik strącający	Jony IV grupy analitycznej pochodzące z soli dobrze rozpuszczalnych			UWAGI
	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	
$(NH_4)_2CO_3$ w środowisku NH_4Cl i NH_4OH	$\downarrow CaCO_3$ osad biały	$\downarrow SrCO_3$ osad biały	$\downarrow BaCO_3$ osad biały	Rozpuszczalność węglanów maleje wraz ze wzrostem masy atomowej
H_2SO_4	$\downarrow CaSO_4$ biały strącający się po chwili	$\downarrow SrSO_4$ biały lepiej strącający się na gorąco	$\downarrow BaSO_4$ biały strącający się natychmiast	Rozpuszczalność siarczanów silnie maleje wraz ze wzrostem masy atomowej
Nasycony roztwór $CaSO_4$		$\downarrow SrSO_4$ osad biały strąca się po ogrzaniu	$\downarrow BaSO_4$ osad biały strąca się natychmiast	Rozróżnienie w obrębie IV grupy analitycznej
$K_2Cr_2O_7$		nie strąca się	$\downarrow BaCrO_4$ żółty	Identyfikacja Ba^{2+}
$(NH_4)_2C_2O_4$	$\downarrow CaC_2O_4$ biały osad nierozpuszczalny w CH_3COOH	$\downarrow SrC_2O_4$ biały osad rozpuszczalny w CH_3COOH	$\downarrow BaC_2O_4$ biały osad rozpuszczalny w CH_3COOH	Rozpuszczanie szczawianów w CH_3COOH jako rozróżnienie w obrębie IV grupy analitycznej
Zabarwienie płomienia	ceglastoczerwone	karminowe	zielone	

Przy analizie próbki złożonej, jon NH_4^+ należy wykryć z pierwotnej próbki przed przystąpieniem do badania na zawartość innych kationów. Jon ten należy wykryć, zanim przystąpi się do systematycznego badania roztworu, dlatego że podczas analizy dodaje się niejednokrotnie soli amonowych. Wykrywa się go w ten sposób, że do próbki roztworu badanego dodaje się stężonego roztworu NaOH i ogrzewa. W przypadku obecności NH_4^+ wydziela się gazowy NH_3, który łatwo poznać po zapachu lub przez zbliżenie do wylotu probówki czerwonego, zwilżonego papierka lakmusowego.

Odczynnik strącający	**Jony V grupy analitycznej**				UWAGI
	Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+	
brak odczynnika grupowego					
analiza płomieniowa (obserwacja zabarwienia płomienia)	barwi płomień na karminowo	barwi płomień na żółto	barwi płomień na fioletowo	-	
NaOH (na gorąco)				$NH_3\uparrow$	analiza czerwonym zwilżonym papierkiem lakmusowym lub za pomocą węchu
				$NH_4Cl\uparrow$ (biały dym)	po dodaniu HCl

Na^+ Sód barwi płomień na żółto (zabarwienie utrzymuje się przez dłuższy czas).

K^+ Potas barwi płomień na fioletowo. W obecności jonów Na^+ obserwację zabarwienia płomienia należy prowadzić przy użyciu szkła kobaltowego.

Li^+ Lit barwi płomień na kolor karminowy.

Zagadnienia

1. Na jakiej podstawie zaszeregowuje się kationy do poszczególnych grup analitycznych?
2. Podstawowy test odróżniający kationy I grupy analitycznej.
3. Rozróżnianie kationów w obrębie II grupy analitycznej.
4. Jakie kationy III grupy analitycznej sprawiają kłopot przy wykrywaniu i dlaczego? Jak je rozróżnić?
5. Podstawowy test odróżniający kationy IV grupy analitycznej.
6. Jak należy poprawnie wykonać próbę na jon amonowy?