

## (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 rtęciowych, ołowiwych i srebrnych.

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 <sub>2</sub> S				
Ag <sup>+</sup>	Osad siarczków	Przesącz + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S w środowisku NH <sub>4</sub> OH i NH <sub>4</sub> Cl			
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Osad siarczków i wodorotlenków	Przesącz + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> w środowisku NH <sub>4</sub> OH i NH <sub>4</sub> Cl		
Pb <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup> Bi <sup>3+</sup> Cu <sup>2+</sup> Cd <sup>2+</sup>				
	As <sup>3+</sup> As <sup>5+</sup> Sb <sup>3+</sup> Sb <sup>5+</sup> Sn <sup>2+</sup> Sn <sup>4+</sup>	$\left. \begin{array}{l} \text{Ni}^{2+} \\ \text{Co}^{2+} \\ \text{Fe}^{2+} \\ \text{Mn}^{2+} \\ \text{Zn}^{2+} \\ \text{Fe}^{3+} \end{array} \right\} \text{S}^{2-}$	Osad węglanów	Przesącz + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> w środowisku NH <sub>4</sub> OH	
			Ca <sup>2+</sup> Sr <sup>2+</sup> Ba <sup>2+</sup>	Osad fosforanu	Przesącz
		$\left. \begin{array}{l} \text{Cr}^{3+} \\ \text{Al}^{3+} \end{array} \right\} \text{OH}^-$		Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>

Do drugich należą kationy II grupy analitycznej, dla której odczynnikiem grupowym jest siarkowodor 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<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> i Cd<sup>2+</sup>, która ma siarczki nierozpuszczalne w wielosiarczku amonowym (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub> i druga podgrupa, zawierająca jony As<sup>3+</sup>, As<sup>5+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Sb<sup>5+</sup> 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<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, wodorotlenku amonowego (NH<sub>4</sub>OH), kwasu siarkowodorowego (H<sub>2</sub>S) i wodorosiarczku amonowego (NH<sub>4</sub>HS) a jonami amonowymi (NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup>, siarczkowymi (S<sup>2-</sup>), hydroksylowymi (OH<sup>-</sup>), wpływa w sposób znaczny dodatek chlorku amonowego NH<sub>4</sub>Cl i niewielkich ilości wodorotlenku amonowego NH<sub>4</sub>OH, czyli mieszaniny buforowej, która ma utrzymać pH roztworu na poziomie wartości 9. (Dodatek NH<sub>4</sub>OH zapobiega hydrolizie (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, a dodatek NH<sub>4</sub>Cl zapobiega dysocjacji NH<sub>4</sub>OH).

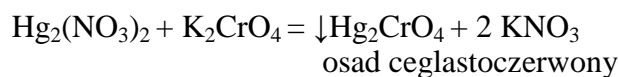
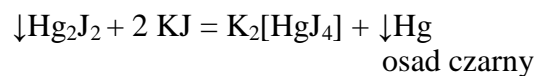
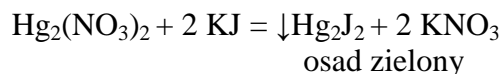
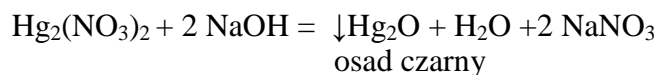
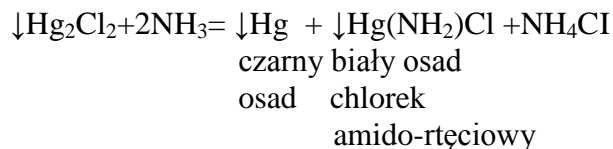
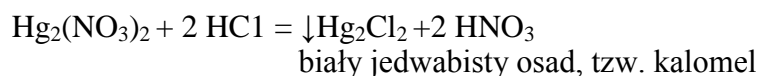
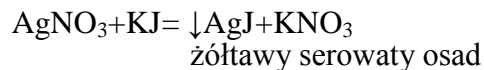
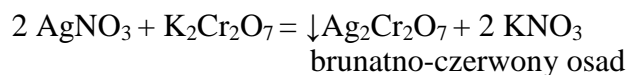
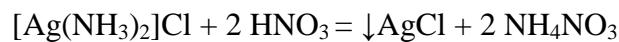
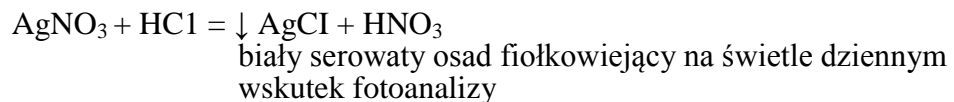
Chlorek amonowy jako sól jest prawie całkowicie zdysocjowany na jony amonowe NH<sub>4</sub><sup>+</sup> i chlorkowe Cl<sup>-</sup>. Jony amonowe pochodzące z dysocjacji NH<sub>4</sub>Cl wpływają na przesunięcie równowagi dysocjacji wodorotlenku amonowego w kierunku niezdysocjowanych cząsteczek. Ma to 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 nikławe Ni<sup>2+</sup>, kobaltawe Co<sup>2+</sup>, żelazawe Fe<sup>2+</sup> manganawe Mn<sup>2+</sup> oraz jony cynkowe Zn<sup>2+</sup> strącają się w postaci siarczków, natomiast chromowe Cr<sup>3+</sup> i

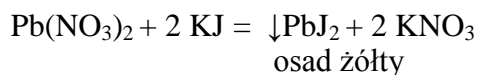
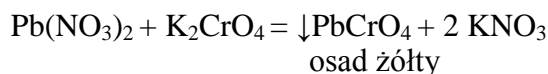
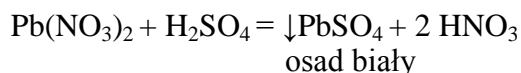
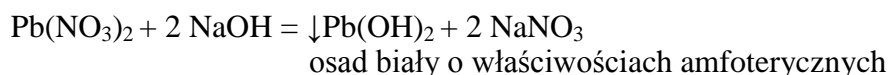
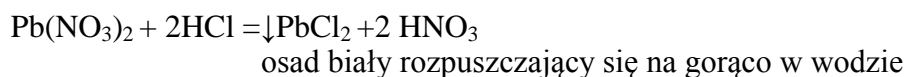
glinowe  $\text{Al}^{3+}$  wytrącają się w postaci wodorotlenków, gdyż dla tych pierwiastków wartość iloczynu rozpuszczalności wodorotlenków jest znacznie niższa niż siarczków. Ilość jonów hydroksylowych, pochodzących z hydrolizy siarczku amonowego, całkowicie wystarcza dla przekroczenia tych iloczynów 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



Pb<sup>2+</sup>



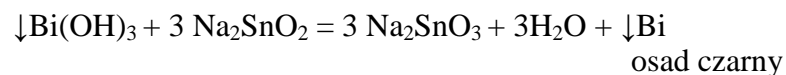
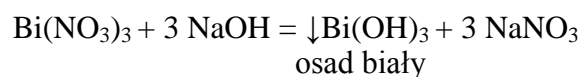
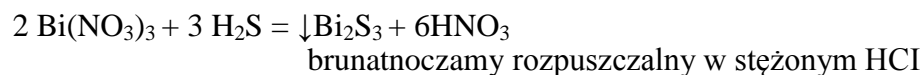
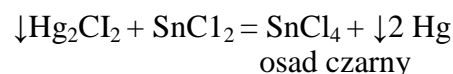
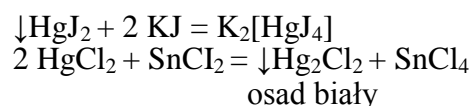
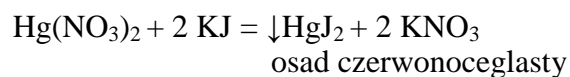
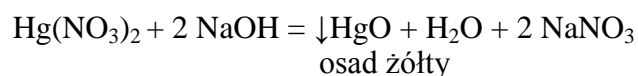
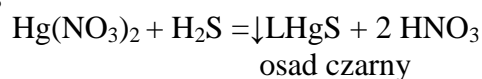
Pierwsza grupa analityczna zawiera jony metali, które w środowisku jonów chlorkowych z kwasu solnego dają trudno rozpuszczalne białe osady. Wprawny analityk może często już na oko ocenić, z jakim białym osadem ma do czynienia, czy jest to osad chlorku srebra, czy chlorku rtęciowego, czy też chlorku ołowianego, 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 ołowianowy 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.

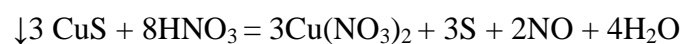
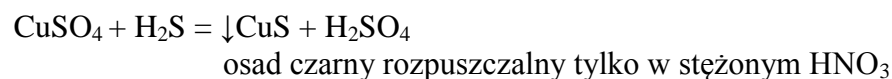
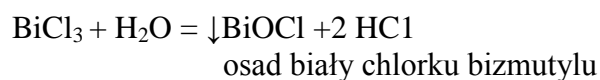
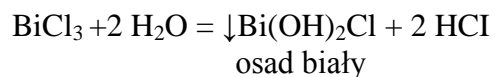
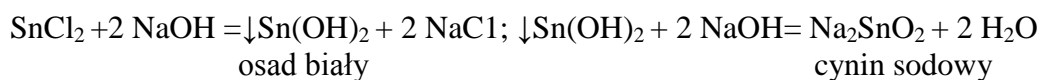
**Tablica 13.2**

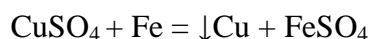
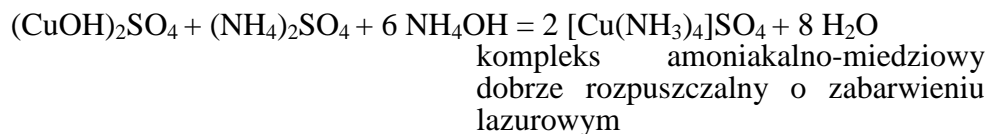
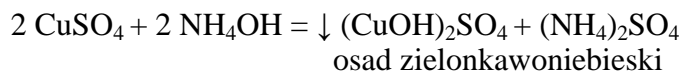
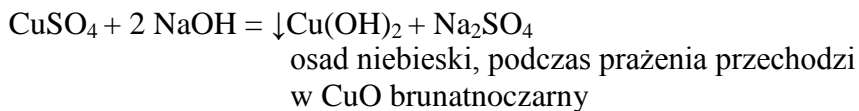
Odczynnik strącający	Jony I grupy analitycznej pochodzące z soli dobrze rozpuszczalnych			UWAGI
	Ag <sup>+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	
HCl	↓AgCl – biały serowaty, fiołkowiejący na świetle dziennym	↓Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> – biały jedwabisty, tzw. kalomel	↓PbCl <sub>2</sub> – biały krystaliczny	Wprawny analityk potrafi rozróżnić te trzy różniące się białe osady, studenci jednak muszą się oprzeć na teście z NH <sub>3</sub> aq
Reakcje białych osadów chlorków z NH <sub>3</sub> aq (NH <sub>4</sub> OH)	[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl – chlorek amoniako-srebrowy dobrze rozpuszczalny w H <sub>2</sub> O – czyli osad ↓AgCl rozpuszcza się w NH <sub>3</sub> aq, pod wpływem HNO <sub>3</sub> odtwarza się ↓AgCl	↓Hg <sup>0</sup> + ↓Hg <sup>2+</sup> (NH <sub>2</sub> )Cl czarna    biały chlorek rtęć    amidortęciowy reakcja dysproporcjonowania, osad kalomelu czernieje pod wpływem NH <sub>3</sub> aq		↓AgCl rozpuszcza się ↓Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> – czernieje ↓PbCl <sub>2</sub> – nie zmienia się
NaOH		↓Hg <sub>2</sub> O czarny	↓Pb(OH) <sub>2</sub> biały amfoter rozpuszcza się zarówno w kwasie, jak i w nadmiarze zasady	
KJ	↓AgJ żółtawy	↓Hg <sub>2</sub> J <sub>2</sub> zielonkawy	↓PbJ <sub>2</sub> żółty	
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	↓Ag <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> brunatnoczerwony	↓Hg <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ceglastoczerwony	↓PbCrO <sub>4</sub> żółty	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			↓PbSO <sub>4</sub> biały	

#### 1.4. Reakcje charakterystyczne dla kationów II grupy analitycznej

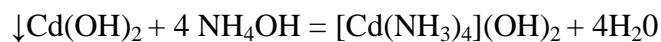
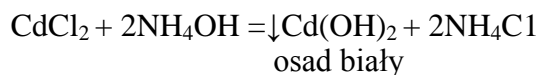
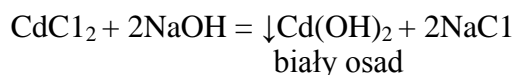
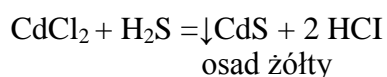


Cynin sodowy  $\text{Na}_2\text{SnO}_2$  należy przyrządzić samemu w myśl równań:





$\text{Cd}^{2+}$



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 bizmutowymi. 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  $\text{Bi}^{3+}$

Tablica 13.3

Odczynnik strącający	Jony II grupy analitycznej pochodzące z soli dobrze rozpuszczalnych				UWAGI
	Hg <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	
H <sub>2</sub> S	↓HgS czarny	↓Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> brunatnoczarny rozpuszczalny w stęż. HCl	↓CuS czarny rozpuszczalny w stęż. NHO <sub>3</sub>	↓CdS żółty	Studentowi na ogół trudno jest odróżnić osad brunatnoczarny od czarnego
NaOH	↓HgO żółty	↓Bi(OH) <sub>3</sub> biały	↓Cu(OH) <sub>2</sub> niebieski, podczas prażenia daje brunatny CuO	↓Cd(OH) <sub>2</sub> biały	
NH <sub>4</sub> OH			(CuOH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> zielonkawoniebieski w nadmiarze NH <sub>4</sub> OH daje [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]SO <sub>4</sub> dobrze rozpuszczalny lazurowy	↓Cd(OH) <sub>2</sub> biały – w nadmiarze NH <sub>4</sub> OH daje [Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](OH) <sub>2</sub> rozpuszczalny, bezbarwny	
SnCl <sub>2</sub>	↓Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> biały osad z nadmiarem SnCl <sub>2</sub> daje ↓Hg czarny	+ duży nadmiar NaOH ↓Bi czarny			
KJ	↓HgJ <sub>2</sub> czerwono-ceglasty z nadmiarem KJ daje rozpuszczalny K <sub>2</sub> [HgJ <sub>4</sub> ]				



## 1.5. Rozróżnianie kationów w obrębie III grupy analitycznej

Jeżeli ani kwas solny, ani siarkowodor nie strącają osadów, to do nowej próbki pierwotnej (niewielka ilość) dodaje się bufor amonowy ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  i  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Jak już wcześniej zaznaczono, dodatek buforu amonowego ma zapobiec hydrolizie siarczku amonowego  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Siarczek amonu może hydrolizować w myśl równania



Dodając w buforze amonowym jednego z produktów reakcji  $\text{NH}_4\text{OH}$  przesuwamy jej równowagę w lewo, tzn. w kierunku tworzenia się jonów  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{S}^{2-}$ . Natomiast dodatek  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ma na celu zapobiec strącaniu się kobaltu, niklu, cynku, manganu i jonów żelazowych w postaci wodorotlenków pod wpływem  $\text{NH}_4\text{OH}$ , wprowadzonego dla cofnięcia hydrolizy  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , jak również spowodować koagulację osadów tej grupy oraz tak przesunąć stan równowagi pomiędzy jonami  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{OH}^-$ , aby uniemożliwić wytrącanie się  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

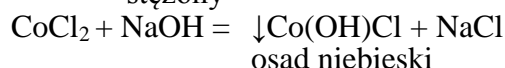
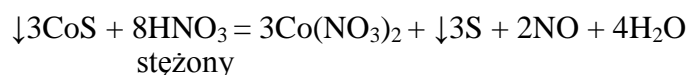
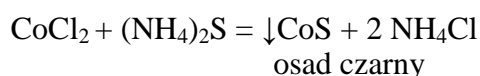
Jednakże bufor amonowy, którego  $\text{pH} = 9$ , dostarcza wystarczającej ilości jonów  $\text{OH}^-$  dla strącenia jonów  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  dlatego też, gdy strąca się osad pod wpływem buforu amonowego, ( $\text{NH}_4\text{OH}$  i  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), w próbce mogą znajdować się jony  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , które w osadzie znajdują się w postaci wodorotlenków:  $\text{Al}(\text{OH})_3$  — biały galaretowaty,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  — 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.

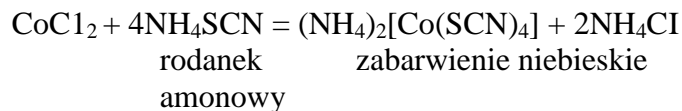
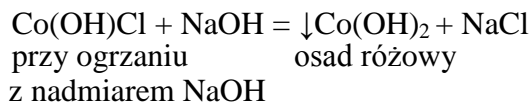
Jednakże dla upewnienia się należy skorzystać z właściwości amfoterycznych glinu i chromu na 3 stopniu utlenienia i rozpuścić je w nadmiarze  $\text{NaOH}$  i równolegle  $\text{HCl}$ , a następnie w tak przygotowanym roztworze wykrywać obecne kationy przy zastosowaniu reakcji i charakterystycznych.

Jeżeli mieszanina chlorku amonowego i wodorotlenku amonowego nie strąca osadu, należy do tej samej próbki dodać siarczku amonu  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . W otrzymanym osadzie mogą znajdować się:  $\text{CoS}$  — czarny,  $\text{NiS}$  — czarny,  $\text{MnS}$  — cielisty,  $\text{ZnS}$  — biały i  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  — Czarny.

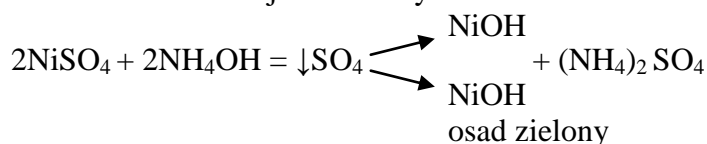
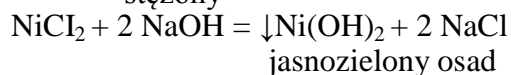
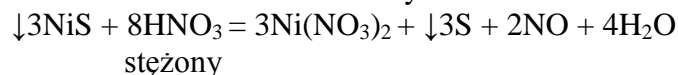
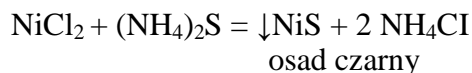
Ponadto należy sobie uświadomić, że jony kobaltowe są koloru różowego, a jony niklowe zielonego, a zatem jeśli próbka pierwotna jest zabarwiona albo na kolor różowy, albo zielony i daje czarny osad siarczku, to właściwie już ta obserwacja wystarcza dla stwierdzenia obecności tych jonów.

## 1.6. Reakcje charakterystyczne dla kationów III grupy analitycznej

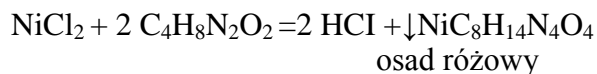




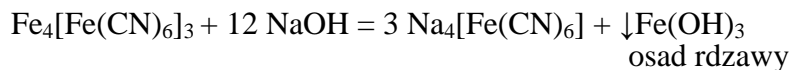
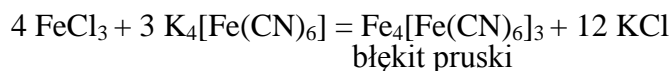
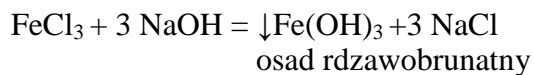
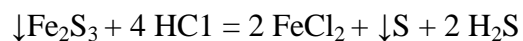
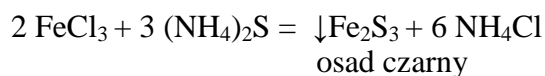
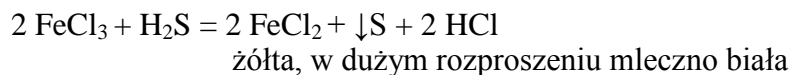
### Ni<sup>2+</sup>

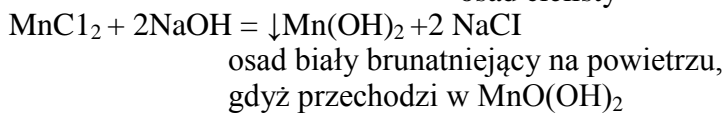
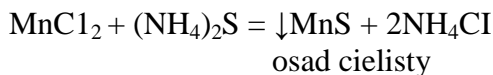


Dwumetyloglioksym strąca różowy osad (reakcja Czugajewa)

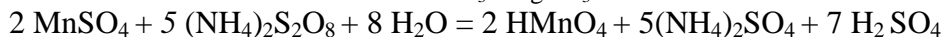
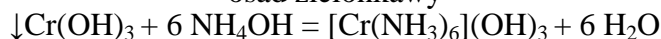
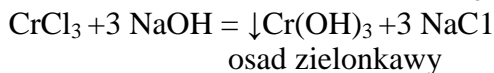
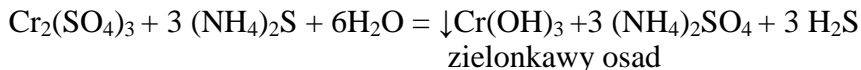
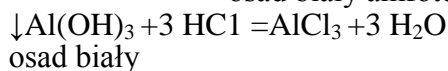
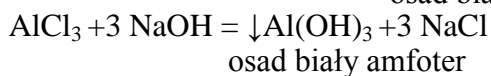
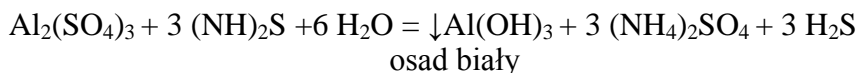


### Fe<sup>3+</sup>

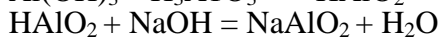


**Mn<sup>2+</sup>**

w obecności  $\text{HNO}_3$  4  $\text{AgNO}_3$

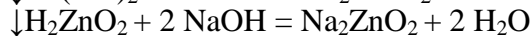
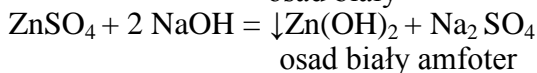
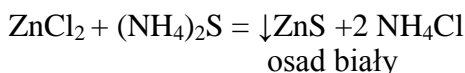
**Cr<sup>3+</sup>****Al<sup>3+</sup>**

-H<sub>2</sub>O

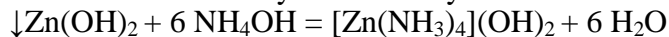


metaglinian

sodowy

**Zn<sup>2+</sup>**

cynkan sodowy



Tablica 13.4

Odczynnik strącający	Jony III grupy analitycznej pochodzące z soli dobrze rozpuszczalnych							UWAGI
	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S w obecności NH <sub>4</sub> Cl i NH <sub>4</sub> OH czyli buforu amonowego	CoS czarny rozpuszczalny w stęż. HNO <sub>3</sub>	NiS czarny rozpuszczalny w stęż. HNO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub> czarny + S biały	MnS cielisty	Cr(OH) <sub>3</sub> zielonkawy	Al(OH) <sub>3</sub> biały	ZnS biały	Bardzo trudno odróżnić Al <sup>3+</sup> od Zn <sup>2+</sup>
NaOH	Co(OH)Cl niebieski po ogrzaniu z nadmiarem NaOH przechodzący w Co(OH) <sub>2</sub> różowy	Ni(OH) <sub>2</sub> jasnozielony	Fe(OH) <sub>3</sub> rdzawo- brunatny	Mn(OH) <sub>2</sub> biały osad brunatniejący na powietrzu	Cr(OH) <sub>3</sub> zielonkawy	Al(OH) <sub>3</sub> biały galaretowaty amfoter nierozpusz- czalny w NH <sub>4</sub> OH	Zn(OH) <sub>2</sub> biały amfoter rozpuszczalny w NH <sub>4</sub> OH	Jedynie odróżnie- nie jonów Al <sup>3+</sup> od Zn <sup>2+</sup> to rozpusz- czanie białych wodorotlenków w NH <sub>4</sub> OH, wykonać ślepe próby
NH <sub>4</sub> OH		(NiOH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> zielony rozpuszcza się w nadmiarze, tworząc [Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]SO <sub>4</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub> rdzawobru- natny		Cr(OH) <sub>3</sub> zielonkawy rozpuszcza się w nadmiarze tworząc [Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ](OH) <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub> biały galaretowaty amfoter		
NH <sub>4</sub> CNS	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Co(CNS) <sub>4</sub> ] niebiesko zabarwiony, dobrze rozpuszczalny		Fe(CNS) <sub>3</sub> zabarwienie krwistoczer- wone dobrze rozpuszczalny					
Reakcje wybiórcze		dwumetylo- glioksym C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> w środowisku NH <sub>4</sub> OH daje różowy NiC <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>		z PbO <sub>2</sub> lub (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> w HNO <sub>3</sub> daje fioletowy HMnO <sub>4</sub>				Reakcja Mn <sup>2+</sup> z (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> wymaga zastosowania katalizatora AgNO <sub>3</sub>

## 1.7. Rozróżnianie kationów w obrębie IV grupy analitycznej

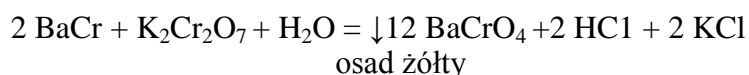
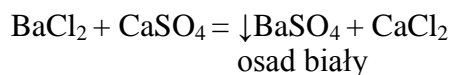
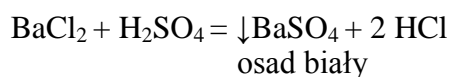
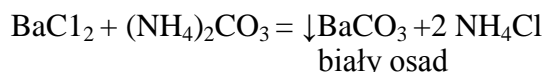
Jeżeli siarczek amonu w środowisku chlorku i wodorotlenku amonu nie strąca osadu, to do nowej próbki dodaje się  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i tyle  $\text{NH}_4\text{OH}$ , żeby odczyn badanego roztworu był lekko zasadowy. Następnie roztwór zadaje się węglanem amonowym  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Wytrącenie się osadu świadczy o obecności jonów jednego z trzech pierwiastków:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  lub  $\text{Ba}^{2+}$ . Aby odróżnić od siebie te trzy pierwiastki, należy do próbki pierwotnej dodać nasyconego roztworu  $\text{CaSO}_4$ . 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  $\text{HCl}$  poprzez  $\text{H}_2\text{S}$  i  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  do  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , 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 strąca 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.

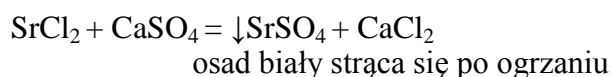
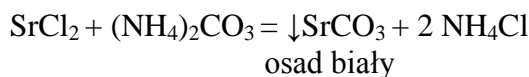
## 1.8. Reakcje charakterystyczne dla kationów IV grupy analitycznej

**Ba<sup>2+</sup>**



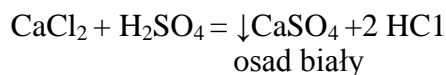
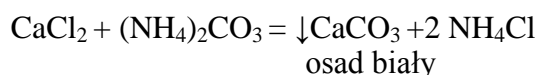
$\text{Ba}^{2+}$  barwi płomień na zielono

**Sr<sup>2+</sup>**

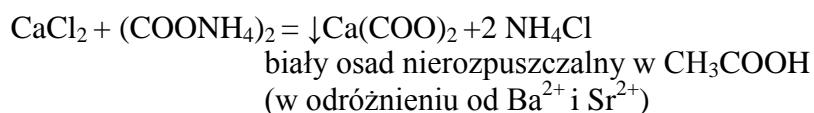


Chromian potasu nie strąca osadu (w odróżnieniu od  $\text{Ba}^{2+}$ ).  
 $\text{Sr}^{2+}$  barwi płomień na kolor karminowy.

### **Ca<sup>2+</sup>**



Nasycony roztwór  $\text{CaSO}_4$  nie strąca osadu (w odróżnieniu od  $\text{Ba}^{2+}$  i  $\text{Sr}^{2+}$ ).  
Chromian potasu nie strąca osadu.

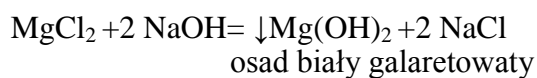
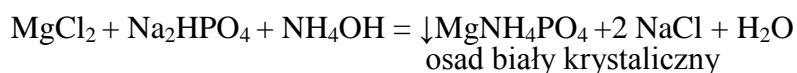


$\text{Ca}^{2+}$  barwi płomień na kolor ceglastoczerwony.

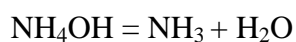
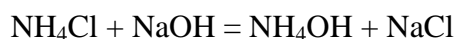
Tablica 13.5 ułatwia rozróżnienie kationów IV grupy analitycznej.

## **1.9. Reakcje charakterystyczne dla kationów V grupy analitycznej**

### **Mg<sup>2+</sup>**



### **NH<sub>4</sub>**



Tablica 13.5

Odczynnik strącający	Jony IV grupy analitycznej pochodzące z soli dobrze rozpuszczalnych			UWAGI
	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> w środowisku NH <sub>4</sub> Cl i NH <sub>4</sub> OH	↓CaCO <sub>3</sub> osad biały	↓SrCO <sub>3</sub> osad biały	↓BaCO <sub>3</sub> osad biały	Rozpuszczalność węglanów maleje wraz ze wzrostem masy atomowej
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	↓CaSO <sub>4</sub> biały strącający się po chwili	↓SrSO <sub>4</sub> biały lepiej strącający się na gorąco	↓BaSO <sub>4</sub> biały strącający się natychmiast	Rozpuszczalność siarczanów silnie maleje wraz ze wzrostem masy atomowej
Nasycony roztwór CaSO <sub>4</sub>		↓SrSO <sub>4</sub> osad biały strąca się po ogrzaniu	↓BaSO <sub>4</sub> osad biały strąca się natychmiast	Rozróżnienie w obrębie IV grupy analitycznej
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		nie strąca się	↓BaCrO <sub>4</sub> żółty	Identyfikacja Ba <sup>2+</sup>
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	↓CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> biały osad nierozpuszczalny w CH <sub>3</sub> COOH	↓SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> biały osad rozpuszczalny w CH <sub>3</sub> COOH	↓BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> biały osad rozpuszczalny w CH <sub>3</sub> COOH	Rozpuszczanie szczawianów w CH <sub>3</sub> COOH jako rozróżnienie w obrębie IV grupy analitycznej
Zabarwienie płomienia	ceglastoczerwone	karminowe	zielone	

Przy analizie próbki złożonej, jon  $\text{NH}_4^+$  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  $\text{NaOH}$  i ogrzewa. W przypadku obecności  $\text{NH}_4^+$  wydziela się gazowy  $\text{NH}_3$ , który łatwo poznać po zapachu lub przez zbliżenie do wylotu próbki czerwonego, zwilżonego papierka lakmusowego.

Odczynnik strącający	Jony V grupy analitycznej				UWAGI
	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{NH}_4^+$	
brak odczynnika grupowego					
analiza płomieniowa (obserwacja zabarwienia płomienia)	barwi płomień na karminowo	barwi płomień na żółto	barwi płomień na fioletowo	-	
$\text{NaOH}$ (na gorąco)				$\text{NH}_3\uparrow$	analiza czerwonym zwilżonym papierkiem lakmusowym lub za pomocą węchu
				$\text{NH}_4\text{Cl}\uparrow$ (biały dym)	po dodaniu $\text{HCl}$

**$\text{Na}^+$**  Sód barwi płomień na żółto (zabarwienie utrzymuje się przez dłuższy czas).

**$\text{K}^+$**  Potas barwi płomień na fioletowo. W obecności jonów  $\text{Na}^+$  obserwację zabarwienia płomienia należy prowadzić przy użyciu szkła kobaltowego.

**$\text{Li}^+$**  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?