

# ĆWICZENIE 5a

## Analiza jakościowa

### Podział kationów na grupy analityczne

Podstawą podziału kationów na grupy analityczne jest wielkość iloczynu rozpuszczalności poszczególnych soli metali. Jak wiadomo 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 zaszerzegowuje się do pięciu grup analitycznych (tabela 1).

Tabela 1. Podział kationów na grupy analityczne.

| Numer grupy | Kationy należące do danej grupy   | Odczynnik grupowy   |
|-------------|---|---|
| I           | $\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$   | roztwór HCl   |
| II          | $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$   | $\text{H}_2\text{S}$<br>w roztworach kwaśnych   |
| III         | $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ ,<br>$\text{Co}^{2+}$ | $(\text{NH}_4)_2\text{S}$<br>w obecności $\text{NH}_{3\text{aq}}$ i $\text{NH}_4\text{Cl}$    |
| IV          | $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$  | $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$<br>w obecności $\text{NH}_{3\text{aq}}$ i $\text{NH}_4\text{Cl}$ |
| V           | $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Li}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$   | brak  |

Odczynnikiem grupowym dla I grupy analitycznej jest kwas solny, który z kationami I grupy tworzy trudno rozpuszczalne chlorki. Kationy II grupy można wydzielić z badanego roztworu przy użyciu  $\text{H}_2\text{S}$  gazowego jako odczynnika grupowego, w środowisku kwaśnym lub używając w tym celu tioacetamidu, który w wyniku hydrolizy na gorąco wydziela  $\text{H}_2\text{S}$ . 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, która nie posiada odczynnika grupowego.

### 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 wyodrębnienie jonów rtęci (I), ołowiu (II) i srebra (I).

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 wydzieleniem się w czasie reakcji metalicznej rtęci, natomiast chlorek ołowiu(II) nie ulega żadnym zmianom (tabela 1).

Po takim wstępnym rozpoznaniu kationu należy przeprowadzić możliwie wszystkie reakcje, charakterystyczne (tabela 2) dla badanego kationu, sprawdzić zabarwienie powstających osadów.

Tabela 2. Reakcje charakterystyczne dla kationów z I grupy analitycznej.

| Odczynnik strącający                                 | Jony I grupy analitycznej   |   |   |
|--|---|---|---|
|  | Ag <sup>+</sup>   | Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>   | Pb <sup>2+</sup>  |
| HCl  | AgCl↓<br>biały serowaty osad,<br>fiółkowiejący na<br>świecie  | Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ↓<br>biały jedwabisty osad,<br>tzw. kalomel | PbCl <sub>2</sub> ↓<br>biały krystaliczny osad                                    |
| reakcje białych osadów chlorków z NH <sub>3</sub> aq | [Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl↓<br>chlorek amoniakalno-srebrowy dobrze rozpuszczalny w H <sub>2</sub> O | Hg <sup>0</sup> ↓ czarny osad   | brak reakcji  |
| NaOH   | ----  | Hg <sub>2</sub> O↓<br>czarny osad   | Pb(OH) <sub>2</sub> ↓<br>biały osad<br>rozpuszczalny w kwasach i nadmiarze zasady |
| KI   | AgI↓<br>żółtawy osad  | Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ↓<br>zielonkawy osad                         | PbI <sub>2</sub> ↓<br>żółty osad  |
| K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>        | Ag <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ↓<br>brunatno-czerwony osad                                      | Hg <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ↓<br>ceglastoczerwony osad                 | PbCrO <sub>4</sub> ↓<br>żółty osad  |

Odczynnikiem grupowym dla drugiej grupy analitycznej jest H<sub>2</sub>S. Zamiast niego w ćwiczeniu do zakwaszonego kwasem solnym roztworu kationu będziemy dodawać tioacetamid i ogrzewać nad palnikiem. Reakcje charakterystyczne dla drugiej grupy przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Reakcje charakterystyczne dla kationów z II grupy analitycznej.

| Odczynnik strącający                            | Jony II grupy analitycznej                  |   |   |  |
|---|---|---|---|--|
|   | Hg <sup>2+</sup>                            | Bi <sup>3+</sup>  | Cu <sup>2+</sup>  | Cd <sup>2+</sup>   |
| tioacetamid w obecności HCl (ogrzewamy roztwór) | HgS↓<br>czarny osad                         | Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ↓<br>brunatnoczarny osad | CuS↓<br>czarny osad   | CdS↓<br>żółty osad   |
| NaOH  | HgO↓<br>żółty osad                          | Bi(OH) <sub>3</sub> ↓<br>biały osad                     | Cu(OH) <sub>2</sub> ↓<br>niebieski osad   | Cd(OH) <sub>2</sub> ↓<br>biały osad  |
| NH <sub>4</sub> OH                              | ----  | ----  | Cu(OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>zielonkawoniebieski<br>w nadmiarze daje<br>[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]SO <sub>4</sub><br>lazurowy roztwór | Cd(OH) <sub>2</sub> ↓<br>biały osad<br>w nadmiarze daje<br>[Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](OH) <sub>2</sub><br>bezbarny roztwór |
| KI  | HgI <sub>2</sub> ↓<br>czerwonoceglasty osad | ----  | ----  | ----   |

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 (tabela 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.

Odczynnikiem grupowym dla III grupy analitycznej jest siarczek amonu  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  w obecności buforu amonowego, czyli mieszaniny  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i  $\text{NH}_4\text{OH}$ . W przypadku jonów manganu strąca się cielisty osad, dla jonów chromu – zielony, a dla kationów glinu – biały. W pozostałych przypadkach otrzymujemy czarny osad, ale należy zauważyć, że jony kobaltu mają lekko różowe zabarwienie, a jony roztwory zawierające nikiel są zielone. Po wstępnej identyfikacji w celu potwierdzenia należy wykonać dodatkowe reakcje charakterystyczne zawarte w tabeli 4.

Tabela 4. Reakcje charakterystyczne dla kationów z III grupy analitycznej.

| Odczynnik strącający   | Jony III grupy analitycznej  |  |   |   |   |
|--|--|--|---|---|---|
|  | $\text{Co}^{2+}$   | $\text{Ni}^{2+}$   | $\text{Fe}^{3+}$                                      | $\text{Mn}^{2+}$  | $\text{Al}^{3+}$  |
| $(\text{NH}_4)_2\text{S}$<br>w obecności<br>$\text{NH}_4\text{Cl}$ i<br>$\text{NH}_4\text{OH}$ | $\text{CoS}\downarrow$<br>czarny osad  | $\text{NiS}\downarrow$<br>czarny osad  | $\text{Fe}_2\text{S}_3\downarrow$<br>czarny osad      | $\text{MnS}\downarrow$<br>cielisty osad                                     | $\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$<br>biały osad              |
| $\text{NaOH}$  | $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}\downarrow$<br>niebieski osad po ogrzaniu z nadmiarem $\text{NaOH}$ przechodzący w różowy $\text{Co}(\text{OH})_2$ | $\text{Ni}(\text{OH})_2\downarrow$<br>jasnozielony   | $\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$<br>rdzawo-brunatny | $\text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow$<br>biały osad brunatniejący na powietrzu | $\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$<br>biały osad amfoteryczny |
| $\text{NH}_4\text{OH}$   | ----   | $\text{Ni}(\text{OH})_2\downarrow$<br>zielony rozpuszcza się w nadmiarze tworząc $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ | $\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$<br>rdzawo-brunatny | ----  | $\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$<br>biały osad amfoteryczny |
| $\text{KSCN}$  | ----   | ----   | $\text{Fe}(\text{SCN})_3$<br>krwistoczerwony          | ----  | ----  |
| dimetylogliksym  | ----   | w obecności $\text{NH}_4\text{OH}$ daje różowy $\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$                           | ----  | ----  | ----  |

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  $\text{Ba}^{2+}$ . W celu rozróżnienia tych kationów należy wykonać reakcje charakterystyczne (tabela 5), a rozstrzygający wynik da nam próba płomieniowa.

Tabela 5. Reakcje charakterystyczne dla kationów grupy IV.

| Odczynnik strącający   | Jony IV grupy analitycznej  |   |   |
|--|---|---|---|
|  | $\text{Ca}^{2+}$  | $\text{Sr}^{2+}$  | $\text{Ba}^{2+}$  |
| $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$<br>w obecności<br>$\text{NH}_4\text{Cl}$ i $\text{NH}_4\text{OH}$ | $\text{CaCO}_3\downarrow$<br>biały osad                             | $\text{SrCO}_3\downarrow$<br>biały osad                             | $\text{BaCO}_3\downarrow$<br>biały osad                               |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$  | $\text{CaSO}_4\downarrow$<br>biały osad strącający się<br>po chwili | $\text{SrSO}_4\downarrow$<br>biały osad strącający<br>się na gorąco | $\text{BaSO}_4\downarrow$<br>biały osad strącający się<br>natychmiast |
| $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  | ----  | ----  | $\text{BaCrO}_4\downarrow$<br>żółty osad                              |
| zabarwienie<br>płomienia   | ceglastoczerwone  | karminowe   | zielone   |

Jeżeli w badanej próbce nie wtrąci się osad pod wpływem żadnego z odczynników grupowych to oznacza, że badany kation należy do V grupy analitycznej. Jon  $\text{NH}_4^+$  wykrywa się w ten sposób, że do próbki badanego roztworu 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 probówki czerwonego, zwilżonego papierka lakmusowego. Pozostałe kationy wykrywa się przy pomocy próby płomieniowej (tabela 6).

Tabela 6. Reakcje charakterystyczne dla kationów V grupy analitycznej.

| Odczynnik strącający   | Jony V grupy analitycznej     |                              |                                  |  |
|--|-------------------------------|------------------------------|----------------------------------|--|
|  | $\text{Li}^+$                 | $\text{Na}^+$                | $\text{K}^+$                     | $\text{NH}_4^+$  |
| analiza<br>płomieniowa<br>(obserwacja<br>zabarwienia<br>płomienia) | barwi płomień<br>na karminowo | barwi<br>płomień na<br>żółto | barwi<br>płomień na<br>fioletowo | ----   |
| $\text{NaOH}$<br>(na gorąco)                                       |                               |                              |                                  | $\text{NH}_3\uparrow$ analiza<br>czerwonym<br>zwilżonym<br>papierkiem<br>lakmusowym<br>lub za<br>pomocą<br>węchu |

