



MINISTERSTWO EDUKACJI
NARODOWEJ



Urszula Żłobińska

Wykonywanie analiz jakościowych 311[31].O1.02

Poradnik dla ucznia

Wydawca
Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy
Radom 2006

Recenzenci:
prof. nadzw. dr hab. Witold Ciesielski
dr Władysław Goworek

Opracowanie redakcyjne:
mgr inż. Małgorzata Urbanowicz

Konsultacja:
dr inż. Bożena Zając

Korekta:

Poradnik stanowi obudowę dydaktyczną programu jednostki modułowej 311[31].O1.02 „Wykonywanie analiz jakościowych” zawartej w modułowym programie nauczania dla zawodu technik technologii chemicznej 311[31].

Wydawca
Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom 2006

„Projekt współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego”

SPIS TREŚCI

1. Wprowadzenie	3
2. Wymagania wstępne	5
3. Cele kształcenia	6
4. Materiał nauczania	7
4.1. Techniki i znaczenie analizy jakościowej. Zasady pracy w laboratorium	7
4.1.1. Materiał nauczania	7
4.1.2. Pytania sprawdzające	9
4.1.3. Ćwiczenia	10
4.1.4. Sprawdzian postępów	11
4.2. Operacje stosowane w półmikroanalizie. Iloczyn rozpuszczalności w analizie jakościowej	12
4.2.1. Materiał nauczania	12
4.2.2. Pytania sprawdzające	17
4.2.3. Ćwiczenia	17
4.2.4. Sprawdzian postępów	19
4.3. Zastosowanie związków buforowych i kompleksowych w analizie jakościowej. Grupy analityczne kationów	20
4.3.1. Materiał nauczania	20
4.3.2. Pytania sprawdzające	26
4.3.3. Ćwiczenia	26
4.3.4. Sprawdzian postępów	27
4.4. Reakcje charakterystyczne, selektywne i specyficzne kationów	28
4.4.1. Materiał nauczania	28
4.4.2. Pytania sprawdzające	36
4.4.3. Ćwiczenia	37
4.4.4. Sprawdzian postępów	39
4.5. Grupy analityczne anionów, odczynniki grupowe. Reakcje charakterystyczne, selektywne i specyficzne anionów	40
4.5.1. Materiał nauczania	40
4.5.2. Pytania sprawdzające	47
4.5.3. Ćwiczenia	47
4.5.4. Sprawdzian postępów	49
4.6. Identyfikacja prostych soli rozpuszczalnych w wodzie	50
4.6.1. Materiał nauczania	50
4.6.2. Pytania sprawdzające	52
4.6.3. Ćwiczenia	52
4.6.4. Sprawdzian postępów	53
4.7. Jakościowe oznaczanie pierwiastków w związkach organicznych	54
4.7.1. Materiał nauczania	54
4.7.2. Pytania sprawdzające	56
4.7.3. Ćwiczenia	56
4.7.4. Sprawdzian postępów	57
5. Sprawdzian osiągnięć	58
6. Literatura	63

1. WPROWADZENIE

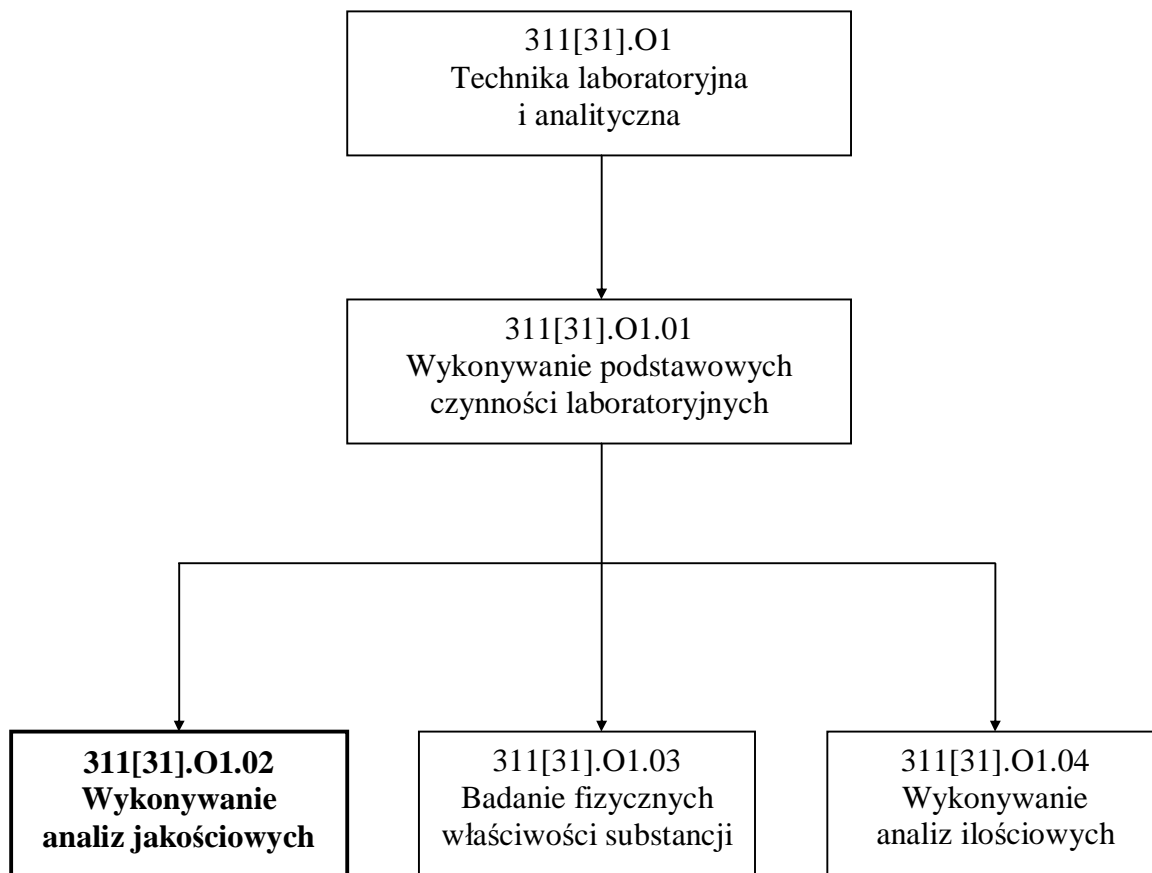
Poradnik będzie Ci pomocny w przyswajaniu wiedzy i ukształtowaniu umiejętności wykonywania analiz jakościowych, a także ułatwi Ci wykonanie ćwiczeń i opis analiz.

W poradniku zamieszczono:

- wymagania wstępne, czyli wykaz niezbędnych umiejętności i wiedzy, które powinieneś mieć opanowane, aby przystąpić do realizacji tej jednostki modułowej,
- cele kształcenia, jakie powinieneś osiągnąć w wyniku procesu kształcenia,
- materiał nauczania, który umożliwi Ci samodzielne przygotowanie się do wykonania ćwiczeń i zaliczenia sprawdzianów. Obejmuje on wiadomości, na których jest oparta analiza jakościowa, pytania sprawdzające wiedzę potrzebną do wykonania analiz, ćwiczenia zawierające: polecenia, sposób wykonania oraz wyposażenie stanowiska pracy, sprawdzian postępów, który umożliwi Ci sprawdzenie poziomu wiedzy po wykonaniu ćwiczenia,
- sprawdzian osiągnięć, umożliwiający sprawdzenie Twoich wiadomości i umiejętności ukształtowanych podczas realizacji programu jednostki modułowej,
- literaturę.

Bezpieczeństwo i higiena pracy

W czasie pobytu w pracowni musisz przestrzegać regulaminów, przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy oraz instrukcji przeciwpożarowych, wynikających z rodzaju wykonywanych prac. Przepisy te poznasz podczas trwania nauki.



Schemat układu jednostek modułowych

2. WYMAGANIA WSTĘPNE

Przystępując do realizacji programu jednostki modułowej, powinieneś umieć:

- korzystać z różnych źródeł informacji,
- posługiwać się poprawną nomenklaturą i symboliką chemiczną,
- posługiwać się pojęciami: reakcje hydrolizy, strącania, przemiana fizyczna i chemiczna,
- zapisywać równania reakcji w formie cząsteczkowej i jonowej,
- wykonywać obliczenia związane ze stężeniem procentowym i stężeniem molowym roztworu, z rozpuszczalnością substancji,
- rozpoznawać podstawowy sprzęt laboratoryjny,
- przestrzegać przepisów bhp w pracowni chemicznej.

3. CELE KSZTAŁCENIA

W wyniku realizacji programu jednostki modułowej, powinieneś umieć:

- zorganizować stanowisko pracy,
- scharakteryzować techniki analizy jakościowej,
- wyjaśnić pojęcia: odczynnik grupowy, selektywny, maskujący, specyficzny,
- wyjaśnić zasadę podziału kationów i anionów na grupy analityczne,
- przeprowadzić operacje wytrącania, rozpuszczania i roztwarzania osadów,
- zidentyfikować kationy w badanych próbkach,
- zidentyfikować aniony w badanych próbkach,
- wykryć pierwiastki w związkach organicznych,
- zapisać równania reakcji zachodzących w czasie wykonywania analiz jakościowych,
- wykorzystać w sposób racjonalny sprzęt i aparaturę laboratoryjną,
- wykorzystać w sposób racjonalny substancje i czynniki energetyczne,
- sporządzić dokumentację laboratoryjną,
- zinterpretować wyniki przeprowadzonych analiz,
- zastosować przepisy bhp oraz ochrony przeciwpożarowej podczas wykonywania analiz jakościowych.

4. MATERIAŁ NAUCZANIA

4.1. Techniki i znaczenie analizy jakościowej Zasady pracy w laboratorium

4.1.1. Materiał nauczania

Znaczenie analizy jakościowej

Analiza jakościowa jest działem chemii analitycznej obejmującym metody wykrywania i identyfikacji pierwiastków i związków chemicznych wchodzących w skład analizowanej próbki. W przypadku związków organicznych pozwala na określenie ich składu elementarnego.

Chemiczną analizę jakościową można wykonywać w sposób mokry, tj. w roztworach i w sposób suchy: barwienie płomienia palnika, zabarwienie pereł fosforanowych lub boraksowych. Największe praktyczne znaczenie ma badanie substancji w roztworach.

Analiza jakościowa ma duże znaczenia ze względu na szerokie powiązania ze wszystkimi dziedzinami nauki, gospodarki i życia. Z koniecznością ustalania lub sprawdzania składu różnych materiałów spotykamy się na każdym kroku. Poszukiwania geologiczne opierają się na analizie próbek odwiertów, przemysł nie mógłby produkować swoich wyrobów bez sprawdzenia, czy dostarczane surowce i materiały pomocnicze mają właściwy skład. W toku badań naukowych istnieje konieczność badania składu otrzymanych produktów. Towary konsumpcyjne muszą być sprawdzane, czy nie zawierają składników szkodliwych dla zdrowia. Medycyna coraz szerzej stosuje dane analityczne jako podstawę diagnostyki.

Techniki makroanalizy i półmikroanalizy jakościowej

W zależności od ilości analizowanej substancji, objętości roztworów i sposobu przeprowadzania reakcji analitycznych rozróżnia się między innymi techniki makro- i półmikroanalizy.

W jakościowej makroanalizie bada się próbki o masie od 0,1 do 1 g i objętości roztworów od 1 do 100 cm³. Reakcje przeprowadza się w probówkach. Wytrącone osady są duże objętościowo i oddziela się je od roztworu, stosując sączenie przez lejki z sączkiem bibułowym.

W półmikroanalizie używa się próbek o masie od 0,1 do 0,01 g badanej substancji i objętości roztworów od 0,5 do 5 cm³. Podstawowymi naczyniami są małe probówki o pojemności 4 – 5 cm³. Rozdzielanie mieszanin jonów na grupy analityczne przeprowadza się w większych probówkach o pojemności 20 – 25 cm³. Wytrącone osady oddziela się od cieczy stosując odwirowanie.

Podczas wykonywania analizy jakościowej w skali półmikro wygodnie jest korzystać pomocniczo z tzw. analizy kroplowej, która stanowi jedną z odmian mikroanalizy. Reakcje wykonuje się umieszczając krople roztworu badanego i odczynników na bibule do sączenia, płytkach porcelanowych z wgłębieniami lub szkiełkach zegarkowych. Krople nanosi się za pomocą cienkich pipetek.

Ilości substancji użytych do badań w półmikroanalizie są około 10 – 20 razy mniejsze niż ilości stosowane w metodzie makroanalitycznej. Daje to następujące korzyści: przy pracy z małymi ilościami badanej substancji znacznie skraca czas wykonania analizy, a także zmniejsza zużycie odczynników. Specyficzna technika pracy wyrabia również nawyki dużej dokładności przy wykonywaniu operacji analitycznych. Zalety dydaktyczne i ekonomiczne tej

metody powodują, że znajduje ona powszechne zastosowanie zarówno w laboratoriach przemysłowych, jak i szkolnych.

Zasady pracy w laboratorium analiz jakościowych

W każdym laboratorium analitycznym znajdują się:

- stoły laboratoryjne z półką na sprzęt ogólny i stosowane odczynniki, z szufladami i szafkami do przechowywania przydzielonego szkła laboratoryjnego oraz sprzętu metalowego,
- wyciąg,
- specjalne stołki laboratoryjne,
- instalacje: wodno-ściekowa, gazowa, próżniowa, elektryczna, wentylacyjna,
- sprzęt przeciwpożarowy (koce szklane, gaśnice),
- apteczka z odpowiednim wyposażeniem,
- instrukcje udzielania pierwszej pomocy w przypadku oparzeń i zatruc chemicznych,
- pojemniki na substancje odpadowe.

Podstawowym miejscem pracy jest stół laboratoryjny pokryty płytkami ceramicznymi lub tworzywem odpornym na odczynniki chemiczne.

Wszelkie prace, przy których istnieje niebezpieczeństwo wydzielania się trujących par i gazów, oraz prace z substancjami o nieprzyjemnym zapachu wykonuje się pod wyciągiem.

Niezależnie od stałego miejsca pracy często korzysta się z urządzeń przeznaczonych do użytku ogólnego, np. suszarek, wirówek, destylarek. Na blacie stołu wykonuje się ćwiczenia, używając tylko niezbędnego sprzętu, pozostały przechowuje się w szafkach. Półki nad stołem są przeznaczone na butelki z odczynnikiami i dzienniczki laboratoryjne, w których opisuje się przebieg ćwiczeń. Odpady stałe w postaci zanieczyszczonego chemikaliami szkła, bezużyteczne pozostałości odczynników gromadzi się w specjalnych pojemnikach na substancje odpadowe. Po zakończeniu ćwiczeń umyte szkło laboratoryjne wkłada się do szafek i szuflad.

Wykonane ćwiczenia opisuje się w dzienniczku laboratoryjnym, uwzględniając:

- temat ćwiczeń,
- wykaz sprzętu laboratoryjnego i odczynników,
- przepisy bhp,
- krótki opis postępowania analitycznego, np. w postaci schematu blokowego,
- obserwacje, wnioski i równania przeprowadzonych reakcji chemicznych.

W pracowni analitycznej powinien znajdować się regulamin mający na celu zapewnienie właściwej organizacji zajęć, przestrzegania przepisów bezpieczeństwa i higieny oraz przeciwpożarowych.

Podczas wykonywania ćwiczeń trzeba przestrzegać następujących zasad bezpiecznej pracy:

- wszystkie substancje znajdujące się w laboratorium traktować jako szkodliwe i trujące,
- wszystkie kwasy i zasady traktować jako żrące lub parzące,
- wszystkie związki organiczne traktować jako substancje palne,
- stosować się ściśle do instrukcji i wskazówek nauczyciela
- w czasie wykonywania jakichkolwiek prac w pierwszym rzędzie zwrócić uwagę na zabezpieczenie oczu,

- podczas przesypywania substancji żrących i przelewania cieczy parzących używać okularów ochronnych, rękawic i półmasek,
- ćwiczenia z substancjami dymiącymi, o nieprzyjemnym zapachu wykonywać pod włączonym wyciągiem,
- nie smakować i wąchać substancji chemicznych,
- podczas przebywania w pracowni nie spożywać posiłków,
- nie pozostawiać substancji w naczyniach bez etykiet,
- przy wszystkich pracach zachować ostrożność, pamiętając o tym, że niedokładność, nieuwaga, niedostateczne zaznajomienie się z przyrządami i właściwościami substancji może spowodować nieszczęśliwy wypadek,
- podczas zajęć w laboratorium przebywać zawsze w białym, czystym fartuchu,
- podczas wykonywania ćwiczeń laboratoryjnych nie używać sprzętu uszkodzonego oraz pękniętych i brudnych naczyń.

Wykonując analizę jakościową pracuje się z odczynnikami ciekłymi, stałymi lub gazowymi. Odczynniki ciekłe przechowuje się w butelkach o pojemności 20 – 30 cm³, zamkniętych korkami gumowymi z pipetkami. Odczynniki stałe przechowuje się w słoikach zamkniętych korkami na szlif. Odczynników gazowych nie przechowuje się, wytwarza się je w wyniku reakcji pomocniczych w roztworach i są stosowane *in statu nascendi* (w chwili tworzenia). W przypadku odczynników ulegających działaniu światła, jak np. AgNO₃, KI, KMnO₄ stosuje się w butelki z ciemnego szkła. Wszystkie opakowania z odczynnikami powinny mieć etykiety z nazwami i wzorami znajdujących się w nich substancji.

Czystość odczynników jest podstawowym warunkiem uzyskania poprawnych wyników analizy. Dlatego należy szczególnie uważać, aby nie uległy one zanieczyszczeniu. Roztwory odczynników są przygotowywane w dużych butlach, o pojemności od 1 do 5 dm³, a następnie przelewane do mniejszych butelek o pojemności 0,1 – 1 dm³ [1].

Odczynnik należy pobierać wyłącznie pipetką znajdującą się w danej butelce. Podczas wypuszczania roztworu z pipetki nie wolno końcem jej dotykać ścianek próbówki ze względu na możliwość zabrudzenia. Odczynniki dodaje się kroplami. Stosowanie dużego nadmiaru, niewymaganego warunkami przebiegu reakcji, może być szkodliwe. Pobranej z butelki i niezużytej części roztworu nie wolno wlewać z powrotem do butelki.

W analizie jakościowej stosuje się roztwory o stężeniu np. 1, 2 i 6 mol · dm⁻³, stężone kwasy i zasady, np. 37% kwas solny (HCl), 62% kwas azotowy(V) (HNO₃), 96% kwas siarkowy(VI) (H₂SO₄), 25% roztwór amoniaku, roztwory nasycone: woda bromowa – 3,4% Br_{2(aq)}, woda chlorowa – 0,64% Cl_{2(aq)}, woda gipsowa – 0,21% CaSO₄, woda wapienna – 0,12% Ca(OH)₂.

4.1.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie są zasady bezpiecznej pracy z odczynnikami w laboratorium analizy jakościowej?
2. Jakie jest wyposażenie stanowiska pracy w pracowni analitycznej?
3. Jakie roztwory stosuje się w analizie jakościowej?

4.1.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Zaplanuj stanowisko pracy do sporządzenia roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu $c = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ze stężonego H_2SO_4 (96%, o gęstości $1,84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) przypomnieć zasady bezpiecznej pracy ze stężonymi kwasami,
- 2) dobrać odpowiedni sprzęt laboratoryjny i środki ochrony osobistej,
- 3) przygotować niezbędne odczynniki,
- 4) zorganizować stanowisko pracy,
- 5) zaplanować czynności,
- 6) wykonać obliczenia,
- 7) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- odpowiedni sprzęt laboratoryjny i odczynniki,
- okulary ochronne i rękawice,
- stół laboratoryjny z dostępem do wyciągu.

Ćwiczenie 2

Przygotuj 200 g nasyconego roztworu wody gipsowej.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) dobrać odpowiedni sprzęt laboratoryjny,
- 2) przygotować niezbędne odczynniki,
- 3) zorganizować stanowisko pracy,
- 4) zaplanować czynności,
- 5) wykonać obliczenia,
- 6) sporządzić roztwór.
- 7) zapisać przebieg ćwiczenia w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- odpowiedni sprzęt laboratoryjny i odczynniki,
- stół laboratoryjny,
- waga techniczna.

4.1.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:	Tak	Nie
1) podać podstawowe zasady posługiwania się odczynnikami w laboratorium analitycznym?
2) sformułować pytania, na jakie odpowiada analiza jakościowa?
3) podać przykłady zastosowań badań analitycznych?
4) scharakteryzować techniki metod analizy jakościowej?
5) wskazać podstawowy sprzęt stosowany w półmikroanalizie?
6) zorganizować stanowisko pracy do wykonania ćwiczeń?
7) przygotować roztwory stosowane w analizie jakościowej?

4.2. Operacje stosowane w półmikroanalizie Iloczyn rozpuszczalności w analizie jakościowej

4.2.1. Materiał nauczania

Reakcje hydrolizy

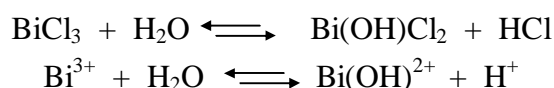
Rozpuszczanie substancji w wodzie

Operację rozpuszczania przeprowadza się wówczas, gdy do analizy otrzymuje się próbkę w postaci ciała stałego. Podczas rozpuszczania substancji w wodzie należy obserwować zmiany i wygląd roztworu. Barwa roztworu może świadczyć o obecności w nim określonych substancji. Pewne jony nadają roztworom barwy, substancje te podane są w tabeli 1.

Tabela 1. Barwy jonów w roztworze [1].

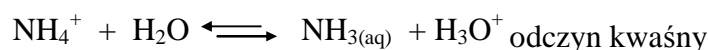
Lp.	Jon	Barwa	Lp.	Jon	Barwa
1.	Cu^{2+}	niebieska	6	Fe^{2+}	jasnozielona
2.	Mn^{2+}	jasnoróżowa	7	Fe^{3+}	żółta
3.	Co^{2+}	czerwona	8	CrO_4^{2-}	żółta
4.	Ni^{2+}	zielona	9	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	pomarańczowa
5.	Cr^{3+}	zielona lub fioletowa	10	MnO_4^-	fioletowa

Podczas rozpuszczania soli w wodzie niekiedy pojawia się osad. Świadczyć to może o hydrolizie substancji. Przykładem mogą być sole bizmutu. Podczas ich rozpuszczania wytrącają się osady hydroksosoli [1]:

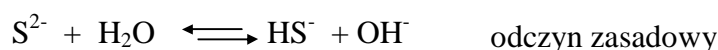


Hydroliza jest reakcją jonów pochodzących od słabego kwasu bądź słabej zasady z wodą. Hydrolizie ulegają sole słabych kwasów i mocnych zasad, sole mocnych kwasów i słabych zasad oraz sole słabych kwasów i słabych zasad. Reakcja ta powoduje, że niektóre sole po rozpuszczeniu ich w wodzie wykazują odczyn kwasowy (sole mocnych kwasów słabych zasad) bądź zasadowy (sole słabych kwasów i mocnych zasad), np.

chlerek amonu (NH_4Cl)



siarczek sodu (Na_2S)



Badanie odczynu roztworu, po rozpuszczeniu badanej próbki, daje wstępną orientację o ewentualnym przebiegu hydrolizy.

Jeżeli po rozpuszczeniu substancji w wodzie pozostaje osad, to mogło nastąpić tylko częściowe rozpuszczenie substancji. Dlatego po oddzieleniu osadu należy parę kropli roztworu przenieść na szkiełko zegarkowe i odparować do suchej pozostałości. Sucha pozostałość świadczy o częściowym rozpuszczaniu się związku. Roztwór po oddzieleniu

osadu należy pozostawić do dalszych badań, a osad poddać dalszemu procesowi rozpuszczania [1].

Przypadki hydrolizy soli są często spotykane w toku postępowania analitycznego. Największe znaczenie ma hydroliza soli, w skład, których wchodzi trójwartościwe kationy (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+}). Te kationy tworzą bardzo słabe zasady i dlatego też odpowiadające im sole w dużym stopniu ulegają hydrolizie, a szczególnie w tych przypadkach, gdy aniony soli ulegającej hydrolizie pochodzą od słabych kwasów. Na przykład działanie $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Na_2CO_3 na roztwory soli glinu i chromu(III) – bez ogrzewania – powoduje wytrącanie kationów Al^{3+} i Cr^{3+} w postaci $\text{Al}(\text{OH})_3$ i $\text{Cr}(\text{OH})_3$, chociaż w wyniku zachodzących reakcji powinno się otrzymać sole: Al_2S_3 , Cr_2S_3 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$. Jednakże związki te są solami bardzo słabych kwasów i słabych zasad, stąd też silnie hydrolizują. W wyniku hydrolizy otrzymuje się praktycznie nierozpuszczalne w wodzie wodorotlenki glinu i chromu(III). Ponieważ są one wydzielane ze środowiska reakcji w postaci osadu, hydroliza, więc przebiega do końca i zachodzi całkowite wytrącenie Al^{3+} i Cr^{3+} [5].

Wytrącanie osadów

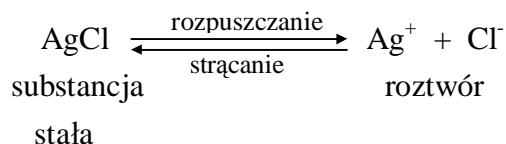
Iloczyn rozpuszczalności

Osady w analizie chemicznej odgrywają ogromną rolę, zarówno w metodach jakościowych, jak i ilościowych. Osady można wytrącać albo w celu identyfikacji substancji, do pierwszego zmętnienia (jakościowo), albo ilościowo, tzn. całkowicie. Ten drugi sposób jest stosowany zarówno w analizie jakościowej, jak i ilościowej.

Częstym zadaniem analityka jest badanie składu mieszaniny różnych soli. Reakcje chemiczne, których przeprowadzenie pozwala zidentyfikować określoną substancję bywają często mało selektywne, tzn. kilka kationów czy anionów reaguje z tym samym odczynnikiem i nie pozwala to na ich identyfikację. Dlatego podstawową operacją jest rozdzielanie mieszaniny na poszczególne składniki. Najczęściej przeprowadza się ten proces przez wytrącanie kolejnych składników w postaci trudno rozpuszczalnych osadów. Na przykład w mieszaninie mogą znajdować się jony Mg^{2+} i Zn^{2+} . Określenie, który z tych jonów jest w roztworze lub czy są obydwa, nie jest możliwe bez ich rozdzielania. Należy, w tym przypadku, rozdzielić je przez wytrącanie Zn^{2+} w postaci ZnS (siarczku cynku) w środowisku obojętnym lub amoniakalnym, następnie oddzielić osad – w roztworze pozostanie Mg^{2+} . Osad rozpuścić w rozcieńczonym kwasie solnym, po czym przeprowadzić próby pozwalające zidentyfikować kationy w obydwu roztworach. Jeżeli osad ZnS nie zostanie wytrącony całkowicie, to próba z NaOH i Na_2CO_3 w przesączu na obecność Mg^{2+} wypadłaby pomyślnie mimo braku tego jonu [1].

Podstawowym warunkiem, wytrącania substancji z roztworu w postaci osadu, jest mała wartość iloczynu rozpuszczalności (K_{SO}) związku, w postaci, którego jest wytrącana.

W wodnym roztworze nasyconym substancji trudno rozpuszczalnej, ilość substancji rozpuszczonej jest niewielka. W takim roztworze część, która uległa rozpuszczeniu, będzie praktycznie zdysocjowana, np.:



Zgodnie z prawem zachowania masy równowagę tę można określić równaniem:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

gdzie:

$[Ag^+]$, $[Cl^-]$, $[AgCl]$ – stężenia równowagowe $[mol \cdot dm^{-3}]$

Przenosząc $[AgCl]$ na lewą stronę równania otrzymuje się:

$$K \cdot [AgCl] = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

Stężenie stałej substancji, tj. $[AgCl]$ w roztworze nasyconym jest w danej temperaturze wielkością stałą i dlatego też iloczyn: $K \cdot [AgCl]$, w stałej temperaturze jest również wielkością stałą, zwaną iloczynem rozpuszczalności i oznaczaną przez K_{SO} :

$$K_{SOAgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

Iloczyn rozpuszczalności jest to iloczyn stężeń jonów znajdujących się w roztworze nasyconym trudno rozpuszczalnego związku chemicznego.

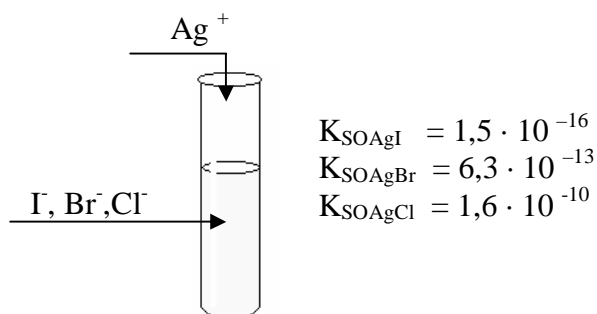
Ponieważ rozpuszczalność substancji zmienia się wraz z temperaturą, wobec tego wartość liczbową iloczynu rozpuszczalności odnosi się do ściśle określonej temperatury.

Jeżeli trudno rozpuszczalny elektrolit dysocjuje z utworzeniem kilku jonów, to stężenia tych jonów podczas obliczania K_{SO} powinny być wyrażone w odpowiednich wykładnikach potęgowych, np.:

$$K_{SOCa_3(PO_4)_2} = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$$

Wnioski wynikające z wartości iloczynu rozpuszczalności:

- znając wartość iloczynu rozpuszczalności substancji, można obliczyć jej rozpuszczalność i odwrotnie,
- iloczyn rozpuszczalności określa rozpuszczalność substancji w danej temperaturze; z dwóch substancji łatwiej jest rozpuszczalna ta, która ma większą wartość iloczynu rozpuszczalności. Na przykład $MgCO_3$ jest łatwiej rozpuszczalny od $CaCO_3$, gdyż K_{SOMgCO_3} jest większy niż K_{SOCaCO_3} ($K_{SOMgCO_3} = 2,6 \cdot 10^{-5}$, $K_{SOCaCO_3} = 1,7 \cdot 10^{-8}$),
- osad zaczyna wytrącać się dopiero po przekroczeniu iloczynu rozpuszczalności,
- kolejność wytrącania się osadów zależy od typu substancji i wartości iloczynów rozpuszczalności. Łatwiej się wytrąca osad substancji trudno rozpuszczalnej, czyli mającej mniejszą wartość iloczynu rozpuszczalności. Na przykład w roztworze mieszaniny jonów chlorkowych, bromkowych i jodkowych można przewidzieć kolejność strącania osadów soli srebra, porównując wartości iloczynów rozpuszczalności powstających soli [1](rys. 1).



Rys. 1. Kolejność wytrącania osadów [1]

Pierwszy wytrąci się osad AgI, następnie AgBr, ostatni AgCl.

- dodawanie do roztworu nasyconego roztworu związku zawierającego wspólny jon z rozpuszczoną solą, powoduje zmniejszenie rozpuszczalności osadu,
- usuwanie jednego z jonów, pozostających w równowadze z osadem, powoduje zwiększenie rozpuszczalności osadu[1].

Wytrącanie osadów z roztworów jednorodnych

Dodawanie odczynnika strącającego, zawierającego jony wchodzące następnie w skład osadu, jest klasyczną metodą strącania osadów. Metoda ta, często stosowana, prowadzi jednak najczęściej do osadów drobnokrystalicznych. Przyczyną tego jest trudność w uniknięciu lokalnego przesylenia roztworu podczas dodawania odczynnika. Tworzy się wówczas duża ilość zarodków, co prowadzi do osadu drobnokrystalicznego. Tę zjawiska można uniknąć stosując wytrącanie z roztworów jednorodnych. Metoda ta polega na stosowaniu odczynników strącających, które nie zawierają jonów wchodzących w skład osadu. Jony te tworzą się stopniowo w roztworze, wskutek rozkładu odczynnika w podwyższonej temperaturze oraz w wyniku hydrolizy. Jony powstające w roztworze są rozłożone równomiernie i ich stężenie jest zawsze jednakowo małe. Powoduje to powstawanie zarodków krystalizacji o stężeniach mniejszych niż w metodzie klasycznej, w rezultacie tworzy się osad grubokrystaliczny. Przykładem strącania osadu w roztworze jednorodnym jest wytrącanie siarczków tioacetamidem (AKT). Związek ten w roztworze wodnym ulega hydrolizie, wydzielając siarkowodór. Osady wytrącone w ten sposób są krystaliczne i w niewielkim stopniu zanieczyszczone.

Rozpuszczanie i roztwarzanie osadów

Z procesem roztwarzania osadów mamy do czynienia wówczas, gdy stosuje się inne rozpuszczalniki niż woda, np. kwasy. Substancja przechodzi wówczas do roztworu wskutek zachodzącej reakcji chemicznej. Z powstałego roztworu nie można otrzymać pierwotnej substancji. Natomiast rozpuszczanie osadu jest procesem fizycznym. Z powstałego roztworu można ponownie otrzymać substancję rozpuszczoną w stanie niezmiennym.

Rozpuszczalność zmienia się ze zmianą temperatury. Wzrost rozpuszczalności ciał stałych ze wzrostem temperatury wykorzystuje się w analizie jakościowej do rozpuszczania niektórych osadów. Na przykład rozpuszczenie osadu chlorku ołowiu(II) w wodzie przez ogrzanie pozwala na oddzielenie kationu Pb^{2+} od pozostałych kationów grupy I.

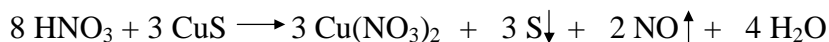
Roztworzenie osadów w kwasie solnym

Osad zadaje się rozcieńczonym kwasem solnym (o stężeniu $2 \text{ molm} \cdot \text{dm}^{-3}$) i w razie potrzeby ogrzewa. Procesowi temu może towarzyszyć wydzielanie się różnych gazów: CO_2 , H_2S , SO_2 , HCN , Cl_2 , H_2 i innych. W przypadku, gdy rozpuszczana substancja nie uległa roztworzeniu, należy odlać rozcieńczony kwas solny i zastąpić go stężonym. Kwas wprowadza się ostrożnie po ściankach próbówki lub zlewki i unika jego namiaru. Po roztworzeniu substancji odparowuje się roztwór prawie do sucha i rozcieńcza wodą. Usuwa się w ten sposób nadmiar chlorowodoru, który mógłby przeszkadzać w dalszej analizie.

Niektóre krzemiany podczas działania na nie kwasem solnym wytrącają się w postaci osadu kwasu metakrzemowego o wzorze $(nSiO_2 \cdot mH_2O)$. W takim przypadku należy ponownie dodać do roztworu stężony HCl, odparować do sucha, zwilżyć osad stężonym HCl, rozcieńczyć wodą i odsączyć krzemionkę[1].

Roztworzenie w kwasie azotowym(V)

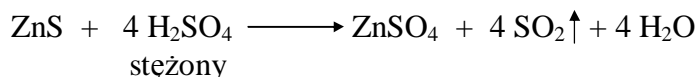
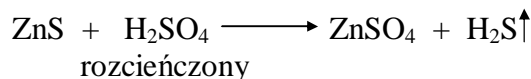
Kwas azotowy(V) najczęściej rozтворя substance powodując ich utlenienie. Kwas ulega podczas tego procesu redukcji do tlenków azotu (wydziela się brunatny gaz), czego przykładem jest reakcja siarczku miedzi(II) z rozcieńczonym kwasem azotowym(V).



Po rozтворzeniu osadu w kwasie roztwór odparowuje się do małej objętości, aby odpędzić nadmiar kwasu, a pozostałość rozcieńcza wodą. Podobnie, jak przy rozpuszczaniu w kwasie solnym, może niekiedy powstać osad krzemionki, siarki lub zhydrolizowanych soli. Osad należy zawsze oddzielić od roztworu i przeprowadzić próby jego rozpuszczalności w innych rozpuszczalnikach[1].

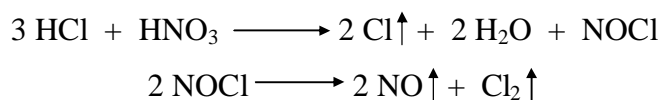
Roztworzenie w kwasie siarkowym(VI)

Roztworzenie w kwasie siarkowym(VI) ma ograniczone zastosowanie, ponieważ wiele siarczków słabo się w nim rozpuszcza. Używa się go niekiedy zamiast kwasu solnego, gdy zachodzi obawa, że niektóre składniki mogą się ulotnić w postaci chlorków. Rozcieńczony kwas siarkowy(VI) nie ma właściwości utleniających i proces rozтворzenia w nim przebiega podobnie jak w kwasie solnym, natomiast stężony, gorący kwas siarkowy(VI) działa utleniająco[1]:

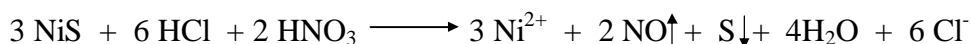


Roztworzenie w wodzie królewskiej

Woda królewska jest mieszaniną 3 części objętościowych stężonego kwasu solnego i 1 części objętościowej stężonego kwasu azotowego(V). Działa ona silnie utleniająco wskutek powstającego w reakcji chloru in statu nascendi:

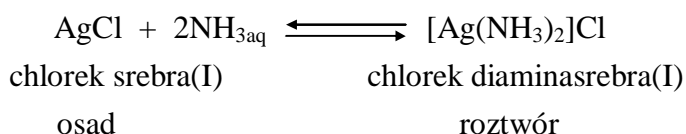


Podczas działania tej mieszaniny wydzielają się tlenki azotu, które są silnymi truciznami. Przykładem działania wody królewskiej może być reakcja rozтворzenia siarczku niklu(II):



Przy rozтворzeniu w wodzie królewskiej należy unikać jej nadmiaru. Otrzymany roztwór trzeba odparować pod wyciągiem prawie do sucha i rozcieńczyć wodą. Niektóre sole podczas procesu odparowywania mogą się ulotnić z parami kwasów i wody, należą do nich między innymi HgCl_2 i AgCl [1].

Duże znaczenie w analizie ma stosowanie substancji tworzących rozpuszczalne w wodzie związki kompleksowe, np. trudno rozpuszczalny osad chlorku srebra(I) ulega roztworzeniu w roztworze amoniaku przechodząc w rozpuszczalny kompleks:



Roztworzenie w układzie zamkniętym

W układzie zamkniętym roztwarzanie przebiega szybciej i przy mniejszym zużyciu kwasów, ponieważ powstające w układzie gazy powodują wzrost ciśnienia, które wpływa na przyspieszenie roztwarzania. Przykładem urządzenia do roztwarzania w układzie zamkniętym jest szczelnie zamykany reaktor teflonowy, w którym umieszcza się próbkę i rozpuszczalnik. Naczynie wkłada się do cylindrycznej, zamykanej obudowy metalowej i ogrzewa przez określony czas w suszarce w temperaturze 120 – 150⁰C. Jako rozpuszczalnik do roztwarzania próbek stosuje się mieszaninę stężonych kwasów[1].

4.2.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Na czym polega zjawisko hydrolizy?
2. Jakie substancje ulegają reakcji hydrolizy?
3. Jakie są objawy reakcji hydrolizy i jakie jest jej znaczenie w analizie jakościowej?
4. Czym różni się rozpuszczanie od roztwarzania?
5. Jak można sprawdzić, czy substancja rozpuściła się tylko częściowo?
6. Jakie kwasy są stosowane do roztwarzania osadów w analizie jakościowej?
7. Które z kwasów do roztwarzania są utleniające, jakie są tego skutki?
8. Czy można na podstawie iloczynu rozpuszczalności przewidzieć kolejność strącania osadów w roztworze próbki zawierającej kilka jonów?
9. Jakie warunki muszą spełniać substancje, aby można było porównać ich iloczyny rozpuszczalności?
10. Jak przeprowadza się operacje strącania osadów?
11. Jak wykonuje się próby rozpuszczania i roztwarzania osadów?
12. Dlaczego roztwarzanie osadów jest skuteczniejsze w układzie zamkniętym niż prowadzone pod wyciągiem?

4.2.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Otrzymaną próbkę tlenku glinu przeprowadź w postać rozpuszczalną w wodzie przez roztwarzanie w kwasie.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) przypomniać zasady bezpiecznej pracy z kwasami,
- 2) dobrać odpowiedni sprzęt laboratoryjny i środki ochrony osobistej,

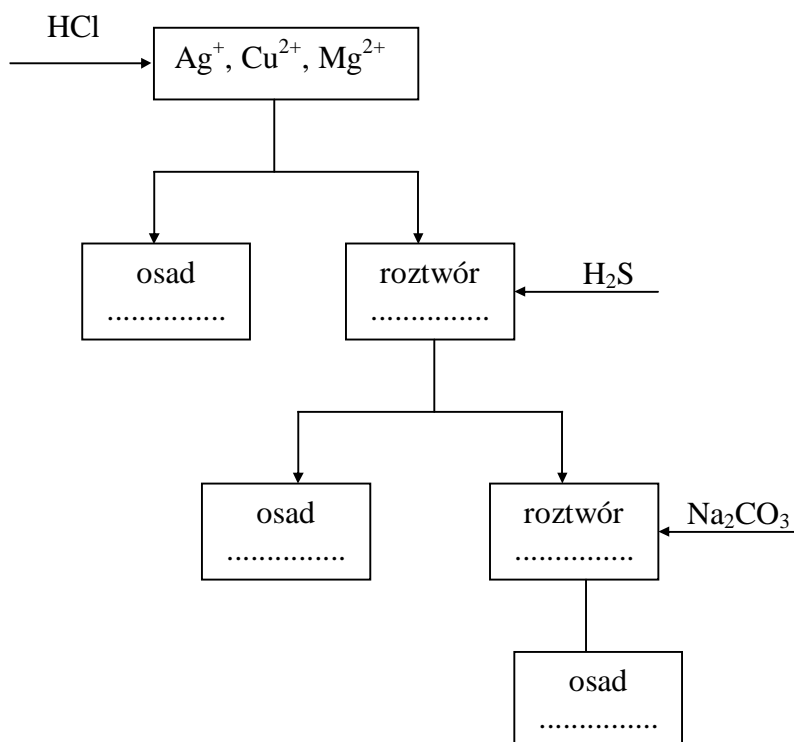
- 3) zorganizować stanowisko pracy,
- 4) sprawdzić w literaturze właściwości tlenku glinu,
- 5) dobrać odpowiedni kwas,
- 6) zaplanować czynności,
- 7) wykonać roztwarzanie tlenku glinu w kwasie,
- 8) zapisać przebieg ćwiczenia i odpowiednie reakcje w dzienniczku laboratoryjnym.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- odpowiedni sprzęt laboratoryjny i odczynniki,
- okulary ochronne,
- tablice rozpuszczalności,
- Kalendarz chemiczny, poradniki,
- stół laboratoryjny.

Ćwiczenie 2

W roztworze znajdują się jony Cu^{2+} , Mg^{2+} i Ag^+ . Należy je rozdzielić przez selektywne wytrącenie w postaci osadów. Odczynnikami mogą być: kwas solny, węglan sodu, siarkowodór. Osady powstające w wyniku działania tych odczynników mają różną rozpuszczalność. Korzystając z tablic rozpuszczalności i Kalendarza chemicznego, uzupełnij podany schemat w kolejności wytrącania osadów (rys. 2). Zapisz odpowiednie równania w formie jonowej skróconej.



Rys. 2. Schemat kolejności wytrącania osadów [źródło własne]

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) sprawdzić w tablicach rozpuszczalność poszczególnych chlorków, siarczków i węglanów miedzi(II), magnezu i srebra(I),
- 2) porównać iloczyny rozpuszczalności CuS , CuCO_3 , AgCl , Ag_2S , Ag_2CO_3 , MgCO_3 ,
- 3) zaprojektować kolejność wytrącania osadów,
- 4) uzupełnić podany schemat,
- 5) zapisać odpowiednie równania reakcji w formie jonowej skróconej.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- Kalendarz chemiczny,
- tablice rozpuszczalności.

4.2.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:	Tak	Nie
1) wskazać różnicę między rozpuszczaniem a roztwarzaniem?
2) wymienić rodzaje substancji, które ulegają reakcjom hydrolizy?
3) scharakteryzować przykładowe objawy hydrolizy?
4) sprawdzić, czy substancja rozpuściła się tylko częściowo?
5) wymienić kwasy stosowane do roztwarzania osadów w analizie?
6) wymienić kwasy utleniające?
7) uzasadnić, dlaczego roztwarzanie w układzie zamkniętym jest skuteczniejsze niż w układzie otwartym?
8) przewidzieć kolejność strącania osadów na podstawie iloczynu rozpuszczalności substancji wytrącającej?
9) wskazać warunki, jakie muszą spełniać substancje, aby można było porównać wartości ich iloczynów rozpuszczalności?
10) przeprowadzić operacje strącania, rozpuszczania i roztwarzania osadów?
11) zorganizować stanowisko pracy do wykonania ćwiczeń?

4.3. Zastosowanie związków buforowych i kompleksowych w analizie jakościowej Grupy analityczne kationów

4.3.1. Materiał nauczania

Zastosowanie roztworów buforowych w analizie jakościowej

Zwykle roztwory soli hydrolizujących, kwasów i wodorotlenków zmieniają znacznie wartość pH podczas rozcieńczania wodą i podczas dodawania do nich mocnych kwasów i zasad. Istnieją roztwory, które podczas takich operacji nieznacznie zmieniają wartość pH. Tego typu roztwory nazywają się **roztworami buforowymi**.

Buforowe właściwości mają następujące układy substancji:

- słaby kwas i jego sól z mocną zasadą, np. CH_3COOH i CH_3COONa ,
- słaba zasada i jej sól z mocnym kwasem, np. $\text{NH}_{3\text{aq}}$ i NH_4Cl
- słaby kwas wieloprotonowy i jego wodorosól lub mieszanina wodorosoli, np. KH_2PO_4 i Na_2HPO_4

Każdy słaby kwas jednoprotowy tworzy bufor działający sprawnie w zakresie $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$ (K_a – stała dysocjacji kwasu), poza tym zakresem układ traci właściwości buforujące, jego pojemność buforowa jest mała.

Pojemność buforowa jest to stosunek liczby moli dodanego do roztworu buforowego mocnego kwasu lub zasady do zmiany pH, jaką ten dodatek wywołuje. Maksymalną wartość pojemności buforowej uzyskuje się przez zmieszanie równomolowych ilości substancji tworzących roztwór buforowy.

Roztwory buforowe często stosuje się w analizie jakościowej, kiedy należy utrzymać stałe pH w roztworze mimo dodania do niego lub powstania w nim znacznych ilości kwasów lub zasad. Na przykład osad chromianu(VI) baru strąca się całkowicie w środowisku kwasu octowego, natomiast chromiany(VI) wapnia i strontu nie strącają się w tych warunkach. Chcąc, zatem oddzielić jon baru od jonu wapnia i strontu przeprowadza się strącanie chromianami(VI) w obecności buforu octanowego, który ustala pH na odpowiedniej wysokości ($\text{pH} \sim 5$).

Bufor amoniakalny o $\text{pH} \sim 9$ stosuje się podczas strącania jonów baru, strontu i wapnia w postaci węglanów i oddziela ich od jonu magnezu. Bufor ten jest też obecny podczas strącania kationów III grupy w postaci siarczków i wodorotlenków.

W zakresie niskich (0 – 2) i wysokich (12 – 14) wartości pH właściwości buforowe mają mocne kwasy i mocne zasady. Podczas strącaniowego oddzielania w postaci siarczków kationów II grupy analitycznej od kationów III grupy korzysta się z buforującego działania ok. 0,3-molowego roztworu kwasu solnego.

Zastosowanie związków kompleksowych w analizie jakościowej

Ważną grupę reakcji, wykorzystywanych w analizie jakościowej, stanowią reakcje, których wynikiem jest powstawanie związków kompleksowych.

Związek kompleksowy składa się z wewnętrznej i zewnętrznej sfery koordynacyjnej. W skład sfery wewnętrznej wchodzi zwykle jon dodatni, zwany jodem centralnym wraz z przyłączonymi do niego, ujemnie naładowanymi jonami lub cząsteczkami obojętnymi. Noszą one nazwę ligandów. Na przykład w związku $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ jodem centralnym jest jon Fe^{2+} , a ligandami są jony CN^- ; w połączeniu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ jodem centralnym jest Ag^+ ,

ligandami zaś – obojętne cząsteczki NH_3 . W zewnętrznej sferze koordynacyjnej w pierwszym przypadku są jony K^+ , w drugim zaś – jony Cl^- . Natomiast sferę wewnętrzną tworzą jony kompleksowe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ i $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Liczba ligandów przyłączonych do jonu centralnego nosi nazwę liczby koordynacyjnej. Bywa ona różna i zależy przede wszystkim od średnicy jonu centralnego. Występują liczby koordynacyjne 2, 3, 4, 6, 8, najczęściej jednak 6 i 4. Ligandami mogą być cząsteczki i jony zawierające między innymi takie atomy, jak: S, O, N, Cl, Br, I, F. Rolę ligandów odgrywają również cząsteczki wody. Większość jonów metali w roztworach wodnych występuje w postaci akwakompleksów.

Oprócz ligandów prostych, zawierających jeden atom będący donorem elektronów, istnieje obszerna grupa ligandów zawierających dwa lub więcej takich atomów. Takie ugrupowania określa się mianem ligandu wielokleszczowego lub chelatującego, a związki kompleksowe z tymi ligandami – chelatami [5].

Nomenklatura związków kompleksowych

Skomplikowana budowa cząsteczek związków kompleksowych wymaga przy podawaniu ich nazwy zachowania pewnego określonego systemu. Został on ustalony przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej:

- kation i anion wymienia się w takim porządku, jak to jest przyjęte dla soli prostych, a więc najpierw anion, a następnie kation,
- nazwę kationu kompleksowego tworzy się z liczebników określających liczbę ligandów, z nazwy ligandów oraz nazwy pierwiastka tworzącego jon centralny z podaniem w nawiasie jego stopnia utlenienia za pomocą cyfry rzymskiej; np. kation diaminasrebra(I) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$,
- nazwę anionu kompleksowego tworzy się w sposób analogiczny, jak w przypadku kationu kompleksowego, dodając do nazwy pierwiastka tworzącego jon centralny końcówkę – „an”; np. tetrajodortęcian(II) – $[\text{HgI}_4]^{2-}$,
- nazwy ligandów anionowych kończą się na „o”. Dla cząsteczek wody przyjmuje się nazwę „akwa”, dla cząsteczek amoniaku NH_3 – „amina”, dla cząsteczek tlenku węgla CO – „karbonyl” i tlenku azotu (II) – „nitrozył” [5].

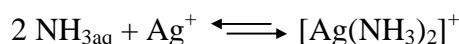
Nazwy najczęściej spotykanych ligandów zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Nazwy ligandów nieorganicznych [5]

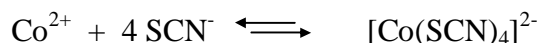
Ligand	Nazwa ligandu	Ligand	Nazwa ligandu
O^{2-}	okso	NO_3^-	azotano
OH^-	hydrokso	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	szczawiano
S^{2-}	tio	SCN^-	tiocyjaniano
I	jodo	SO_4^{2-}	siarczano
Br^-	bromo	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	tiosiarczano
Cl^-	chloro	NH_3	amina
F	fluoro	H_2O	akwa
CO_3^{2-}	węglano	CO	karbonyl
CN^-	cyjano	NO	nitrozył

W praktyce analitycznej tworzenie się kompleksów stosuje się najczęściej w celu:

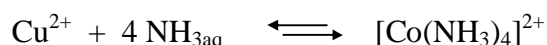
- rozpuszczania osadów – rozpuszczanie trudno rozpuszczalnych osadów będzie zachodziło wówczas, gdy stężenie wolnych jonów tworzących się w rezultacie dysocjacji jonu kompleksowego ma wartość mniejszą niż stężenie tych jonów, które otrzymuje się w rezultacie dysocjacji rozpuszczonej części osadu. Z tego wynika, że im większa jest wartość stałej trwałości kompleksu, tym łatwiej osad się będzie rozpuszczał, jak również im mniejsza jest wartość iloczynu rozpuszczalności osadu, tym trudniej zachodzi jego rozpoznanie; na przykład: AgCl, AgBr, AgI mają, w tym szeregu, malejące wartości iloczynów rozpuszczalności. W wyniku działania na te sole wodnym roztworem amoniaku obserwujemy łatwe rozpuszczanie AgCl, trudne AgBr, a AgI praktycznie się nie rozpuszcza, mimo iż w tych wszystkich przykładach winna zajść reakcja według równania:



- wydzielania ze środowiska reakcji jednego z jonów przeszkadzających w wykryciu drugiego (maskowanie). W przypadku obecności w tym samym roztworze dwóch jonów, których równoczesna identyfikacja jest niemożliwa, stosuje się często związanie jednego z nich w trwałą związek kompleksowy, podczas gdy drugi jon takiego związku nie tworzy i można go wykryć dowolną specyficzną reakcją. Na przykład: jony Cd^{2+} można wykryć, działając na roztwór soli siarkowodorem H_2S . Wytrąca się wówczas żółty osad CdS. W przypadku równoczesnej obecności w roztworze jonów Cu^{2+} reakcji tej nie można wykorzystać, ponieważ wytrąca się czarny osad CuS, maskujący obecność żółtego CdS. Należałoby, więc jony Cu^{2+} usunąć z roztworu. Najprostszym sposobem jest związanie jonów Cd^{2+} i Cu^{2+} w jony kompleksowe $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ (redukcja Cu^{2+} do Cu^+) i $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$. Ze względu na większą trwałość kompleksu miedzi stężenie jonów Cu^+ staje się tak małe, że nie wystarcza do przekroczenia iloczynu rozpuszczalności CuS, który wobec tego nie może się wytrącić za pomocą H_2S . Natomiast stężenie jonów Cd^{2+} , pozostające w równowadze z jonami $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, jest wystarczające, aby iloczyn rozpuszczalności CdS został przekroczony i osad CdS wytrącił się,
- identyfikacji określonego jonu za pomocą barwnego związku kompleksowego. Jony kompleksowe mają często inną barwę (lub bardziej intensywną) w porównaniu z jonami prostymi wchodzącymi w ich skład. Dlatego też powstawanie związku zespolonego często stosuje się w analizie jakościowej jako sposób identyfikacji określonego jonu. Na przykład jony Co^{2+} tworzą kompleks z jonami SCN^- o zabarwieniu niebieskim:



Jony Cu^{2+} tworzą związek kompleksowy z NH_3 o zabarwieniu intensywnie niebieskim:



Dlatego też, w odpowiednich warunkach, stosując KSCN, można wykryć jony Co^{2+} , a stosowanie wodnego roztworu amoniaku pozwala nam wykryć Cu^{2+} [5].

Podział kationów na grupy analityczne, odczynniki grupowe

Kationy zostały podzielone na pięć grup analitycznych. Podstawą podziału jest powstawanie osadów chlorków, siarczków i węglanów w reakcjach z odczynnikiem noszącymi nazwę odczynniki grupowych. Mechanizm działania odczynnika grupowego

polega na strącaniu jonów jednej grupy analitycznej w postaci trudno rozpuszczalnych w wodzie związków. Stosowanie kolejno różnych odczynników grupowych pozwala na systematyczny rozdział mieszaniny kationów na kationy należące do poszczególnych grup analitycznych, a następnie możliwość ich dalszej identyfikacji (w przypadku nieobecności jonów danej grupy w próbce badanej osady nie tworzą się).

Opierając się na badaniach doświadczalnych podzielono kationy na następujące grupy:

Grupa I: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}

Odczynnikiem grupowym jest rozcieńczony kwas solny. Chlorki tych kationów nie rozpuszczają się w wodzie.

Grupa II A: Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+}

Grupa II B: Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}

Odczynnikiem grupowym jest siarkowodór w środowisku 0,3-molowego roztworu HCl. Kationy II grupy tworzą siarczki nierozpuszczalne w rozcieńczonych kwasach. Siarczki grupy II A mają właściwości zasadowe, siarczki grupy II B właściwości kwasowe.

Grupa III: Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+}

Odczynnikiem grupowym jest siarczek amonu w środowisku amoniakalnym (NH_3aq i NH_4Cl). Kationy tej grupy tworzą siarczki lub wodorotlenki nierozpuszczalne w wodzie, a rozpuszczalne w kwasach.

Grupa IV: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}

Odczynnikiem grupowym jest węglan amonu w środowisku amoniakalnym (NH_3aq i NH_4Cl). Kationy tej grupy wytrącają się w postaci węglanów nierozpuszczalnych w wodzie.

Grupa V: Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+

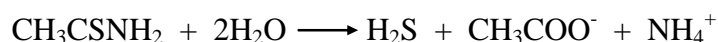
Kationy tej grupy nie mają odczynnika grupowego, ponieważ większość ich soli jest dobrze rozpuszczalna w wodzie. Pozostają w roztworze po oddzieleniu kationów innych grup.

Kolejność oddzielania kationów za pomocą odczynników grupowych, powinna przebiegać według systematycznej analizy, poczynając od grupy I i wytrącając osady kolejnych grup. Na przykład, jeżeli w badanej próbce obecne są jony: Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Ca^{2+} , K^+ , to nie możemy zastosować $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ do oddzielenia jonów wapnia, jeżeli poprzednio nie zostały wytrącone kationy srebra, ołowiu(II) i kadmu, gdyż odczynnik ten tworzy z nimi osady. W pierwszej kolejności należy wytrącić kation srebra i ołowiu(II) w postaci chlorków, następnie kadm w postaci siarczku, a dopiero potem zastosować węglan amonu w celu wyodrębnienia wapnia [1].

Kwas solny wytrąca osady chlorków kationów I grupy, które mają barwę białą. W przypadku AgCl osad ciemnieje wskutek rozkładu i powstania wolnego srebra.

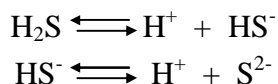
Siarkowodór i jego sole, takie jak np. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, są odczynnikami II i III grupy. Stosowanie siarkowodoru w postaci gazowej i siarczku amonu prowadzi do otrzymania osadów trudnych do sączenia i przemywania (osady szlamowate). Poza tym siarkowodór jest gazem trującym, wykazującym szkodliwe działanie na organizm ludzki. Odczynniki te zastąpiono odczynnikiem organicznym – amidem kwasu tiooctowego (AKT). Odczynnik ten w roztworze wodnym jest trwały, ogrzany natomiast w środowisku kwaśnym lub zasadowym hydrolizuje z utworzeniem siarkowodoru, który w chwili powstawania wytrąca osady właściwych siarczków.

Reakcja hydrolizy amidu kwasu tiooctowego przebiega zgodnie z równaniem:



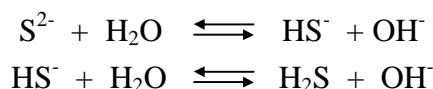
Siarczki II grupy odznaczają się dużo mniejszą rozpuszczalnością niż siarczki III grupy. Wobec tego do strącenia ich w postaci osadu wystarcza mniejsze stężenie jonów S^{2-} niż w przypadku kationów grupy trzeciej.

Kwas siarkowodorowy jest bardzo słabym kwasem, tylko w niewielkim stopniu zdysocjowanym, dlatego stężenie jonów S^{2-} w roztworze jest bardzo małe.



Zakwaszenie roztworu powoduje zmniejszenie stopnia dysocjacji kwasu siarkowodorowego, a wobec tego także zmniejszenie stężenia jonów siarczkowych. W środowisku kwaśnym (o kwasowości odpowiadającej 0,3 molowemu roztworowi HCl) jest ono wystarczające do wytrącenia siarczków drugiej grupy. Natomiast kationy grupy trzeciej pozostają w roztworze. Wytrącone osady siarczków mają różne zabarwienia: HgS, PbS, CuS – czarne, Bi₂S₃ – brunatne, CdS – intensywnie żółte, czasami nawet pomarańczowe.

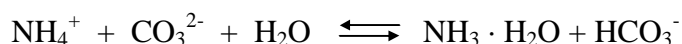
Kationy III grupy wytrącają się w postaci siarczków i wodorotlenków. W roztworze wodnym siarczek amonu ulega hydrolizie zgodnie z równaniem:



W roztworze występują obok siebie jony S^{2-} , HS^- , OH^- , co powoduje, że kationy Al^{3+} i Cr^{3+} wytrącają się w postaci wodorotlenków (porównaj iloczyny rozpuszczalności wodorotlenków i siarczków tych kationów), pozostałe kationy tworzą siarczki. Barwa osadów jest różna: NiS, CoS, FeS, Fe₂S₃ – czarna, MnS – cielisty, ZnS, Al(OH)₃ – biała, Cr(OH)₃ – zielona[1].

Strącanie kationów III grupy analitycznej prowadzi się w obecności NH₄Cl i NH_{3(aq)} (środowisko amoniakalne, pH~9). Ponieważ strącane wodorotlenki i siarczki rozpuszczają się w kwasach, obecność wodnego roztworu amoniaku jest konieczna w celu osiągnięcia zasadowego środowiska reakcji i cofnięcia hydrolizy. Dodatek chlorku amonu zapobiega wytrącaniu wodorotlenku magnezu i przeszkadza w powstawaniu koloidalnych osadów.

Kationy IV grupy są wytrącane, w postaci węglanów o barwie białej, przez węglan amonu w obecności NH₄Cl i NH_{3(aq)}. Węglan amonu jako sól słabej zasady i słabego kwasu jest silnie zhydrolizowany:



Na skutek tej reakcji w roztworze zmniejsza się stężenie jonów CO_3^{2-} i powstają jony HCO_3^- , które nie wytrącają kationów IV grupy w postaci osadu.

Aby przeciwdziałać tej reakcji, należy dodać wodnego roztworu amoniaku. Może to jednak spowodować tak duży wzrost stężenia jonów CO_3^{2-} , że wytrącą się kationy magnezu. Wobec tego dodaje się jednocześnie NH₄Cl i NH_{3(aq)}, czyli buforuje środowisko.

Tabela 3 podaje zebrane informacje dotyczące wytrącania osadów przy zastosowaniu odczynników grupowych.

Tabela 3. Odczynniki grupowe, sposób wykonania reakcji

Grupa	Odczynnik grupowy	Wykonanie reakcji	Kationy	Skład osadu
I.	HCl o $c = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	do 2 – 3 kropeł badanego roztworu, umieszczonego w probówce, dodać 2 – 3 krople 2-molowego roztworu HCl	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2
II.	H_2S w roztworze HCl o $c = 0,3\text{-mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	do 2 – 3 kropeł badanego roztworu, umieszczonego w probówce, dodać 1 – 2 krople 2-molowego roztworu HCl oraz 2 – 3 krople AKT i ogrzewać w łaźni wodnej przez 10 minut	Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}	HgS , PbS , CuS , Bi_2S_3 , CdS , SnS , SnS_2 , As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5
III.	H_2S w roztworze NH_4Cl i $\text{NH}_{3\text{aq}}$	do 2 – 3 kropeł badanego roztworu, umieszczonego w probówce, dodać 3 – 4 krople 2-molowego roztworu $\text{NH}_{3\text{aq}}$, 2 – 3 krople 2-molowego roztworu NH_4Cl oraz 2 – 3 krople AKT i ogrzewać w łaźni wodnej przez 20 minut	Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+}	NiS , CoS , MnS , FeS , Fe_2S_3 , ZnS , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$
IV.	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ w roztworze NH_4Cl i $\text{NH}_{3\text{aq}}$	do 2 – 3 kropeł badanego roztworu, umieszczonego w probówce, dodać 3 – 4 krople 2-molowego roztworu $\text{NH}_{3\text{aq}}$, 2 – 3 krople 2-molowego roztworu NH_4Cl oraz 2 – 3 krople 2-molowego $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3
V.	brak	-	Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+	-

4.3.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie znasz zastosowania roztworów buforowych w analizie jakościowej?
2. Jakie znaczenie w analizie jakościowej mają związki kompleksowe?
3. Jakie są założenia podziału kationów na grupy analityczne?
4. Jakie znasz odczynniki grupowe w analizie kationów?
5. Jakie rodzaje związków wytrącają poszczególne grupy kationów w reakcjach z odczynnikiem grupowym?
6. Jakie są warunki (pH, temperatura) wytrącania osadów w poszczególnych grupach kationów?
7. Jaką rolę pełni stosowany w laboratorium analizy jakościowej odczynnik nazywany AKT?
8. Jakie znasz przykłady kationów z grup analitycznych I-V?

4.3.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

W pięciu probówkach znajdują się roztwory kationów z różnych grup analitycznych. Określ ich przynależność do odpowiedniej grupy. Sposób przedstawienia wyników pokazuje tabela 4.

Tabela 4. Sposób przedstawienia wyników

Numer próbówki	Odczynnik grupowy	Czynności	Obserwacje	Grupa analityczna

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) przypomnieć zasady bezpiecznej pracy z substancjami chemicznymi,
- 2) dobrać odpowiedni sprzęt laboratoryjny i środki ochrony osobistej,
- 3) przygotować niezbędne odczynniki,
- 4) zorganizować stanowisko pracy,
- 5) zaplanować czynności, korzystając z tabeli 3,
- 6) wykonać analizę badanych próbek,
- 7) przedstawić wyniki wykonanych analiz w postaci tabeli (tab. 4).

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt laboratoryjny do analizy jakościowej,
- odczynniki grupowe,
- badane próbki,
- stół laboratoryjny z dostępem do wyciągu,
- łaznia wodna.

Ćwiczenie 2

Uzupełnij niżej podaną tabelę, wpisując w wolną kolumnę numer grupy oraz symbole kationów, które mogą dawać osady podanej barwy.

Tabela 5. Określanie grupy analitycznej i kationów należących do tych grup [1].

Lp.	Odczynnik grupowy	Barwa osadu	Grupa analityczna i symbole kationów
1.	H ₂ S w roztworze HCl o c = 0,3 mol · dm ⁻³	czarna	
2.	(NH ₄) ₂ CO ₃ w roztworze NH ₄ Cl i NH ₃ aq	biała	
3.	H ₂ S w roztworze NH ₄ Cl i NH ₃ aq	zielona	
4.	HCl o c = 2 mol · dm ⁻³	biała	
5.	H ₂ S w roztworze HCl o c = 0,3 mol · dm ⁻³	żółta	

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zapoznać się z materiałem nauczania,
- 2) dobrać odpowiedni sprzęt laboratoryjny i środki ochrony osobistej,
- 3) przygotować niezbędne odczynniki,
- 2) wykonać ślepe próby,
- 3) uzupełnić podaną wyżej tabelę.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt laboratoryjny do analizy jakościowej,
- odczynniki grupowe,
- roztwory kationów pięciu grup analitycznych,
- stół laboratoryjny z dostępem do wyciągu,
- łaznia wodna.

4.3.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

Tak **Nie**

- | | | |
|--|----|----|
| 1) przedstawić zastosowanie roztworów buforowych w analizie jakościowej? | .. | .. |
| 2) omówić znaczenie związków kompleksowych w analizie kationów? | .. | .. |
| 4) uzasadnić podział kationów na grupy analityczne i wymienić odczynniki grupowe? | .. | .. |
| 5) wymienić przykłady kationów z grup analitycznych I – V? | .. | .. |
| 6) zapisać reakcje wybranych kationów poszczególnych grup z odczynnikiem grupowym, określić rodzaje związków powstających w tych reakcjach? | .. | .. |
| 7) uzasadnić, dlaczego w reakcji niektórych kationów (Al ³⁺ , Cr ³⁺) z odczynnikiem grupowym III grupy powstają wodorotlenki, a nie siarczki? | .. | .. |
| 8) uzasadnić, dlaczego dodanie amoniaku cofa hydrolyz węglanu amonu? | .. | .. |
| 9) wykonać badania i ustalić przynależności kationów zawartych w próbce, do określonych grup analitycznych kationów? | .. | .. |
| 10) sporządzić dokumentację z wykonanej analizy? | .. | .. |

4.4. Reakcje charakterystyczne, selektywne i specyficzne kationów

4.4.1. Materiał nauczania

- W analizie jakościowej, oprócz odczynników grupowych stosuje się również odczynniki:
- specyficzne – w określonych warunkach dają reakcję tylko z wybranym jonem, co pozwala na wykrycie obecności jonu w mieszaninie,
 - selektywne – dają podobne reakcje z określoną grupą jonów,
 - charakterystyczne – pozwalają na rozdział określonej grupy analitycznej na poszczególne jony.

W zależności od użytego w toku analizy odczynnika można mówić o reakcjach specyficznych, selektywnych i charakterystycznych.

Pierwsza grupa analityczna kationów

Kationy pierwszej grupy analitycznej w obecności jonów Cl^- tworzą trudno rozpuszczalne w wodzie osady chlorków, przy czym rozpuszczalność ich maleje w szeregu: Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} . Różnice są znaczne, dlatego kation ołowiu(II) nie wytrąca się całkowicie w postaci osadu PbCl_2 i podczas rozdziału analitycznego kationów przechodzi częściowo do następnej grupy.

Większość soli kationów tej grupy jest w wodzie nierozpuszczalna. Rozpuszczalne są tylko: fluorki, azotany(V), octany, chlorany(V) i chlorany(VII).

Srebro w większości związków jest pierwiastkiem jednowartościowym. Sole srebra nie ulegają hydrolizie. Nierozpuszczalne w wodzie sole srebra roztwarzają się w roztworze amoniaku, tiosiarczaniu(VI) i cyjanku, tworząc jony kompleksowe: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

Ołów w związkach jest dwu- lub czterowartościowy. Związki ołowiu(II) są trwalsze niż ołowiu(IV). Roztwory zawierające jony Pb^{2+} są bezbarwne i nie mają tendencji do tworzenia związków kompleksowych z amoniakiem i cyjankiem potasu. Wodorotlenek ołowiu(II) ma charakter amfoteryczny. Chlorek, bromek i jodek ołowiu(II) rozpuszczają w gorącej wodzie.

Rtęć tworzy sole na I i II stopniu utlenienia. Kation rtęci(I) występuje w roztworach w postaci bezbarwnego jonu Hg_2^{2+} . Większość związków rtęci jest trująca i podczas prażenia ulatnia się. Dlatego też wszelkie operacje związane z ogrzewaniem czy też prażeniem związków rtęci, należy wykonywać pod wyciągiem.

Reakcje charakterystyczne kationów I grupy analitycznej zebrane są w tabeli 6.

Tabela 6. Reakcje charakterystyczne kationów pierwszej grupy analitycznej

Odczynniki	Kationy		
	Ag^+	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}
HCl	biały serowaty osad, czerniejący na świetle $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}\downarrow$ osad rozтворя się w $\text{NH}_{3\text{aq}}$, KCN, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, stęż. HCl, roztwarzanie osadu AgCl przebiega wg równania: $\text{AgCl} + 2\text{NH}_{3\text{aq}} \rightleftharpoons \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$	biały, bezpostaciowy osad, czerniejący pod wpływem $\text{NH}_{3\text{aq}}$ $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow$	biały, krystaliczny osad, rozpuszczalny w gorącej wodzie $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2\downarrow$
NaOH lub KOH	biały, brunatniejący osad, roztwarzający się w $\text{NH}_{3\text{aq}}$ i HNO_3 $2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{AgOH}\downarrow$ $2\text{AgOH} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	czarny osad roztwarzający się w stęż. HNO_3 $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \rightarrow \text{HgO}\downarrow + \text{Hg}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	biały osad roztwarzający się w nadmiarze odczynnika $\text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2\downarrow$ $\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \rightleftharpoons [\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$
H_2SO_4	biały osad (wytrąca się tylko ze stężonych roztworów), rozpuszczalny w gorącej wodzie $2\text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4\downarrow$	biały osad roztwarzający się w wodzie królewskiej $\text{Hg}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Hg}_2\text{SO}_4\downarrow$	biały osad roztwarzający się w roztworach mocnych zasad i stęż. H_2SO_4 $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4\downarrow$
KI	jasnożółty osad roztwarzający się w KCN i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI}\downarrow$	żółtozielony osad roztwarzający się w nadmiarze odczynnika $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{I}_2\downarrow$	żółty osad rozpuszczalny w gorącej wodzie $\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{PbI}_2\downarrow$
K_2CrO_4	czerwonobrunatny osad roztwarzający się w $\text{NH}_{3\text{aq}}$ i HNO_3 $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4\downarrow$	brunatny, po ogrzaniu czerwony osad roztwarzający się w HNO_3 $\text{Hg}_2^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \rightarrow \text{Hg}_2\text{CrO}_4\downarrow$	żółty osad rozpuszczalny w gorącej wodzie $\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \rightarrow \text{PbCrO}_4\downarrow$

Druga grupa analityczna kationów

Druga grupa kationów podzielona została na dwie podgrupy: A i B. Siarczki podgrupy A mają charakter zasadowy i nie roztwarzają się w zasadach ani siarczku amonu. Siarczki podgrupy B są amfoteryczne i roztwarzają się w zasadach i siarczku amonu. Różnica we właściwościach siarczków tej grupy pozwala na rozdzielenie kationów drugiej grupy na dwie podgrupy.

Do podgrupy II A zalicza się kationy: Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} . Wszystkie kationy tej grupy z wyjątkiem Cu^{2+} są bezbarwne. Jon miedzi(II) ma niebieskie zabarwienie.

W odróżnieniu od kationu Hg_2^{2+} kation Hg^{2+} daje rozpuszczalny w wodzie chlorek, siarczek natomiast należy do najtrudniej rozpuszczalnych związków. Kation rtęci(II) wykazuje duże skłonności do tworzenia jonów kompleksowych.

Miedź w związkach jest pierwiastkiem jedno- i dwuwartościowym. Większość związków miedzi(I) jest nietrwała. Trwałymi są natomiast związki miedzi(II) z wyjątkiem CuI_2 i $\text{Cu}(\text{CN})_2$. Sole zawierające kation Cu^{2+} , w skład których wchodzi woda krystalizacyjna, zabarwione są na niebiesko, bezwodne są białe lub żółte. Rozcieńczone wodne roztwory miedzi(II) są zawsze koloru niebieskiego. Spowodowane to jest barwą zhydratowanego jonu $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.

Bismut jest w związkach pierwiastkiem trój- i pięciowartościowym. Jednakże spotykane sole tego pierwiastka zawierają wyłącznie bismut(III).

Sole bizmutu łatwo hydrolizują. Przezroczyste roztwory wodne chlorków, azotanów(V) i siarczanów(VI) można otrzymać tylko w silnie kwaśnym środowisku, gdyż zapobiega to hydrolizie.

Kadm w związkach jest pierwiastkiem wyłącznie dwuwartościowym. Sole kadmu pochodzące od mocnych kwasów nieorganicznych i słabych kwasów organicznych rozpuszczają się w wodzie.

Kadm jest pierwiastkiem o silnych właściwościach kompleksotwórczych.

Reakcje charakterystyczne kationów grupy II A zebrane są w tabeli 7.

Tabela 7. Reakcje charakterystyczne kationów grupy II A

Odczynnik	Kation	Efekt działania, równania reakcji
H_2S w środowisku HCl	Hg^{2+}	czarny osad roztwarzający się w wodzie królewskiej $\text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HgS}\downarrow + 2\text{H}^+$
	Cu^{2+}	ciemnobrunatny osad roztwarzający się w HNO_3 $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS}\downarrow + 2\text{H}^+$
	Bi^{3+}	czarny osad roztwarzający się w HNO_3 $2\text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Bi}_2\text{S}_3\downarrow + 6\text{H}^+$
	Cd^{2+}	żółty osad roztwarzający się w HNO_3 $\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CdS}\downarrow + 2\text{H}^+$
NaOH	Hg^{2+}	czerwony osad hydroksosoli, np. $\text{Hg}(\text{OH})\text{NO}_3$ $\text{Hg}^{2+} + \text{OH}^- + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Hg}(\text{OH})\text{NO}_3\downarrow$ w nadmiarze odczynnika - żółty osad roztwarzający się w kwasach $\text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Hg}(\text{OH})_2\downarrow$ $\text{Hg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$

Odczynnik	Kation	Efekt działania, równania reakcji
lub KOH	Cu^{2+}	niebieski osad roztwarzający się w kwasach i $\text{NH}_{3\text{aq}}$ $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_{3\text{aq}} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$ niebieskie zabarwienie roztworu
	Bi^{3+}	biały osad roztwarzający się w kwasach $\text{Bi}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Bi}(\text{OH})_3\downarrow$
	Cd^{2+}	biały osad roztwarzający się w kwasach i $\text{NH}_{3\text{aq}}$ $\text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2\downarrow$ $\text{Cd}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_{3\text{aq}} \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$
$\text{NH}_{3\text{aq}}$	Hg^{2+}	biały osad amidosoli roztwarzający się w solach amonowych
	Cu^{2+}	zielononiebieski osad hydroksosoli roztwarzający się w $\text{NH}_{3\text{aq}}$, roztwór przy tym zabarwia się na kolor ciemnoniebieski $2\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{NH}_{3\text{aq}} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4\downarrow + 2\text{NH}_4^+$ $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4 + 8\text{NH}_{3\text{aq}} \rightleftharpoons 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{OH}^-$
	Bi^{3+}	biały osad roztwarzający się w kwasach $\text{Bi}^{3+} + 3\text{NH}_{3\text{aq}} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Bi}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4^+$
	Cd^{2+}	biały osad roztwarzający się w kwasach $\text{Cd}^{2+} + 2\text{NH}_{3\text{aq}} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NH}_4^+$
KI	Hg^{2+}	czerny osad roztwarzający się w nadmiarze odczynnika $\text{Hg}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{HgI}_2\downarrow$
	Cu^{2+}	biały osad CuI i brązowy I_2 $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2\downarrow$
	Bi^{3+}	brunatny osad roztwarzający się w nadmiarze odczynnika $\text{Bi}^{3+} + 3\text{I}^- \rightarrow \text{BiI}_3\downarrow$
	Cd^{2+}	brak osadu
Płomień* palnika	Cu^{2+}	zielone zabarwienie

* Drucik platynowy najpierw zanurza się do stężonego HCl i praży w płomieniu palnika (w celu oczyszczenia go), a następnie do badanej próbki i wprowadza do utleniającego płomienia palnika.

Trzecia grupa analityczna kationów

Reakcje charakterystyczne wybranych kationów grupy III

Kationy trzeciej grupy analitycznej są wytrącane przez siarkowodór w środowisku amoniakalnym w postaci siarczków i wodorotlenków nierozpuszczalnych w wodzie, a łatwo rozpuszczalnych w rozcieńczonych kwasach. Iloczyny rozpuszczalności siarczków tej grupy są znacznie większe niż siarczków II grupy. Dlatego też stężenie jonów S^{2-} w roztworze powinno być dość duże. W środowisku amoniakalnym mamy do czynienia z solami kwasu siarkowodorowego, które są dobrze zdysocjowane. Stężenie jonów S^{2-} jest dostatecznie duże, żeby zostały przekroczone iloczyny rozpuszczalności siarczków. Siarczki chromu(III) i glinu mogą się tworzyć wyłącznie w środowisku bezwodnym, w podwyższonej temperaturze. W warunkach badań, w analizie jakościowej kationy Al^{3+} i Cr^{3+} strącają się w postaci wodorotlenków. Wszystkie kationy tej grupy mają tendencję do tworzenia jonów kompleksowych.

Glin jest pierwiastkiem amfoterycznym. Właściwościami amfoterycznymi charakteryzują się również tlenek i wodorotlenek glinu. Wszystkie typowe sole glinu są bezbarwne i rozpuszczalne w wodzie lub rozcieńczonych kwasach. Sole glinu wykazują dużą zdolność do tworzenia hydratów, np. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, oraz ałunów, np. $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

Kationy Cr^{3+} w wodzie tworzą akwakompleksy, których barwa zależy od liczby cząsteczek wody w jonie kompleksowym. Heksaakwakompleksy $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ mają barwę fioletową, pentaakwakompleksy $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ lub $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ barwę zieloną.

Związki chromu(III) łatwo ulegają hydrolizie. Pod wpływem silnych środków utleniających przechodzą w chromiany(VI) CrO_4^{2-} (zabarwione na kolor żółty) lub dichromianowe(VI) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (zabarwione na kolor pomarańczowy).

Żelazo tworzy związki na II i III stopniu utlenienia. Zabarwienie związków żelaza(III) jest żółte lub brązowe (ałuny – fioletowe), żelaza(II) zielonkawe wskutek uwodnienia bezbarwnego jonu Fe^{2+} . Roztwory żelaza(II) łatwo utleniają się na powietrzu. Utlenianie to szczególnie szybko zachodzi w roztworach zasadowych, wolniej w kwaśnych. W praktyce analitycznej ma się do czynienia z mieszaniną jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} .

Cynk w związkach występuje wyłącznie jako pierwiastek dwuwartościowy. Sole cynku są przeważnie bezbarwne. Cynk i jego związki wykazują charakter amfoteryczny.

Mangan w związkach występuje jako pierwiastek dwu-, trój- cztero-, sześć- i siedmiowartościowy, przy czym na tych dwóch ostatnich stopniach utlenienia zachowuje się jak niemetal tworząc aniony MnO_4^{2-} i MnO_4^- . Spośród wszystkich związków manganu, w których występuje on w formie kationu, najbardziej trwałe są połączenia manganu(II).

Bezwodne sole manganu(II) są białe, natomiast uwodnione lub w roztworze bladoróżowe.

Reakcje charakterystyczne III grupy analitycznej kationów zebrane są w tabeli 8.

Tabela 8. Reakcje charakterystyczne wybranych kationów grupy III

Odczynnik	Kation	Efekt działania, równanie reakcji
H ₂ S w środowisku NH _{3(aq)} i NH ₄ Cl	Fe ²⁺	czarny osad roztwarzający się w kwasach $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{FeS} \downarrow$
	Fe ³⁺	czarny osad roztwarzający się w kwasach $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3 \downarrow$
	Al ³⁺	biały osad roztwarzający się w kwasach i zasadach $2\text{Al}^{3+} + 3\text{S}^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{S} \uparrow$
	Cr ³⁺	biały osad roztwarzający się w kwasach i zasadach $2\text{Cr}^{3+} + 3\text{S}^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{S} \uparrow$
	Mn ²⁺	cielisty osad roztwarzający się w kwasach $\text{Mn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{MnS} \downarrow$
	Zn ²⁺	biały osad roztwarzający się w kwasach $\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{ZnS} \downarrow$
NaOH lub KOH	Fe ²⁺	zielonkawy osad bezpostaciowy roztwarzający się w kwasach $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$
	Fe ³⁺	brązowy osad roztwarzający się w kwasach $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$
	Al ³⁺	biały osad roztwarzający się w kwasach i nadmiarze odczynnika $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

Odczynnik	Kation	Efekt działania, równanie reakcji
NaOH lub KOH	Cr ³⁺	szarzielony osad rozpuszczający się w kwasach i nadmiarze odczynnika $\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$ $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$
	Mn ²⁺	biały osad brunatniejący na powietrzu wskutek utleniania się $\text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow$ $2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Mn}(\text{OH})_3$ Mn(OH) ₃ rozpuszcza się w kwasie szczawowym, tworząc związek kompleksowy o czerwonym zabarwieniu $\text{Mn}(\text{OH})_3 + 2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{H}[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 3\text{H}_2\text{O}$
	Zn ²⁺	biały, galaretowaty osad rozpuszczający się w nadmiarze odczynnika $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow$ $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$
NH ₃ aq	Fe ²⁺	zielonkawy osad bezpostaciowy rozpuszczający się w kwasach $\text{Fe}^{2+} + 2\text{NH}_3\text{aq} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4^+$
	Fe ³⁺	brunatny osad rozpuszczający się w kwasach $\text{Fe}^{3+} + 3\text{NH}_3\text{aq} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4^+$
	Al ³⁺	biały, galaretowaty osad rozpuszczający się w kwasach i zasadach $\text{Al}^{3+} + 3\text{NH}_3\text{aq} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4^+$
	Cr ³⁺	szarzielony osad rozpuszczający się w kwasach $\text{Cr}^{3+} + 3\text{NH}_3\text{aq} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4^+$
	Mn ²⁺	biały osad rozpuszczający się w kwasach $\text{Mn}^{2+} + 2\text{NH}_3\text{aq} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4^+$
	Zn ²⁺	biały, galaretowaty osad rozpuszczający się w nadmiarze odczynnika $\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_3\text{aq} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4^+$ $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3\text{aq} \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$
K ₃ [Fe(CN) ₆]	Fe ²⁺	ciemnoniebieski osad $3\text{Fe}^{2+} + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$
	Fe ³⁺	brak osadu, brunatne zabarwienie roztworu
	Al ³⁺	-
	Cr ³⁺	-
	Mn ²⁺	brunatny osad $3\text{Mn}^{2+} + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow \text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$
	Zn ²⁺	żółty osad $3\text{Zn}^{2+} + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow \text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$
K ₄ [Fe(CN) ₆]	Fe ²⁺	biały osad $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
	Fe ³⁺	ciemnoniebieski osad $4\text{Fe}^{3+} + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow$
	Al ³⁺	-
	Cr ³⁺	-
	Mn ²⁺	biały osad $2\text{Mn}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow \text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$

Odczynnik	Kation	Efekt działania, równanie reakcji
	Zn ²⁺	biały osad $K_2Zn[Fe(CN)_6]_2$
NH ₄ SCN	Fe ³⁺	krwistoczerwone zabarwienie roztworu $Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}$ Przy dużych stężeniach jonów SCN ⁻ reakcja przebiega dalej do utworzenia $[Fe(SCN)_6]^{3-}$

Czwarta grupa analityczna kationów

Kationy wchodzące w skład czwartej grupy analitycznej znajdują się w tej samej grupie układu okresowego. Dlatego też zarówno same pierwiastki, jak i ich związki wykazują duże podobieństwo względem siebie.

Wszystkie kationy tej grupy są dwudodatnie, tworzą mocne zasady, przy czym zasadyowy charakter ich wodorotlenków rośnie ze wzrostem masy atomowej.

Sole kationów IV grupy barwią płomień palnika.

Reakcje charakterystyczne IV grupy analitycznej kationów zebrane są w tabeli 9, barwy płomienia palnika gazowego w tabeli 10.

Tabela 9. Reakcje charakterystyczne kationów grupy IV

Odczynnik	Kation	Efekt działania, równania reakcji
(NH ₄) ₂ CO ₃ w środowisku NH ₄ Cl i NH _{3(aq)}	Ba ²⁺	biały osad rozpuszczający się w kwasach $Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3 \downarrow$
	Sr ²⁺	biały osad rozpuszczający się w kwasach $Sr^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow SrCO_3 \downarrow$
	Ca ²⁺	biały osad rozpuszczający się w kwasach $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 \downarrow$
Rozcieńczony H ₂ SO ₄	Ba ²⁺	biały osad rozpuszczający się w stężonym H ₂ SO ₄ $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \downarrow$
	Sr ²⁺	biały osad rozpuszczający się w stężonym H ₂ SO ₄ $Sr^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow SrSO_4 \downarrow$
	Ca ²⁺	biały osad wytrącający się tylko ze stężonych roztworów roztwarzający się w kwasach $Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow CaSO_4 \downarrow$
Woda gipsowa (nasycony roztwór CaSO ₄)	Ba ²⁺	biały osad $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \downarrow$
	Sr ²⁺	biały osad wytrącający się po ogrzaniu $Sr^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow SrSO_4 \downarrow$
	Ca ²⁺	brak osadu
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	Ba ²⁺	biały osad rozpuszczający się w kwasach mineralnych i w gorącym 6-molowym CH ₃ COOH $Ba^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow BaC_2O_4 \downarrow$
	Sr ²⁺	biały osad rozpuszczający się w kwasach mineralnych i w gorącym 6-molowym CH ₃ COOH $Sr^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow SrC_2O_4 \downarrow$

Odczynnik	Kation	Efekt działania, równania reakcji
	Ca ²⁺	biały osad rozpuszczający się wyłącznie w kwasach mineralnych Ca ²⁺ + C ₂ O ₄ ²⁻ → CaC ₂ O ₄ ↓
K ₂ CrO ₄	Ba ²⁺	żółty osad rozpuszczający się wyłącznie w kwasach mineralnych Ba ²⁺ + CrO ₄ ²⁻ → BaCrO ₄ ↓
	Sr ²⁺	żółty osad wytrącający się tylko ze stężonych roztworów, rozpuszczający się w CH ₃ COOH Sr ²⁺ + CrO ₄ ²⁻ → SrCrO ₄ ↓
	Ca ²⁺	brak osadu

Tabela 10. Barwa płomienia palnika gazowego [1]

Kationy	Barwa płomienia
Ba ²⁺	zielona
Sr ²⁺	karminowoczerwona
Ca ²⁺	ceglastoczerwona

Piąta grupa analityczna kationów

Kationy piątej grupy analitycznej różnią się od kationów grup pozostałych tym, że nie mają odczynnika grupowego. Z wyjątkiem magnezu wszystkie kationy są jednowartościowe. Magnez, jako pierwiastek znajdujący się w II grupie układu okresowego, jest pierwiastkiem dwuwartościowym. Ma on kilka cech różniących go od litowców i kationu amonu.

Mg(OH)₂ jest wodorotlenkiem trudno rozpuszczalnym i słabą zasadą w przeciwieństwie do wodorotlenków sodu i potasu, które są doskonale rozpuszczalne w wodzie i są mocnymi zasadami. Podobnie jest z rozpuszczalnością soli, np. węglanów, fosforanów(V), szczawianów.

Kation amonu NH₄⁺ ma podobne właściwości do kationu K⁺ i Na⁺. Sole amonowe w odróżnieniu od sodowych i potasowych są lotne ulegają rozkładowi w stosunkowo niskich temperaturach.

Reakcje charakterystyczne V grupy analitycznej kationów zebrane są w tabeli 11, barwy płomienia palnika gazowego w tabeli 12.

Tabela 11. Reakcje charakterystyczne kationów grupy V

Odczynnik	Kation	Efekt działania, równania reakcji
NaOH lub KOH	Mg ²⁺	biały, galaretowaty osad rozpuszczający się w kwasach Mg ²⁺ + 2OH ⁻ → Mg(OH) ₂ ↓
	Na ⁺	-
	K ⁺	-
	NH ₄ ⁺	zapach amoniaku, zwilżony papierek uniwersalny zabarwia się na niebiesko NH ₄ ⁺ + OH ⁻ → NH ₃ ↑ + H ₂ O
Na ₂ HPO ₄ w obecności	Mg ²⁺	Biały, krystaliczny osad rozpuszczający się w kwasach Mg ²⁺ + HPO ₄ ²⁻ + NH _{3(aq)} → MgNH ₄ PO ₄ ↓

Odczynnik	Kation	Efekt działania, równania reakcji
	Na ⁺	-
	K ⁺	-
	NH ₄ ⁺	-
H ₂ C ₄ H ₄ O ₆ (kwas winowy) lub NaHC ₄ H ₄ O ₆ (wodorowinian sodu)	Mg ²⁺	-
	Na ⁺	-
	K ⁺	biały, krystaliczny osad $K^+ + HC_4H_4O_6^- \rightarrow KHC_4H_4O_6 \downarrow$
	NH ₄ ⁺	biały, krystaliczny osad $NH_4^+ + HC_4H_4O_6^- \rightarrow NH_4HC_4H_4O_6 \downarrow$
magnezon	Mg ²⁺	niebieski osad
Odczynnik Nesslera K ₂ [HgI ₄]	NH ₄ ⁺	czerwonobrunatny osad

Tabela 12. Barwa płomienia palnika gazowego

Kationy	Barwa płomienia
Na ⁺	żółta
K ⁺	jasnofioletowa

4.4.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie kationy zaliczane są do I grupy analitycznej?
2. Jakie osady tworzą kationy I grupy z odczynnikiem grupowym (wzory chemiczne, barwa, zmiana w czasie)?
3. Jakie reakcje można przeprowadzić, aby zidentyfikować kationy I grupy?
4. Jak wytłumaczyć przynależność kationu Pb²⁺ do I i II grupy?
5. Jak reagują kationy grupy IIA z odczynnikiem grupowym?
6. Jakie reakcje charakterystyczne należy przeprowadzić, aby zidentyfikować kationy IIA grupy?
7. Jakie kationy należą do III grupy, i jak reagują z odczynnikiem grupowym?
8. Które kationy III grupy tworzą z odczynnikiem grupowym wodorotlenki, a nie siarczki i dliczego?
9. Jakie reakcje charakterystyczne pomogą zidentyfikować kationy III grupy?
10. Jakie zabarwienie roztworu wodnego występuje w obecności niektórych kationów grupy II i III, podaj przykłady tych kationów?
11. Jakie znasz kationy grupy IV i jak one reagują z odczynnikiem grupowym?
12. Jakie reakcje charakterystyczne pomogą rozróżnić kationy IV grupy?
13. Jakie znasz związki trudno rozpuszczalne kationów V grupy?
14. Jak można przeprowadzić próbę barwienia płomienia gazowego i jakie kationy w ten sposób zidentyfikować?

4.4.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

W pięciu próbkach znajdują się roztwory kationów I grupy analitycznej. Dokonaj identyfikacji tych kationów. Sposób przedstawienia wyników pokazuje tabela 13.

Tabela 13. Sposób przedstawienia wyników

Numer próbki	Odczynniki	Obserwacje	Wnioski	
			Kation	Równanie reakcji

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) przypomnieć zasady bezpiecznej pracy z substancjami chemicznymi,
- 2) dobrać odpowiedni sprzęt laboratoryjny i środki ochrony osobistej,
- 3) przygotować niezbędne odczynniki,
- 4) zorganizować stanowisko pracy,
- 5) zaplanować czynności, korzystając z tabeli 6,
- 6) wykryć kationy I grupy w badanych próbkach,
- 7) przedstawić wyniki wykonanych analiz w postaci tabeli (tab. 13).

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt laboratoryjny do analizy jakościowej,
- zestaw odczynników do analizy jakościowej,
- stół laboratoryjny z dostępem do wyciągu, łaznia wodna,
- badane próbki.

Ćwiczenie 2

W pięciu próbkach znajdują się roztwory kationów II grupy analitycznej. Dokonaj identyfikacji tych kationów. Sposób przedstawienia wyników pokazuje tabela 13.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) przypomnieć zasady bezpiecznej pracy z substancjami chemicznymi,
- 2) dobrać odpowiedni sprzęt laboratoryjny i środki ochrony osobistej,
- 3) przygotować niezbędne odczynniki,
- 4) zorganizować stanowisko pracy,
- 5) zaplanować czynności, korzystając z tabeli 7,
- 6) wykryć kationy II grupy w badanych próbkach,
- 7) przedstawić wyniki wykonanych analiz w postaci tabeli (tab. 13).

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt laboratoryjny do analizy jakościowej, drucik platynowy,
- zestaw odczynników do analizy jakościowej,
- stół laboratoryjny z dostępem do wyciągu, łaznia wodna,
- badane próbki.

Ćwiczenie 3

W pięciu próbkach znajdują się roztwory kationów III grupy analitycznej. Dokonaj identyfikacji tych kationów. Sposób przedstawienia wyników pokazuje tabela 13.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) przypomnieć zasady bezpiecznej pracy z substancjami chemicznymi,
- 2) dobrać odpowiedni sprzęt laboratoryjny i środki ochrony osobistej,
- 3) przygotować niezbędne odczynniki,
- 4) zorganizować stanowisko pracy,
- 5) zaplanować czynności, korzystając z tabeli 8,
- 6) wykryć kationy III grupy w badanych próbkach,
- 7) przedstawić wyniki wykonanych analiz w postaci tabeli (tab. 13).

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt laboratoryjny do analizy jakościowej,
- zestaw odczynników do analizy jakościowej,
- stół laboratoryjny z dostępem do wyciągu, łaźnia wodna,
- badane próbki.

Ćwiczenie 4

W pięciu próbkach znajdują się roztwory kationów IV grupy analitycznej. Dokonaj identyfikacji tych kationów. Sposób przedstawienia wyników pokazuje tabela 13.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) przypomnieć zasady bezpiecznej pracy z substancjami chemicznymi,
- 2) dobrać odpowiedni sprzęt laboratoryjny i środki ochrony osobistej,
- 3) przygotować niezbędne odczynniki,
- 4) zorganizować stanowisko pracy,
- 5) zaplanować czynności, korzystając z tabeli 9 i 10,
- 6) wykryć kationy IV grupy w badanych próbkach,
- 7) przedstawić wyniki wykonanych analiz w postaci tabeli (tab. 13).

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt laboratoryjny do analizy jakościowej, drucik platynowy,
- zestaw odczynników do analizy jakościowej,
- stół laboratoryjny z dostępem do wyciągu, łaźnia wodna,
- badane próbki.

Ćwiczenie 5

W pięciu próbkach znajdują się roztwory kationów V grupy analitycznej. Dokonaj identyfikacji tych kationów. Sposób przedstawienia wyników pokazuje tabela 13.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) przypomnieć zasady bezpiecznej pracy z substancjami chemicznymi,
- 2) dobrać odpowiedni sprzęt laboratoryjny i środki ochrony osobistej,
- 3) przygotować niezbędne odczynniki,
- 4) zorganizować stanowisko pracy,
- 5) zaplanować czynności, korzystając z tabeli 11 i 12,
- 6) wykryć kationy V grupy w badanych próbkach,
- 7) przedstawić wyniki wykonanych analiz w postaci tabeli (tab. 13).

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt laboratoryjny do analizy jakościowej, drucik platynowy,
- zestaw odczynników do analizy jakościowej,
- stół laboratoryjny z dostępem do wyciągu, łaźnia wodna,
- badane próbki.

4.4.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:	Tak	Nie
1) zapisać reakcje kationów I grupy z odczynnikiem grupowym i po trzy reakcje charakterystyczne odróżniające kationy?
2) scharakteryzować powstające osady chlorków kationów I grupy analitycznej (barwa, zmiana w czasie, rozpuszczalność)?
3) uzasadnić, dlaczego kation Pb^{2+} zaliczany jest do I i II grupy analitycznej?
4) zapisać reakcje kationów grupy IIA z odczynnikiem grupowym i po trzy reakcje charakterystyczne odróżniające kationy Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} ?
5) scharakteryzować powstające w reakcjach osady siarczków kationów II grupy analitycznej (wzór, barwa, rozpuszczalność)?
6) rozpoznać obecność w roztworze wybranych kationów II i III grupy na podstawie zabarwienia roztworów?
7) przedstawić za pomocą równań reakcje kationów III grupy z odczynnikiem grupowym i po trzy reakcje charakterystyczne odróżniające kationy Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} ?
8) scharakteryzować powstające osady siarczków i wodorotlenków kationów III grupy analitycznej (wzór, barwa, rozpuszczalność)?
9) przedstawić za pomocą równań reakcje kationów IV grupy z odczynnikiem grupowym i po dwie reakcje charakterystyczne odróżniające kationy Ca^{2+} , Ba^{2+} ?
10) wymienić przykłady związków trudno rozpuszczalnych, jakie tworzą kationy V grupy ?
11) zidentyfikować kationy Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , na podstawie barwy płomienia gazowego?

4.5. Grupy analityczne anionów, odczynniki grupowe Reakcje charakterystyczne, selektywne i specyficzne anionów

4.5.1. Materiał nauczania

Aniony w chemii analitycznej dzieli się, zgodnie z podziałem Bunsena, na siedem grup. Podział ten wynika z zachowania się anionów w reakcjach z roztworami AgNO_3 i BaCl_2 oraz na roztwarzaniu się wytrąconych osadów w kwasie azotowym (V).

Podział anionów na grupy analityczne przedstawia tabela 14.

Tabela 14. Podział anionów na grupy analityczne według Bunsena*

Grupa	Aniony	Odczynniki	
		AgNO_3	BaCl_2
I.	Cl^-, Br^-, SCN^-, I^- , CN^- , ClO^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	biały lub żółty osad nie roztwarzający się w HNO_3	-
II.	S^{2-}, NO_2^-, CH_3COO^-, HCOO^- , MoO_4^{2-}	czarny lub biały osad roztwarzający się w HNO_3	-
III.	SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, BO_2^- , HPO_2^{3-} , PO_3^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	biały osad roztwarzający się w HNO_3	biały osad roztwarzający się w HNO_3
IV.	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, PO_4^{3-} AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , CrO_4^{2-} , $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$	barwny osad roztwarzający się w HNO_3	biały osad roztwarzający się w HNO_3
V.	NO_3^- ClO_3^- , ClO_4^- , MnO_4^{2-} , MnO_4^- ,	-	-
VI.	SO_4^{2-}, F^-	-	biały osad nie roztwarzający się w HNO_3 (osad BaF_2 roztwarza się w HNO_3 na gorąco)
VII.	SiO_3^{2-}, WO_4^{2-}	żółty osad roztwarzający się w HNO_3 (dla SiO_3^{2-} z utworzeniem białego osadu $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	biały osad roztwarzający się w HNO_3 (dla SiO_3^{2-} z utworzeniem białego osadu $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

* Tłustym drukiem wyróżniono aniony objęte programem szkolnym

Badania wstępne

Systematyczną analizę anionów poprzedzają zwykle badania wstępne. Należą do nich:

- działanie rozcieńczonym i stężonym kwasem siarkowym(VI),
- badanie właściwości utleniająco-redukujących.

Działanie H_2SO_4 pozwala wykryć (należy zawsze wynik próby potwierdzić innymi reakcjami) następujące jony: S^{2-} , NO_2^- , CH_3COO^- , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} [1].

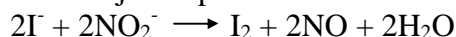
W tabeli 15 są podane efekty działania kwasem siarkowym(VI) na próbki soli.

Tabela 15. Działanie H₂SO₄ na aniony [1]

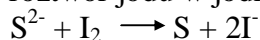
Anion	Rozcieńczony H ₂ SO ₄ równanie reakcji, efekt działania	Stężony H ₂ SO ₄ równanie reakcji, efekt działania
Cl ⁻	-	wydziela się gaz o ostrym zapachu $\text{Cl}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCl}\uparrow$ w obecności NH _{3(aq)} powstają białe dymy $\text{HCl}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$
Br ⁻	-	wydziela się gaz o ostrym zapachu i powstaje brunatne zabarwienie roztworu $\text{Br}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HBr}\uparrow$ $2\text{Br}^- + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
I ⁻	-	podczas ogrzewania wydzielają się fioletowe pary $2\text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2\uparrow + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
S ²⁻	wydziela się gaz o nieprzyjemnym zapachu zgniłych jaj $\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S}\uparrow$ bibuła nasączona roztworem octanu ołowiu (II), trzymana u wylotu probówki ciemnieje $\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{PbS}\downarrow + 2\text{H}^+$	wydziela się gaz o ostrym zapachu i powstaje zmętnienie roztworu $\text{S}^{2-} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2\downarrow + \text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-}$
NO ₂ ⁻	wydziela się brunatny gaz o charakterystycznym zapachu $2\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_2\uparrow + \text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	jak w rozcieńczonym
CH ₃ COO ⁻	po ogrzaniu wydziela się zapach octu $\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	jak w rozcieńczonym
SO ₃ ²⁻	wydziela się gaz o charakterystycznym zapachu $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	jak w rozcieńczonym
S ₂ O ₃ ²⁻	wydziela się gaz o charakterystycznym zapachu i powstaje zmętnienie roztworu $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_2\uparrow + \text{S}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	jak w rozcieńczonym
CO ₃ ²⁻	wydziela się gaz $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	jak w rozcieńczonym
NO ₃ ⁻	-	wydziela się brunatny gaz i następuje żółknięcie roztworu $4\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
SiO ₃ ²⁻	powstaje galaretowaty osad $\text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3\downarrow$	jak w rozcieńczonym

Badanie właściwości utleniająco-redukujących przeprowadza się z użyciem odczynników powodujących utlenienie bądź redukcję anionu. Do takich odczynników należą:

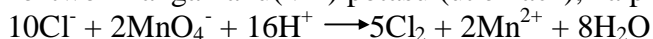
– roztwór jodku potasu w środowisku kwasowym (reduktor), na przykład:



– roztwór jodu w jodku potasu (utleniacz), na przykład:



– roztwór manganianu(VII) potasu (utleniacz), na przykład:



Pierwsza i druga grupa analityczna anionów

Cechą charakterystyczną anionów I i II grupy jest tworzenie z jonami Ag^+ trudno rozpuszczalnych w wodzie osadów. Wyjątek stanowi AgNO_2 , który łatwo rozpuszcza się w gorącej wodzie.

Chlorki, bromki i tiocyjaniany litowców wykazują w roztworach wodnych odczyn obojętny, natomiast siarczki, azotany(III) i octany odczyn zasadowy.

Ze względu na swoje redukujące właściwości aniony I i II grupy pod działaniem silnych utleniaczy ulegają utlenieniu.

W obecności silnych reduktorów jony azotanowe(III) wykazują również właściwości utleniające i wówczas redukują się do tlenku azotu(II)[5].

Jon chlorkowy jest anionem mocnego kwasu solnego. Wszystkie chlorki są rozpuszczalne w wodzie, z wyjątkiem AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 i CuCl .

Jon bromkowy jest anionem mocnego kwasu bromowodorowego. Bromki wykazują duże podobieństwo do chlorków, tylko łatwiej się od nich utleniają.

Jon tiocyjanowy jest anionem mocnego kwasu tiocyjanowego. Wolny kwas tiocyjanowy jest cieczą mało trwałą w przeciwieństwie do jego soli.

Jon SCN^- wchodzi w skład jonów kompleksowych o różnej trwałości, np. $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.

Jon siarczkowy jest anionem słabego kwasu siarkowodorowego. Spośród siarczków tylko siarczki litowców i berylowców rozpuszczają się w wodzie, przy czym są mocno zhydrolizowane.

Jon S^{2-} ma silne właściwości redukujące i nawet tlenem powietrza jest utleniany do siarki.

Jon azotanowy(III) jest anionem słabego kwasu azotowego(III). Azotany(III) w odróżnieniu od samego kwasu, są związkami stosunkowo trwałymi.

Jon octanowy jest anionem słabego, organicznego kwasu. Octany są dobrze rozpuszczalne w wodzie, z wyjątkiem octanu srebra i rtęci(I).

Reakcje charakterystyczne I i II grupy analitycznej anionów zebrane są w tabelach 16-21.

Tabela 16. Reakcje charakterystyczne jonu Cl^-

Odczynnik	Równanie reakcji	Efekt działania
AgNO_3	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl}\downarrow$	biały serowaty osad, czerniejący na świetle, nie rozтворя się w HNO_3
KMnO_4 w środowisku H_2SO_4	$10\text{Cl}^- + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \longrightarrow 5\text{Cl}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$	odbarwienie fioletowego roztworu manganianu(VII) potasu
stężony H_2SO_4	patrz tabela 15	

Tabela 17. Reakcje charakterystyczne jonu Br⁻

Odczynnik	Równanie reakcji	Efekt działania
AgNO ₃	$Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr\downarrow$	jasnożółty osad, nie rozтворя się w
H ₂ SO ₄	Patrz tabela 15	
Woda chlorowa Cl _{2(aq)} zakwaszona H ₂ SO ₄	$2Br^- + Cl_2 \rightarrow 2Cl^- + Br_2$	słomkowożółte zabarwienie warstwy rozpuszczalnika organicznego
stężony H ₂ SO ₄	patrz tabela 15	

Tabela 18. Reakcje charakterystyczne jonu SCN⁻

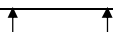
Odczynnik	Równanie reakcji	Efekt działania
AgNO ₃	$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN\downarrow$	biały osad, nie rozтворя się w
FeCl ₃	$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}$	krwistoczerwone zabarwienie roztworu
Co(NO ₃) ₂	$Co^{2+} + 4SCN^- \rightleftharpoons [Co(SCN)_4]^{2-}$	niebieskie zabarwienie warstwy alkoholu amyłowego

Tabela 19. Reakcje charakterystyczne jonu S²⁻

Odczynnik	Równanie reakcji	Efekt działania
AgNO ₃	$2Ag^+ + S^{2-} \rightarrow Ag_2S\downarrow$	czarny osad, roztwarza się w HNO ₃
KMnO ₄ w środowisku H ₂ SO ₄	$5S^{2-} + MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 5S\downarrow + 2Mn^{2+} + 8H_2O$	odbarwienie fioletowego roztworu manganianu(VII) potasu
Rozcieńczone kwasy nieutleniające, np. HCl oraz (CH ₃ COO) ₂ Pb	$S^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S\uparrow$ H ₂ S reaguje z jonami Pb ²⁺ $Pb^{2+} + H_2S \rightarrow PbS\downarrow + 2H^+$	gaz o charakterystycznym zapachu, ciemnienie bibuły nasączonej octanu ołowiu(II)

Tabela 20. Reakcje charakterystyczne jonu NO₂⁻

Odczynnik	Równanie reakcji	Efekt działania
AgNO ₃	$Ag^+ + NO_2^- \rightarrow AgNO_2\downarrow$	biały osad, roztwarza się w HNO ₃
FeSO ₄ w środowisku rozcieńczonego H ₂ SO ₄	$NO_2^- + Fe^{2+} + 2H^+ \rightarrow Fe^{3+} + NO + H_2O$ $Fe^{2+} + NO \rightleftharpoons [Fe(NO)]^{2+}$	brunatna obrączka



Rozcieńczone kwasy	$2\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	brunatny gaz o charakterystycznym zapachu
--------------------	---	---

Tabela 21. Reakcje charakterystyczne jonu CH_3COO^-

Odczynnik	Równanie reakcji	Efekt działania
AgNO_3	$\text{Ag}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COOAg} \downarrow$	biały osad, rozpuszcza się w gorącej wodzie
H_2SO_4	patrz tabela 15	
FeCl_3	$\text{Fe}^{3+} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Fe}$	czerwonobrunatne zabarwienie roztworu
Etanol w obecności stęż. H_2SO_4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	owocowy zapach po ogrzaniu

Trzeci i czwarta grupa analityczna anionów

W odróżnieniu od dwóch poprzednich grup, aniony trzeciej i czwartej grupy analitycznej tworzą białe sole baru nierozpuszczalne w wodzie. Większość soli tych anionów, z wyjątkiem soli litowców i amonu, jest trudno rozpuszczalna w wodzie. Wyjątkiem jest jon tiosiarczanowy(VI). Tworzy on z kationami III i IV grupy analitycznej kilka soli rozpuszczalnych w wodzie[5].

Aniony siarczanowy(IV), węglanowy i tiosiarczanowy(VI) pod wpływem kwasów rozkładają się z wydzieleniem produktów gazowych. Poza jonami CO_3^{2-} i PO_4^{3-} wszystkie pozostałe uczestniczą w reakcjach utlenienia i redukcji, które często wykorzystywane są do identyfikacji tych anionów.

Reakcje charakterystyczne III i IV grupy analitycznej anionów zebrane są w tabelach 22 – 25.

Tabela 22. Reakcje charakterystyczne jonu SO_3^{2-}

Odczynnik	Równanie reakcji	Efekt działania
AgNO_3	$2\text{Ag}^+ + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_3 \downarrow$	biały osad, roztwarza się w HNO_3
BaCl_2	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_3 \downarrow$	biały osad, roztwarza się w HNO_3
KMnO_4 w środowisku H_2SO_4	$5\text{SO}_3^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 5\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	odbarwienie fioletowego roztworu manganianu(VII) potasu
SrCl_2	$\text{Sr}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SrSO}_3 \downarrow$	biały osad

Tabela 23. Reakcje charakterystyczne jonu CO_3^{2-}

Odczynnik	Równanie reakcji	Efekt działania
AgNO_3	$2\text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CO}_3 \downarrow$	biały osad, roztwarza się w HNO_3
BaCl_2	$\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{BaCO}_3 \downarrow$	biały osad, roztwarza się w HNO_3



kwasy i woda wapienna	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ CO_2 reaguje z wodą wapienną $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow$	gaz powodujący mętnienie wody wapiennej
-----------------------------	---	---

Tabela 24. Reakcje charakterystyczne jonu $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Odczynnik	Równanie reakcji	Efekt działania
AgNO_3	$2\text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \downarrow$ $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S} \downarrow + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	początkowo biały osad, który żółknie i czernieje, osad rozтворя się w HNO_3
BaCl_2	$\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{BaCO}_3 \downarrow$	biały osad, roztwarza się w HNO_3
FeCl_3	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$	ciemnofioletowe zabarwienie roztworu
kwasy	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_2 \uparrow + \text{S} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	zmętnienie roztworu

Tabela 25. Reakcje charakterystyczne jonu PO_4^{3-}

Odczynnik	Równanie reakcji	Efekt działania
AgNO_3	$3\text{Ag}^+ + 2\text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	żółty osad, roztwarza się w HNO_3
BaCl_2	$\text{Ba}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaHPO}_4 \downarrow$	biały osad, roztwarza się w HNO_3
FeCl_3	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$	ciemnofioletowe zabarwienie roztworu

Piąta, szósta i siódma grupa analityczna anionów

Charakterystyczną cechą anionów tych grup jest to, że nie tworzą one osadów w reakcji z jonami srebra. Wyjątek stanowi jon metakrzemowy, którego sól srebra jest nierozpuszczalna w wodzie.

Aniony NO_3^- , SO_4^{2-} są resztami mocnych kwasów, natomiast SiO_3^{2-} jest anionem słabego kwasu. Azotany(V) i siarczany(VI) litowców po rozpuszczeniu w wodzie wykazują odczyn obojętny, natomiast krzemiany – odczyn zasadowy.

Poza jonami metakrzemianowymi pozostałe jony są utleniaczami w środowisku kwaśnym, przy czym właściwości te w przypadku jonu siarczanowego(VI) odnoszą się tylko do stężonego kwasu siarkowego(VI).

Wszystkie azotany(V) są dobrze rozpuszczalne w wodzie.

Reakcje charakterystyczne V, VI i VII grupy analitycznej anionów zebrane są w tabelach 26 – 28.

Tabela 26. Reakcje charakterystyczne jonu NO_3^-

Odczynnik	Równanie reakcji	Efekt działania
AgNO_3	-	brak osadu
FeSO_4 w środowisku stężonego H_2SO_4	$\text{NO}_3^- + 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ \longrightarrow 3\text{Fe}^{3+} + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}^{2+} + \text{NO} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{NO})]^{2+}$	brunatna obrączka
BaCl_2	-	brak osadu
stężony H_2SO_4	patrz tabela 15	
Zn w środowisku NaOH	$4\text{Zn} + \text{NO}_3^- + 7\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + \text{NH}_3 \uparrow$	gaz o charakterystycznym zapachu, barwiący papierek uniwersalny na niebiesko

Tabela 27. Reakcje charakterystyczne jonu SO_4^{2-}

Odczynnik	Równanie reakcji	Efekt działania
AgNO_3	$2\text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4 \downarrow$	ze stężonych roztworów biały osad,
BaCl_2	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$	biały osad, nie roztwarza się w HNO_3
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{PbSO}_4 \downarrow$	biały osad

Tabela 28. Reakcje charakterystyczne jonu SiO_3^{2-}

Odczynnik	Równanie reakcji	Efekt działania
AgNO_3	$2\text{Ag}^+ + \text{SiO}_3^{2-} \longrightarrow \text{Ag}_2\text{SiO}_3 \downarrow$	jasnożółty osad, roztwarzający się w HNO_3 z utworzeniem białego osadu $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
BaCl_2	$\text{Ba}^{2+} + \text{SiO}_3^{2-} \longrightarrow \text{BaSiO}_3 \downarrow$	biały osad, roztwarzający się w HNO_3 z utworzeniem białego osadu $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
rozcieńczone kwasy	$\text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow$	biały, galaretowaty osad

4.5.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Z czego wynika stosowany w chemii analitycznej podział anionów na 7 grup?
2. Jakie są odczynniki grupowe w analizie anionów?
3. Jakie znasz przykłady anionów z grup I – VII ?
4. Jakie badania wstępne wykonuje się w analizie anionów?
5. Jakie aniony można wykryć działaniem H_2SO_4 na próbki soli?
6. Jakie odczynniki są stosowane do badania właściwości utleniająco-redukujących anionów?
7. Jakie aniony można wykryć badając właściwości utleniająco-redukujące?
8. Jakie reakcje charakterystyczne mogą potwierdzić obecność w próbce wybranych anionów, np. Cl^- , Br^- , SCN^- , S^{2-} , CO_3^{2-} , CH_3COO^- , $S_2O_3^{2-}$, PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , NO_2^- , SO_3^{2-} ?

4.5.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

W pięciu probówkach znajdują się roztwory anionów różnych grup analitycznych. Określ ich przynależność do odpowiedniej grupy. Sposób przedstawienia wyników pokazuje tabela 29.

Tabela 29. Sposób przedstawienia wyników

Numer probówki	Odczynniki grupowe		Czynności	Obserwacje	Grupa analityczna anionów
	$AgNO_3$	$BaCl_2$			

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) przypomnieć zasady bezpiecznej pracy z substancjami chemicznymi,
- 3) dobrać odpowiedni sprzęt laboratoryjny i środki ochrony osobistej,
- 4) przygotować niezbędne odczynniki,
- 5) zorganizować stanowisko pracy,
- 6) zaplanować czynności, korzystając z tabeli 14,
- 7) wykonać analizę badanych próbek,
- 8) przedstawić wyniki wykonanych analiz w postaci tabeli (tab. 29).

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt laboratoryjny do analizy jakościowej,
- odczynniki grupowe,
- badane próbki,
- stół laboratoryjny z dostępem do wyciągu.

Ćwiczenie 2

W pięciu probówkach znajdują się roztwory anionów I i II grupy analitycznej. Dokonaj identyfikacji tych anionów. Sposób przedstawienia wyników pokazuje tabela 30.

Tabela 30. Sposób przedstawienia wyników

Numer próbki	Odczynniki	Obserwacje	Wnioski	
			Anion	Równanie reakcji

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) przypomnieć zasady bezpiecznej pracy z substancjami chemicznymi,
- 2) dobrać odpowiedni sprzęt laboratoryjny i środki ochrony osobistej,
- 3) przygotować niezbędne odczynniki,
- 4) zorganizować stanowisko pracy,
- 5) zaplanować czynności, korzystając z tabel 15 – 21,
- 6) zidentyfikować aniony I i II grupy w badanych próbkach,
- 7) przedstawić wyniki wykonanych analiz w postaci tabeli (tab. 30).

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt laboratoryjny do analizy jakościowej,
- zestaw odczynników do analizy jakościowej,
- badane próbki,
- stół laboratoryjny z dostępem do wyciągu, łaźnia wodna.

Ćwiczenie 3

W pięciu probówkach znajdują się roztwory anionów III i IV grupy analitycznej. Dokonaj identyfikacji tych anionów. Sposób przedstawienia wyników pokazuje tabela 30.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) przypomnieć zasady bezpiecznej pracy z substancjami chemicznymi,
- 2) dobrać odpowiedni sprzęt laboratoryjny i środki ochrony osobistej,
- 3) przygotować niezbędne odczynniki,
- 4) zorganizować stanowisko pracy,
- 5) zaplanować czynności, korzystając z tabel 15 i 22 – 25,
- 6) zidentyfikować aniony III i IV grupy w badanych próbkach,
- 7) przedstawić wyniki wykonanych analiz w postaci tabeli (tab. 30).

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt laboratoryjny do analizy jakościowej,
- zestaw odczynników do analizy jakościowej,
- badane próbki,
- stół laboratoryjny z dostępem do wyciągu, łaźnia wodna.

Ćwiczenie 4

W pięciu probówkach znajdują się roztwory anionów V, VI i VII grupy analitycznej. Dokonaj identyfikacji tych anionów. Sposób przedstawienia wyników pokazuje tabela 30.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) przypomnieć zasady bezpiecznej pracy z substancjami chemicznymi,
- 2) dobrać odpowiedni sprzęt laboratoryjny i środki ochrony osobistej,
- 3) przygotować niezbędne odczynniki,
- 4) zorganizować stanowisko pracy,
- 5) zaplanować czynności, korzystając z tabel 15 i 26 – 28,
- 6) wykryć aniony V, VI i VII grupy w badanych próbkach,
- 7) przedstawić wyniki wykonanych analiz w postaci tabeli (tab. 13).

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt laboratoryjny do analizy jakościowej,
- zestaw odczynników do analizy jakościowej,
- badane próbki,
- stół laboratoryjny z dostępem do wyciągu, łaźnia wodna.

4.5.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:	Tak	Nie
1) przedstawić podział anionów na grupy analityczne?
2) uzasadnić zastosowanie AgNO_3 i BaCl_2 jako odczynników grupowych w analizie anionów?
3) podać znaczenie badań wstępnych w analizie anionów?
4) wymienić odczynniki stosowane do badań wstępnych?
5) podać aniony, które wykrywa się w badaniach wstępnych?
6) zapisać równania reakcji anionów Cl^- , Br^- , S^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_3^- ze stężonym H_2SO_4 ?
7) zidentyfikować aniony na podstawie przeprowadzonych badań właściwości utleniająco-redukujących tych anionów?
8) wykonać reakcje charakterystyczne i na tej podstawie zidentyfikować obecność wybranych anionów w roztworze (Cl^- , Br^- , S^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , NO_2^- , SO_3^{2-})?
9) zapisać po dwa równania reakcji charakterystycznych dla wyżej wymienionych anionów?

4.6. Identyfikacja prostych soli rozpuszczalnych w wodzie

4.6.1. Materiał nauczania

Analiza soli polega na zidentyfikowaniu jej składników, czyli kationu i anionu. W przypadku soli prostych, gdy związek składa się tylko z dwóch rodzajów jonów, badanie jest proste. Bardziej skomplikowana jest analiza w przypadku badania soli złożonych, związków kompleksowych czy soli podwójnych. Przystępując do identyfikacji soli, należy zachować określoną kolejność wykonywania czynności.

W pierwszym etapie należy wykonać badania wstępne:

- określić cechy fizyczne substancji: barwę, postać ciała stałego, zapach,
- zbadać rozpuszczalność i odczyn roztworu wodnego,
- przeprowadzić próbę na barwienie płomienia.

Po wykonaniu prób wstępnych przeprowadza się systematyczną analizę kationu, a następnie anionu. Pewne badania należy wykonać na wstępie systematycznej analizy. Należą do nich, w analizie kationów – wykrywanie jonów NH_4^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} ; w analizie anionów – rozkład kwasem siarkowym(VI) i badanie produktów rozkładu oraz badanie właściwości utleniająco-redukujących. Na rysunku 3 przedstawiono schemat badań w analizie prostych, rozpuszczalnych w wodzie soli. Najpierw wykrywa się przeważnie kation. Dodatkowo można wyeliminować niektóre aniony (lub potwierdzić ich obecność) przez działanie na próbkę kwasem siarkowym(VI). Jeżeli w wyniku reakcji wydziela się gaz bez zapachu, powodujący zmętnienie wody wapiennej, to można przypuszczać, że obecny jest jon CO_3^{2-} . Gaz o zapachu rozkładającego się białka i powodujący czernienie papierka ołowiowego(II) świadczy o występowaniu jonu S^{2-} , a zapach kwasu octowego potwierdza obecność anionu CH_3COO^- . Jon $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ w tych warunkach rozkłada się na SO_2 (duszący zapach) i wolną siarkę (zmętnienie roztworu).

Można także przeprowadzać próby na właściwości utleniająco-redukujące anionu. Do roztworu próbki zakwaszonej H_2SO_4 dodaje się KMnO_4 . Jeżeli nie nastąpi odbarwienie, to należy roztwór ogrzać do wrzenia. Odbarwienie roztworu może świadczyć o obecności jonów: Br^- , Cl^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} . Inną próbą wykrywającą reduktory jest działanie roztworem I_2 w KI , w obecności skrobi, na zakwaszoną HCl próbkę. Odbarwienie niebieskiego roztworu może świadczyć o obecności $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} . Właściwości utleniające jonów sprawdza się roztworem KI w obecności skrobi. Zakwaszony roztwór próbki wywoła niebieskie zabarwienie odczynnika, jeżeli zawiera on jony MnO_4^- lub inne jony o właściwościach utleniających. Podczas badania właściwości redoks anionu należy pamiętać o obecnym w roztworze kationie i jego właściwościach [1].

Kationy wchodzące w skład I – IV grupy oraz jon magnezu tworzą osady z wieloma anionami, przeszkadza to w postępowaniu analitycznym mającym na celu wykrycie anionu. W takim przypadku przed przystąpieniem do identyfikacji anionu należy wymienione kationy usunąć z badanej próbki. Przeprowadza się to podczas ogrzewania stałej soli lub jej roztworu z nasyconym roztworem węglanu sodu. Po zakończeniu ogrzewania aniony będą znajdowały się w roztworze, natomiast kationy metali wytrącają się w postaci wodorotlenków lub węglanów. Otrzymany w ten sposób roztwór nosi nazwę wyciągu sodowego.

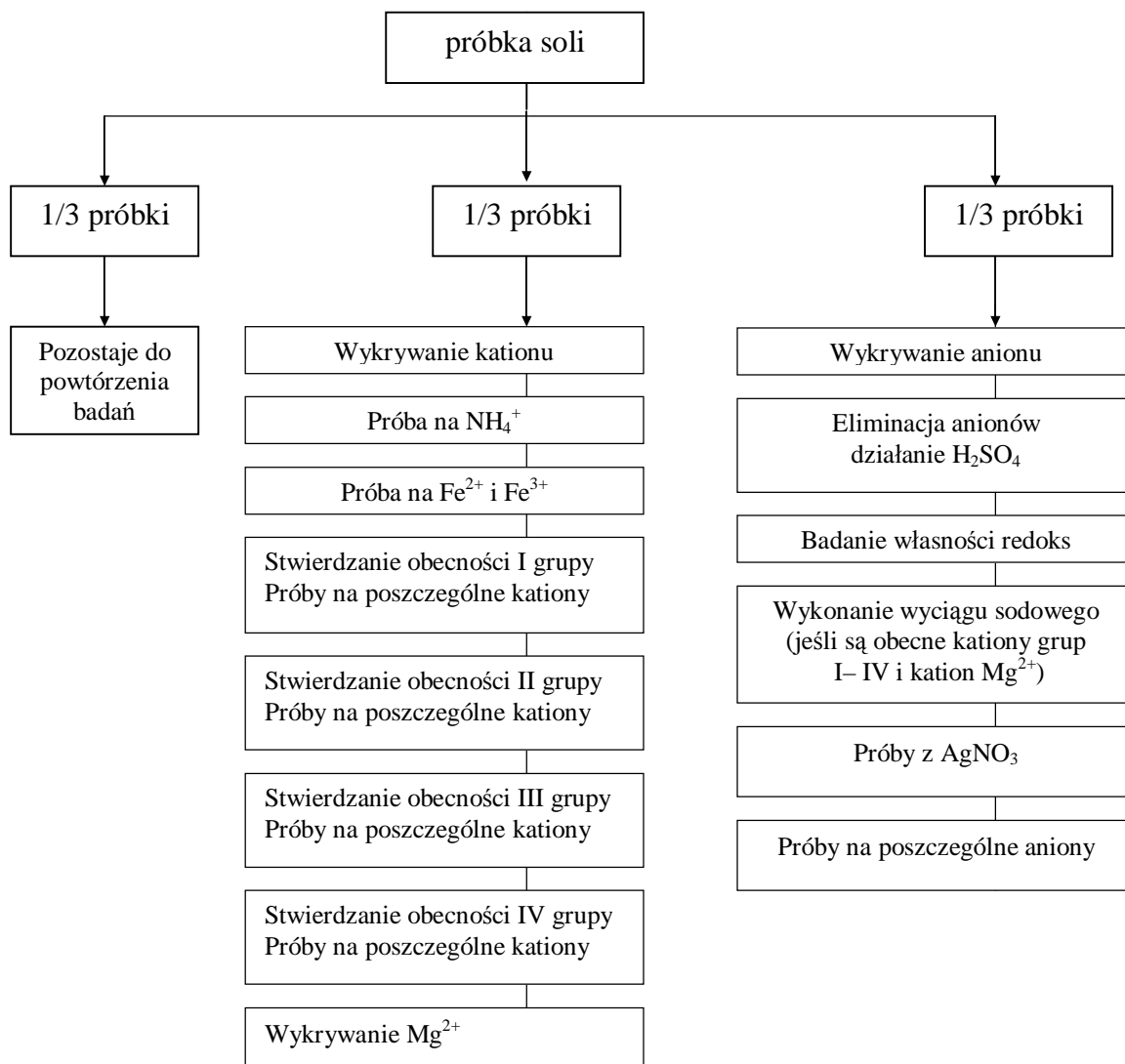
Wykonanie wyciągu sodowego.

Badaną próbkę zobojętnić węglanem sodu, dodać do niej 4-krotną ilość nasyconego roztworu Na_2CO_3 , doprowadzić do wrzenia i ogrzewać około 5 minut, ciągle mieszając bagietką. Wytrącony osad odwirować, a ciecz zakwaszyć 2-molowym roztworem kwasu solnego, wobec papierka uniwersalnego do słabo kwaśnego odczynu w celu usunięcia nadmiaru jonów CO_3^{2-} .

I etap badań



II etap badań



Rys. 3. Schemat badania prostej soli rozpuszczalnej w wodzie [1]

4.6.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie badania wstępne wykonuje się w analizie soli prostych rozpuszczalnych w wodzie?
2. Jak można wyeliminować obecność niektórych anionów w próbce soli na podstawie stwierdzonej obecności kationu?
3. Jakie kationy należy wykryć na wstępie systematycznej analizy kationów?
4. Jak można wykonać wybiórcze badania na potwierdzenie lub wyeliminowanie obecności niektórych anionów?
5. W jakim celu wykonuje się tzw. „wyciąg sodowy”?

4.6.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Zidentyfikuj otrzymaną sól stałą, rozpuszczalną w wodzie. Sposób przedstawienia wyników pokazuje tabela 31.

Tabela 31. Identyfikacja soli rozpuszczalnej w wodzie

Odczynniki	Czynności	Obserwacje	Wnioski	Wzór soli
	Badania wstępne			
	Identyfikacja kationu			
	Identyfikacja anionu			

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenia, powinienes:

- 1) dobrać odpowiedni sprzęt laboratoryjny i środki ochrony osobistej,
- 2) przygotować niezbędne odczynniki,
- 3) zorganizować stanowisko pracy,
- 4) zaplanować czynności, korzystając ze schematu (rys. 3),
- 5) rozpuścić w wodzie próbkę soli (w przypadku ćwiczenia 1),
- 6) wykryć kation w próbce badanej,
- 7) wykryć anion w próbce badanej,
- 8) zapisać wzór soli,
- 9) przedstawić wyniki wykonanych analiz w postaci tabeli (tab. 31).

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt laboratoryjny do analizy jakościowej,
- zestaw odczynników do analizy jakościowej,
- badane próbki,
- stół laboratoryjny z dostępem do wyciągu,
- łaznia wodna.

Ćwiczenie 2

Zidentyfikuj otrzymaną w postaci roztworu sól prostą. Sposób przedstawienia wyników pokazuje tabela 31a.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenia, powinieneś:

- 1) dobrać odpowiedni sprzęt laboratoryjny i środki ochrony osobistej,
- 2) przygotować niezbędne odczynniki,
- 3) zorganizować stanowisko pracy,
- 4) zaplanować czynności, korzystając ze schematu,
- 5) wykryć kation w próbce badanej,
- 6) wykryć anion w próbce badanej,
- 7) zapisać wzór soli,
- 8) przedstawić wyniki wykonanych analiz w postaci tabeli.

Tabela 31a. Identyfikacja soli rozpuszczalnej w wodzie

Odczynniki	Czynności	Obserwacje	Wnioski	Wzór soli
	Badania wstępne			
	Identyfikacja kationu			
	Identyfikacja anionu			

Wyposażenie stanowiska pracy:

- tekst przewodni,
- sprzęt laboratoryjny do analizy jakościowej,
- zestaw odczynników do analizy jakościowej,
- badana próbka soli,
- stół laboratoryjny z dostępem do wyciągu,
- łaznia wodna.

4.6.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:	Tak	Nie
1) projektować i wykonywać badania wstępne służące identyfikacji prostych soli rozpuszczalnych w wodzie?
2) wymienić kationy, dla których należy wykonać identyfikację na wstępie systematycznej analizy kationów?
3) zaprojektować i wykonać wybiórcze badania na potwierdzenie lub wyeliminowanie obecności kationów: NH_4^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} ?
4) zaprojektować i wykonać wybiórcze badania na potwierdzenia lub wyeliminowanie obecności anionów; CO_3^{2-} , S^{2-} , CH_3COO^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$?
5) wykonać „wyciąg sodowy”, zidentyfikować anion?

4.7. Jakościowe oznaczanie pierwiastków w związkach organicznych

4.7.1. Materiał nauczania

Odróżnianie związków organicznych od nieorganicznych

Związki organiczne to związki między innymi węgla. Stąd też badanie, czy substancja jest związkiem organicznym, ma przede wszystkim na celu wykrycie tego pierwiastka. Większość związków organicznych jest palna, pali się bardziej lub mniej kopcącym płomieniem, ulega zwęgleniu i pozostawia czarną pozostałość składającą się głównie z węgla. W wyniku silniejszego ogrzewania bądź prażenia węgiel spala się całkowicie na dwutlenek węgla. Natomiast jeżeli w substancji znajdują się składniki nieorganiczne, wówczas uzyskuje się niepalną pozostałość (popiół)[5].

Podczas zwęglania substancji organicznych często wydziela się nieprzyjemny zapach, np. spalonego rogu, co świadczyć może o obecności białek, spalonego tłuszczu – o obecności glicerydów. Związki organiczne zawierające siarkę podczas spalania wydzielają dwutlenek siarki.

Obserwacja zabarwienia płomienia pozwala również na wstępną identyfikację substancji organicznej. Węglowodory aromatyczne spalają się silnie kopcącym płomieniem, natomiast węglowodory alifatyczne jasnym, świecącym, przy wydzielaniu małej ilości sadzy. Związki zawierające azot barwią płomień na kolor jasnożółty i niejednokrotnie spalają się wybuchowo.

Sposób odróżniania związków organicznych od nieorganicznych przedstawia tabela 32.

Tabela 32. Sposób odróżniania związków organicznych od nieorganicznych

Sposób przeprowadzenia reakcji	Efekt działania	Identyfikacja
Próba spalania. Szczyptę badanej substancji umieszczonej w małym tygielku porcelanowym ogrzewa się bezpośrednio najpierw małym płomieniem, po czym ogrzewa się silniej, a następnie praży.	spalanie się substancji lub pojawienie się po prażeniu czarnej pozostałości	związek organiczny
	próbka nie pali się, pojawienie się po prażeniu popiołu	związek nieorganiczny
W przypadku substancji, które podczas ogrzewania rozkładają się na składniki lotne, wykrywanie węgla przeprowadza się w inny sposób. 1 – 2 g wyprażonego CuO miesza się z 0,05 – 0,1 g badanej substancji i mieszaninę umieszcza w suchej probówce z trudno topliwego szkła. Probówkę zamyka się korkiem, przez który przechodzi zgięta szklana rurka zanurzona do wody wapiennej znajdującej się w drugiej probówce. Probówkę z mieszaniną ogrzewa się, stopniowo, zwiększając intensywność ogrzewania, a w końcu praży się do czerwonego żaru.	wydzielanie się dwutlenku węgla, mętnienie wody wapiennej, kropelki wody zbierające się na ściankach chłodniejszych części próbówki	obecność węgla obecność wodoru związek organiczny
	brak ww. objawów	związek nieorganiczny

Jakościowe oznaczanie pierwiastków w związkach organicznych

Najczęściej występującymi w związkach organicznych pierwiastkami, oprócz węgla, są: wodór, tlen, azot, siarka, fluorowce, rzadziej fosfor, antymon, arsen lub inne metale. Spośród tych pierwiastków jedynie tlen nie może być wykryty bezpośrednio ze względu na brak odpowiedniej metody.

Sposoby identyfikacji niektórych pierwiastków podane są w tabeli 33.

Tabela 33. Sposoby identyfikacji pierwiastków składowych związków organicznych

Pierwiastek	Sposób przeprowadzenia reakcji	Identyfikacja
węgiel wodór	1 – 2 g wyprażonego CuO miesza się z 0,05 – 0,1 g badanej substancji. Umieszcza w suchej probówce zamkniętej korkiem korkiem, przez który przechodzi zgięta szklana rurka zanurzona do wody wapiennej znajdującej się w drugiej probówce. Probówkę z mieszaniną ogrzewa się stopniowo, aż czerwonego żaru.	$C_{org.} + 2CuO \rightarrow CO_2 + 2 Cu$ $H_{org.} + CuO \rightarrow H_2O + Cu$ <p>CO₂ powstający z węgla substancji badanej powoduje mętnienie wody wapiennej</p> $CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$ <p>Powstająca woda, skroplona u wylotu próbówki świadczy o obecności wodoru.</p>
azot	W suchej probówce umieszcza się kawałek metalicznego sodu, odrobinę substancji badanej (pod wyciągiem) i ogrzewa początkowo słabym, a następnie silnym płomieniem. Rozżarzoną probówkę zanurza się w parownicy z 10 cm ³ wody destylowanej. Próbkówka pęka, wylugowaną zawartość przesącza się i rozlewa do trzech probówek. Do jednej próbówki dodaje się ok. 0,1 g FeSO ₄ , ogrzewa, zakwasza rozcieńczonym H ₂ SO ₄ i dodaje kroplę Fe ₂ (SO ₄) ₃ .	$Na + C_{org.} + N_{org.} \rightarrow NaCN$ <p>stapianie z sodem</p> $FeSO_4 + 6NaCN \rightarrow Na_2SO_4 + Na_4[Fe(CN)_6]$ $3Na_4[Fe(CN)_6] + 2 Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 6 Na_2SO_4$ <p>niebieski osad potwierdza obecność azotu</p>
siarka	Do drugiej próbówki z przesączem dodaje się kilka kropli CH ₃ COOH i roztworu (CH ₃ COO) ₂ Pb.	$Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS$ <p>czarny osad świadczy o obecności siarki</p>
fluorowce	Do trzeciej próbówki z przesączem, w przypadku nieobecności N i S, dodać rozcieńczonego HNO ₃ do zakwaszenia środowiska, a następnie nadmiar AgNO ₃ . W przypadku wcześniejszego wykrycia S lub N po zakwaszeniu odparować roztwór do ½ objętości i dodać AgNO ₃ .	$NaX + AgNO_3 \rightarrow AgX + NaNO_3$ <p>X – fluorowec strażony osad dowodzi obecności fluorowca. Powstające osady fluorowców srebra bada się typowymi metodami analizy jakościowej.</p>

4.7.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie pierwiastki mogą wchodzić w skład związku organicznego?
2. Jakie obserwacje pozwalają na wstępną identyfikację substancji organicznej?
3. Jak można odróżnić związki organiczne od związków nieorganicznych?
4. Obecności jakiego pierwiastka nie można wykryć w związkach organicznych?
5. Obecność jakich pierwiastków można wykryć w związkach organicznych?
6. Jak przeprowadza się próby stwierdzenia obecności w związku organicznym, węgla, siarki, azotu, fluorowców?

4.7.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Przeprowadź analizę dwóch otrzymanych próbek substancji w celu rozróżnienia związku organicznego od związku nieorganicznego. Sposób przedstawienia wyników pokazuje tabela 34.

Tabela 34. Rozróżnianie związków organicznych i nieorganicznych

Próbka badana	Odczynniki	Czynności	Obserwacje	Wnioski

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenia, powinieneś:

- 1) dobrać odpowiedni sprzęt laboratoryjny i środki ochrony osobistej,
- 2) przygotować niezbędne odczynniki,
- 3) zorganizować stanowisko pracy,
- 4) zaplanować czynności, korzystając z tabeli 32,
- 5) wykonać analizę,
- 6) przedstawić wyniki wykonanej analizy w postaci tabeli (tab. 34).

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt laboratoryjny do analizy jakościowej,
- zestaw odczynników do analizy jakościowej,
- badane próbki,
- stół laboratoryjny z dostępem do wyciągu,
- palnik.

Ćwiczenie 2

Zbadaj obecność azotu, siarki i fluorowców w badanej próbce. Sposób przedstawienia wyników pokazuje tabela 35.

Tabela 35. Wykrywanie azotu, siarki i fluorowców w związkach organicznych

Odczynniki	Czynności	Obserwacje	Wnioski

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenia, powinienś:

- 1) dobrać odpowiedni sprzęt laboratoryjny i środki ochrony osobistej,
- 2) przygotować niezbędne odczynniki,
- 3) zorganizować stanowisko pracy,
- 4) zaplanować czynności, korzystając z tabeli 33,
- 5) wykonać analizę,
- 6) przedstawić wyniki wykonanej analizy w postaci tabeli (tab. 35).

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sprzęt laboratoryjny do analizy jakościowej,
- zestaw odczynników do analizy jakościowej,
- badana próbka,
- stół laboratoryjny z dostępem do wyciągu,
- palnik.

4.7.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:	Tak	Nie
1) przeprowadzić obserwacje pozwalające na wstępną identyfikację substancji organicznej?
2) odróżnić związki organiczne od związków nieorganicznych?
3) wyliczyć pierwiastki mogące wchodzić w skład związków organicznych?
4) przeprowadzić badania na obecność w związku organicznym pierwiastków: węgla, wodoru, tlenu, siarki, azotu i fluorowców?

5. SPRAWDZIAN OSIĄGNIĘĆ

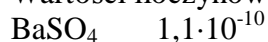
INSTRUKCJA DLA UCZNIĄ

1. Przeczytaj uważnie instrukcję.
2. Podpisz imieniem i nazwiskiem kartę odpowiedzi.
3. Zapoznaj się z zestawem zadań testowych.
4. Test zawiera 20 zadań dotyczących wykonywania analiz jakościowych. Są to zadania wielokrotnego wyboru i tylko jedna odpowiedź jest prawidłowa.
5. Udzielaj odpowiedzi tylko na załączonej karcie odpowiedzi. Prawidłową odpowiedź zaznacz X (w przypadku pomyłki należy błędną odpowiedź zaznaczyć kółkiem, a następnie ponownie zakreślić odpowiedź prawidłową).
6. Pracuj samodzielnie, bo tylko wtedy będziesz miał satysfakcję z wykonanego zadania.
7. Kiedy udzielenie odpowiedzi będzie Ci sprawiało trudność, wtedy odłóż jego rozwiązanie na później i wróć do niego, gdy zostanie Ci wolny czas. Trudności mogą przysporzyć Ci zadania: 1, 4, 5, 8, 12, 15, 16, gdyż są one na poziomie trudniejszym niż pozostałe.
8. Na rozwiązanie testu masz 60 minut.

Powodzenia!!!

ZESTAW ZADAŃ TESTOWYCH

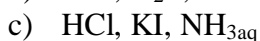
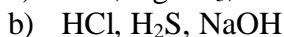
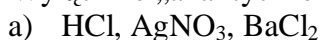
1. Wartości iloczynów rozpuszczalności siarczanów(VI) wybranych pierwiastków wynoszą:



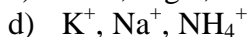
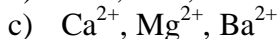
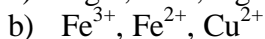
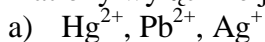
Jeśli w roztworze znajdują się Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , to kolejność strącania się siarczanów po dodaniu H_2SO_4 będzie następująca:



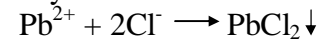
2. Wyłącznie „analityczne odczynniki grupowe” wymieniono w punkcie:



3. Kationy wyłącznie jednej grupy wymieniono w punkcie:



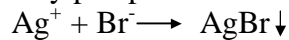
4. Aby zademonstrować reakcję



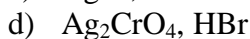
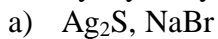
należy zastosować następujące związki:



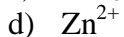
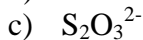
5. Aby przeprowadzić reakcję



należy wykorzystać związki:



6. Niebieskie zabarwienie roztworu soli prostej w wodzie, świadczy o obecności jonu:



7. Większość siarczków kationów II i III grupy analitycznej to osady czarne i ciemnobrunatne. Żółty osad siarczku z odczynnikiem grupowy tworzy kation:
- Cu^{2+}
 - Fe^{3+}
 - Cd^{2+}
 - Bi^{3+}
8. Przeprowadzono następujące reakcje, w celu identyfikacji kationu pierwiastka X
- $$\text{X} + \text{S}^{2-} \longrightarrow \text{XS} \downarrow \text{biały}$$
- $$\text{X} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{X(OH)}_2 \downarrow \text{biały}$$
- $$\text{X} + 2\text{NH}_3\text{aq} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NH}_4^+ + \text{X(OH)}_2 \downarrow \text{biały}$$
- rozpuszczający się w nadmiarze NH_3aq
- Identyfikowanym pierwiastkiem jest:
- Cu
 - Mg
 - Zn
 - Ca
9. Kationy tworzące siarczki w środowisku kwaśnym to:
- $\text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$
 - $\text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$
 - $\text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$
 - $\text{Fe}^{3+}, \text{Ca}^{2+}$
10. W środowisku amoniakalnym siarczki tworzą kationy:
- $\text{Cu}^{2+}, \text{Al}^{3+}$
 - $\text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$
 - $\text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$
 - $\text{Fe}^{3+}, \text{Ca}^{2+}$
11. W III grupie analitycznej kationów, w reakcji z odczynnikiem grupowym, wytrącają się siarczki lub wodorotlenki. Wodorotlenki tworzą :
- $\text{Al}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$
 - $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$
 - $\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$
 - $\text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$
12. Strącanie wodorotlenków w reakcji niektórych kationów III grupy z odczynnikiem grupowym spowodowane jest :
- K_{so} wodorotlenku $<$ K_{so} siarczku
 - K_{so} wodorotlenku $>$ K_{so} siarczku
 - hydrolizą siarczków
 - kompleksowaniem
13. Jony Fe^{3+} w roztworze reagują z roztworem NH_4SCN , dając krwistoczerwone zabarwienie roztworu w skutek powstawania Fe(SCN)_3 i $[\text{Fe(SCN)}_6]^{3-}$.
- Aby przeprowadzić tę reakcję, należy użyć roztworu:
- FeSO_4
 - $\text{Fe(NO}_3)_3$
 - FeCl_2
 - FeSO_3

14. Solą, której wodny roztwór ma odczyn zasadowy, jest:
- NH_4Cl
 - KNO_3
 - FeCl_2
 - Na_2CO_3
15. Reakcji ze stężonym H_2SO_4 z wydzieleniem substancji gazowej ulegają aniony:
- SO_4^{2-} , HPO_4^{2-}
 - PO_4^{3-} , SCN^-
 - NO_3^- , CO_3^{2-}
 - SiO_3^{2-} , SO_4^{2-}
16. Do odczynników badających właściwości utleniająco-redukujące anionów nie należą:
- KI w środowisku kwaśnym
 - KMnO_4
 - I_2 w KI
 - AgNO_3 lub rozcieńczony H_2SO_4
17. Przed systematyczną analizą kationu w soli prostej rozpuszczalnej w wodzie należy zbadać obecność:
- Ag^+ , Pb^{2+} , K^+
 - Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}
 - NH_4^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+}
 - Al^{3+} , Ba^{2+} , Hg^{2+}
18. Wykrycie kationu Ba^{2+} w soli prostej rozpuszczalnej w wodzie, wyklucza obecność anionu :
- Cl^-
 - SO_4^{2-}
 - S^{2-}
 - Br^-
19. Ceglastoczerwone zabarwienie płomienia gazowego świadczyć może o obecności w roztworze:
- Ba^{2+}
 - Cu^{2+}
 - Ca^{2+}
 - K^+
20. Do sporządzania „wyciągu sodowego” stosowany jest:
- NaCl
 - NaOH
 - NaNO_3
 - Na_2CO_3

KARTA ODPOWIEDZI

Imię i nazwisko.....

Wykonywanie analiz jakościowych

Zakreśl poprawną odpowiedź, wpisz brakujące części zadania lub wykonaj rysunek.

Nr zadania	Odpowiedź				Punkty
1.	a	b	c	d	
2.	a	b	c	d	
3.	a	b	c	d	
4.	a	b	c	d	
5.	a	b	c	d	
6.	a	b	c	d	
7.	a	b	c	d	
8.	a	b	c	d	
9.	a	b	c	d	
10.	a	b	c	d	
11.	a	b	c	d	
12.	a	b	c	d	
13.	a	b	c	d	
14.	a	b	c	d	
15.	a	b	c	d	
16.	a	b	c	d	
17.	a	b	c	d	
18.	a	b	c	d	
19.	a	b	c	d	
20.	a	b	c	d	
Razem:					

6. LITERATURA

1. Klepaczko-Filipiak B., Sadlak E.: Badania chemiczne. Analiza jakościowa substancji. WSiP, Warszawa 1998
2. Klepaczko-Filipiak B., Jakubiak Z., Wulkiewicz U.: Badania chemiczne. Technika pracy laboratoryjnej. WSiP, Warszawa 1998
3. Kocjan R.: Chemia analityczna. Tom1. Analiza jakościowa. Analiza ilościowa klasyczna. PZWL, Warszawa 2005
4. Minczewski J., Marczenko Z.: Chemia analityczna. Tom 1. Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa. PWN, Warszawa, 2005
5. Rosołowski S.: Pracownia chemiczna. Analiza jakościowa. WSiP, Warszawa 1993