BARBARA JANKIEWICZ, IWONA LUDOMIRSKA,
ANDRZEJ KORCZYŃSKI

ANALIZA JAKOŚCIOWA

POLITECHNIKA ŁÓDZKA

ŁÓDŹ 1999

82803/s

pp

EX LIBRIS

politechnika łódzka • łódź • biblioteka

POLITECHNIKA ŁÓDZKA

BARBARA JANKIEWICZ, IWONA LUDOMIRSKA,
ANDRZEJ KORCZYŃSKI

ANALIZA JAKOŚCIOWA

Wydanie III

ŁÓDŹ 1999

Recenzent: prof. dr hab. Rajmund Sołoniewicz

BIBLIOTEKA GŁÓWNA POLITECHNIKI w ŁODZI
82803/S
Czyt. Sz. 54/146

KOMITET REDAKCYJNY
WYDAWNICTW POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ

Przewodniczący: prof. dr hab. Michał Tadusiewicz
Redaktor Naukowy Wydziału: prof. dr hab. Andrzej Cygański

Skrypt jest przeznaczony dla studentów I roku studiów
Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej
jako pomoc do ćwiczeń laboratoryjnych z chemicznej analizy jakościowej

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ
93-005 Łódź, ul. Wólczańska 223

ISBN 87198-76-5

Wydanie III. Nakład 500 egz. Ark. druk. 20,0. Papier offset 80 g 70 x 100
Druk ukończono w grudniu 1999 r.
Zamówienie 236/99.
Wykonano w ACGM LODART S.A. 93-005 Łódź, ul. Wólczańska 223
Nr 973

OKI-001/55/2000

SPIS TREŚCI

PRZEDMOWA 9
1. REGULAMIN BHP OBOWIĄZUJĄCY W LABORATORIACH CHEMICZNYCH POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ 11
1.1. Zasady ogólne 11
1.2. Operacje chemiczne 12
1.3. Prace z substancjami trującymi 13
1.4. Prace z substancjami żrącymi 14
1.5. Prace z substancjami łatwopalnymi 14
1.6. Wyciągi z instrukcji do korzystania ze zlewów laboratoryjnych 15
2. WSTĘP 16
2.1. Metody analizy jakościowej 17
2.2. Czułość reakcji analitycznej 18
2.3. Odczynniki analityczne 22
3. RÓWNOWAGI KWASOWO-ZASADOWE 25
3.1. Ogólne cechy kwasów i zasad 25
3.2. Wykładnik stężenia jonów wodorowych pH 28
3.3. Dysocjacja kwasów i zasad 31
3.4. Pomiar pH roztworów 34
3.5. Przesuwanie równowag jonowych. Roztwory buforowe 35
3.6. Hydroliza soli w roztworach 40
3.7. Reakcje słabych kwasów ze słabymi zasadami 43
3.8. Kwasy i zasady stosowane w analizie jakościowej 44
4. REAKCJE STRĄCANIA OSADÓW. ILOCZYN ROZPUSZCZALNOŚCI. 47
4.1. Prawo działania mas. Równowaga w układach reagujących 47
4.2. Rozpuszczanie osadów 57
4.3. Wpływ pH na wytrącanie osadów o charakterze amfoterycznym 64
4.4. Wpływ pH na wytrącanie soli słabych kwasów 67
4.5. Wytrącanie osadów z roztworów homogenicznych 71
4.6. Rodzaje osadów analitycznych i ich zanieczyszczenia 72
5. REKACJE UTLENIANIA I REDUKCJI W CHEMII ANALITYCZNEJ .. 74
5.1. Wiadomości wstępne 74
5.2. Przebieg reakcji redoks. Potencjały w układach redoks 77
5.3. Stan równowagi w reakcjach redoks 82
5.4. Wpływ kwasowości na przebieg reakcji redoks 83

6. ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE W ANALIZIE JAKOŚCIOWEJ 85
6.1. Wiadomości wstępne 85
6.2. Chelaty 88
6.3. Nazewnictwo związków kompleksowych 89
6.4. Reakcje tworzenia związków kompleksowych 92
6.5. Wpływ stężenia jonów wodorowych na równowagę w reakcjach tworzenia kompleksów 95
6.6. Reakcje maskowania metali przez kompleksowanie 97
6.7. Inne zastosowania kompleksów w analizie jakościowej 98
7. WSTĘP DO ANALIZY KATIONÓW 100
7.1. Kationy 100
7.2. Metody analizy kationów 100
7.3. Wpływ pewnych anionów na analizę kationów 101
7.4. Podział kationów 102
7.5. Własności tioacetamidu 103
7.6. Układ rozdziałów dotyczących analizy kationów 104
8. ANALIZA I GRUPY 105
8.1. Ołów 105
8.2. Reakcje jonu Pb^{2+} 106
8.3. Srebro 107
8.4. Reakcje jonu Ag^{+} 108
8.5. Rtęć 109
8.6. Reakcje jonu Hg_2^{2+} 110
9. METODA ANALIZY I GRUPY 112
9.1. Przygotowanie do wytrącenia 112
9.2. Wytrącenie I grupy 112
9.3. Analiza oasdu I grupy 113
9.3.1. Oddzielenie i identyfikacja jonu ołowiu (II) 113
9.3.2. Oddzielenie i identyfikacja jonu rtęci (I) 114
9.3.3. Oddzielenie i identyfikacja jonu srebra 115
9.4. Sposób analizy I grupy 115
10. ANALIZA II GRUPY 119
10.1. Ołów 120
10.2. Rtęć 120
10.3. Rekacje jonu Hg^{2+} 121
10.4. Bizmut 122
10.5. Reakcje jonu Bi^{3+} 122
10.6. Miedź 123
10.7. Reakcje jonu Cu^{2+} 124
10.8. Kadm 125
10.9. Reakcje jonu Cd^{2+} 125
10.10. Arsen 126
10.11. Reakcje jonu As^{3+} (AsO_3^{3-}) 126
10.12. Rekacje jonu As^{5+} (AsO_4^{3-}) 128

10.13. Antymon ... 130
10.14. Reakcje jonu Sb^{3+} ... 131
10.15. Reakcje jonu Sb^{5+} ... 132
10.16. Cyna ... 134
10.17. Reakcje jonu Sn^{2+} ... 134
10.18. Reakcje jonu Sn^{4+} ... 135
11. DYSKUSJA ANALIZY II GRUPY ... 137
11.1. Przygotowanie do wytrącenia: ustawienie kwasowości ... 137
11.2. Wytrącenie siarczków II grupy tioacetamidem ... 138
11.2.1. Podział siarczków II grupy na podgrupy A i B ... 140
11.3 Analiza podgrupy A — podgrupy miedzi ... 141
11.3.1. Oddzielenie i identyfikacja rtęci ... 141
11.3.2. Oddzielenie i identyfikacja ołowiu ... 142
11.3.3. Oddzielenie i identyfikacja bizmutu ... 143
11.3.4. Oddzielenie i identyfikacja miedzi ... 144
11.3.5. Oddzielenie i identyfikacja kadmu ... 144
11.4. Analiza podgrupy B — podgrupy arsenu ... 145
11.4.1. Ponowne wytrącenie siarczków podgrupy B ... 145
11.4.2. Oddzielenie i identyfikacja arsenu ... 147
11.4.3. Oddzielenie i identyfikacja antymonu ... 148
11.4.4. Oddzielenie i identyfikacja cyny ... 148
11.5. Ustalenie składu badanego roztworu ... 149
12. SPOSÓB ANALIZY II GRUPY ... 150
13. ANALIZA III GRUPY ... 157
13.1. Glin ... 158
13.2. Reakcje jonu Al^{3+} ... 159
13.3. Żelazo ... 160
13.4. Reakcje jonu Fe^{2+} ... 161
13.5. Reakcje jonu Fe^{3+} ... 162
13.6. Chrom ... 163
13.7. Reakcje jonu Cr^{3+} ... 163
13.8. Mangan ... 165
13.9. Reakcje jonu Mn^{2+} ... 166
13.10. Cynk ... 167
13.11. Reakcje jonu Zn^{2+} ... 168
13.12. Kobalt ... 169
13.13. Reakcje jonu Co^{2+} ... 169
13.14. Nikiel ... 171
13.15. Reakcje jonu Ni^{2+} ... 171
14. METODY ANALIZY MIESZANINY KATIONÓW III GRUPY ... 173
15. DYSKUSJA ANALIZY III GRUPY ... 176
15.1. Przygotowanie do wytrącenia ... 176
15.2. Wytrącenie III grupy ... 177
15.3. Oddzielenie siarczków niklu i kobaltu ... 178

16. ANALIZA CZĘŚCI A ... 179
16.1. Oddzielenie i identyfikacja kobaltu ... 179
16.2. Wytrącenie niklu ... 181
17. ANALIZA CZĘŚCI B ... 182
17.1. Oddzielenie i identyfikacja żelaza i manganu ... 182
17.2. Oddzielenie i identyfikacja chromu ... 184
17.3. Oddzielenie i identyfikacja glinu ... 185
17.4. Identyfikacja cynku ... 185
18. OKREŚLENIE SKŁADU BADANEGO ROZTWORU ... 187
18.1. Test na obecność jonów chromianowych(VI) i manganianowych(VII) (nadmanganianowych) ... 187
19. SPOSÓB ANALIZY III GRUPY ... 189
20. ANALIZA IV GRUPY ... 194
20.1. Pierwiastki i jony IV grupy ... 194
20.2. Identyfikacja pierwiastków za pomocą testu płomieniowego ... 195
20.3. Reakcje jonu Ba^{2+} ... 197
20.4. Rekacje jonu Sr^{2+} ... 198
20.5. Reakcje jonu Ca^{2+} ... 199
21. METODA ANALIZY IV GRUPY ... 201
21.1. Przygotowanie do wytrącenia IV grupy ... 201
21.2. Wytrącenie IV grupy ... 202
21.3. Oddzielenie i identyfikacja baru ... 203
21.4. Oddzielenie i identyfikacja strontu ... 203
21.5. Oddzielenie i identyfikacja wapnia ... 204
22. ANALIZA IV GRUPY – SPOSÓB WYKONANIA ... 205
23. ANALIZA KATIONÓW V GRUPY ... 209
23.1. Pierwiastki i jony V grupy ... 209
23.2. Reakcje jonu Mg^{2+} ... 210
23.3. Reakcje jonu NH_4^+ ... 211
23.4. Reakcje jonu K^+ ... 212
23.5. Reakcje jonu Na^+ ... 213
24. ANALIZA V GRUPY ... 214
24.1 Test na obecność jonu sodu ... 214
24.2. Test na obecność jonu amonu ... 214
24.3. Test na obecność jonu potasu ... 216
24.4. Test na obecność jonu magnezu ... 217
25. SPOSÓB ANALIZY V GRUPY ... 218
26. OGÓLNA ANALIZA MIESZANINY KATIONÓW GRUP I-V ... 221
26.1. Obserwacje wstępne ... 221
26.2. Próby wstępne ... 223
26.3. Zaplanowanie analizy ... 223
26.4. Przygotowanie mieszaniny do analizy ... 224
26.5. Wytrącenie i analiza osadu I grupy ... 224
26.6. Wytrącenie i analiza osadu II grupy ... 225
26.7. Wytrącenie i analiza III grupy ... 226

26.8. Wytrącenie i analiza IV grupy ... 227
26.9. Analiza V grupy ... 227
26.10. Określenie składu badanego roztworu ... 227
27. ANALIZA MIESZANINY KATIONÓW I-V GRUPY – SPOSÓB WYKONANIA ... 228
28. WSTĘP DO ANALIZY ANIONÓW ... 232
28.1. Aniony ... 232
28.2. Klasyfikacja anionów ... 233
28.3. Wpływ kationów na wykonanie analizy anionów ... 234
28.4. Otrzymywanie wyciągu sodowego ... 235
29. METODY ANALIZY ANIONÓW ... 238
29.1. Obserwacje wstępne ... 238
29.2. Obserwacje ogólne ... 238
29.3. Reakcje z odczynnikami grupowymi ... 239
29.4. Reakcje na obecność jonów o własnościach redukujących ... 242
29.4.1. Reakcje z $KMnO_4$ ... 242
29.4.2. Reakcje z jodem ... 244
29.5. Reakcje na obecność jonów o własnościach utleniających ... 245
29.6. Reakcje na obecność anionów lotnych ... 246
29.6.1. Reakcje z rozcieńczonym H_2SO_4 lub HCl ... 246
29.6.2. Reakcje ze stężonym H_2SO_4 ... 248
30. REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE ANIONÓW ... 251
30.1. I grupa anionów ... 251
30.1.1. Jon siarczanowy(VI) SO_4^{2-} ... 251
30.1.2. Reakcje jonu SO_4^{2-} ... 252
30.1.3. Jon siarczanowy(IV) (siarczynowy) SO_3^{2-} ... 253
30.1.4. Reakcje jonu SO_3^{2-} ... 253
30.1.5. Jon tiosiarczanowy $S_2O_3^{2-}$ ... 254
30.1.6. Reakcje jonu $S_2O_3^{2-}$ ... 255
30.1.7. Jon węglanowy CO_3^{2-} ... 256
30.1.8. Reakcje jonu CO_3^{2-} ... 257
30.1.9. Jon fosforanowy PO_4^{3-} ... 258
30.1.10. Reakcje jonu PO_4^{3-} ... 258
30.1.11. Jon krzemianowy SiO_3^{2-} ... 261
30.1.12. Reakcje jonu SiO_3^{2-} ... 261
30.1.13. Jon boranowy BO_2^- i $B_4O_7^{2-}$ ... 262
30.1.14. Reakcje jonu BO_2^- i $B_4O_7^{2-}$ ... 262
30.1.15. Jon fluorkowy F^- ... 264
30.1.16. Reakcje jonu F^- ... 264
30.1.17. Jon szczawianowy $C_2O_4^{2-}$ ... 266
30.1.18. Reakcje jonu $C_2O_4^{2-}$ ... 267
30.2. II grupa anionów ... 267
30.2.1. Jon chlorkowy Cl^- ... 267
30.2.2. Reakcje jonu Cl^- ... 267
30.2.3. Jon bromkowy Br^- ... 271
30.2.4. Reakcje jonu Br^- ... 271

30.2.5. Jon jodkowy I^- ... 272
30.2.6. Reakcje jonu I^- ... 272
30.2.7. Jon tiocyjanianowy (rodankowy) SCN^- ... 274
30.2.8. Reakcje jonu SCN^- ... 274
30.2.9. Jon siarczkowy S^{2-} ... 275
30.2.10. Reakcje jonu S^{2-} ... 276
30.2.11. Jon heksacyjanożelazianu(II) (żelazocyjanku) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ... 278
30.2.12. Reakcje jonu $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ... 279
30.2.13. Jon heksacyjanożelazianu(III) (żelazicyjanku) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ... 280
30.2.14. Reakcje jonu $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ... 280
30.3. III grupa anionów ... 281
30.3.1. Jon azotanowy(V) NO_3^- ... 281
30.3.2. Reakcje jonu NO_3^- ... 282
30.3.3. Jon azotanowy(III) (azotynowy) NO_2^- ... 284
30.3.4. Reakcje jonu NO_2^- ... 284
30.3.5. Jon chloranowy(V) ClO_3^- ... 286
30.3.6. Reakcje jonu ClO_3^- ... 286
30.3.7. Jon octanowy CH_3COO^- ... 287
30.3.8. Reakcje jonu CH_3COO^- ... 287
31. TOK ANALIZY MIESZANINY ANIONÓW GRUP I-III ... 289
31.1. Próby wstępne ... 289
31.2. Wykrywanie poszczególnych anionów ... 291
32. ANALIZA SUBSTANCJI STAŁEJ ... 299
32.1. Skład badanej próbki ... 299
32.2. Metoda analizy ... 299
32.3. Obserwacje wstępne ... 299
32.4. Testy dotyczące rozpuszczalności ... 300
32.5. Woda jako rozpuszczalnik ... 301
32.6. Kwas solny jako rozpuszczalnik ... 302
32.7. Kwas azotowy jako rozpuszczalnik ... 303
32.8. Woda królewska jako rozpuszczalnik ... 303
32.9. Wybór rozpuszczalnika i przygotowanie roztworu do analizy ... 303
32.10. Analiza roztworu ... 304
32.11. Substancje nierozpuszczalne w kwasach ... 306
32.12. Identyfikacja węgla i siarki ... 306
32.13. Testy na obecność związków ołowiu i srebra ... 306
32.14. Identyfikacja siarczanu(VI) ołowiu(II) ... 307
32.15. Identyfikacja związków srebra ... 307
32.16. Identyfikacja siarczanu(VI) baru ... 307
32.17. Identyfikacja tlenków, wodorotlenków i wolnych metali ... 308
32.18. Ustalenie składu badanej substancji ... 308
33. ANALIZA MIESZANINY SUBSTANCJI STAŁYCH ... 310
33.1. Metoda analizy ... 310
34. IDENTYFIKACJA SUBSTANCJI STAŁEJ – SPOSÓB WYKONANIA ... 312
35. ANALIZA STAŁEJ MIESZANINY – SPOSÓB WYKONANIA ... 316

PRZEDMOWA

Skrypt ten jest przeznaczony dla studentów I roku Wydziału Chemicznego studiów dziennych i zaocznych oraz dla studentów innych Wydziałów o profilu chemicznych.

Studenci rozpoczynający prace w laboratoriach analitycznych posiadają wyniesiony ze szkoły tylko niewielki zasób doświadczeń w pracy manualnej przy wykonywaniu doświadczeń chemicznych, przeto celem skryptu jest:

a) dostarczenie przedstawionych wiadomości z zakresu chemii nieorganicznej, niezbędnych dla wykonywania analiz;

b) powiązanie materiału doświadczalnego z treścią wykładu z chemii ogólnej;

c) ugruntowanie wiadomości dotyczących podstawowych praw chemicznych;

d) zapoznanie z własnościami chemicznymi powszechnie stosowanych kwasów, zasad, soli, metali i ich tlenków;

e) nauczanie metodyki chemii analitycznej jakościowej.

Szczegółowy nacisk położono na prawidłowy zapis reakcji chemicznych, na wyrobienie umiejętności zapisywania i logicznego wyjaśniania przebiegu rekacji analitycznych oraz na stosowanie poprawnego słownictwa związków chemicznych. W części ogólnej podano regulamin pracowni wraz z zasadami bezpieczeństwa i higieny pracy oraz przepisy porządkowe.

Skrypt zawiera schematy analityczne oraz tabele ułatwiające wykonanie analiz mieszanin i związków chemicznych. Każdy z rozdziałów zakończony jest zestawem pytań i problemów mających na celu ułatwienie studentom samokontroli w uzyskiwanych postę-

pach oraz przygotowaniu do kolokwiów obojętych programem ćwiczeń. Skrypt obejmuje część teoretyczną, analizę kationów, analizę anionów oraz wskazówki do analizy substancji złożonych (mieszanin związków).

Program skryptu może być przyswojony w ciągu dwu semestrów.

1. REGULAMIN BHP OBOWIĄZUJĄCY W LABORATORIACH CHEMICZNYCH POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ

W każdym laboratorium chemicznym, w którym pracownik styka się z substancjami szkodliwymi dla zdrowia obowiązuje stosowanie zasad bezpieczeństwa i higieny pracy. Obowiązkiem każdego studenta przebywającego w laboratorium jest znajomość i przestrzeganie przepisów BHP zawartych w niniejszym regulaminie.

1.1. Zasady ogólne

1. Laboratorium i stanowisko pracy (stoły, szafki, wyciągi) należy utrzymywać w należytym porządku i czystości.
2. W laboratorium obowiązuje noszenie czystej odzieży ochronnej (fartuchy), posiadanie czystej ściereczki oraz zapałek.
3. W pracy z substancjami żrącymi, trującymi (kwasy, zasady, sód itp.) podczas wykonywania ćwiczeń z gazami pod zwiększonym lub zmniejszonym ciśnieniem (butle z gazami stężonymi, aparatura próżniowa) należy bezwzględnie stosować sprzęt ochronny (okulary, rękawice, maski ochronne itp.).
4. Nie wolno kłaść artykułów żywnościowych na stole laboratoryjnym. Nie wolno jeść oraz palić tytoniu w sali laboratoryjnej.
5. Ze względu na bezpieczeństwo osób pracujących w laboratorium należy zabezpieczyć wolny dostęp do okien. Nie wolno umieszczać na parapetach okiennych teczek, książek, części garderoby itp.
6. Nie wolno pod żadnym pozorem zabierać z pracowni substancji chemicznych.

7. O każdym wypadku podczas pracy należy niezwłocznie powiadomić kierownika pracowni lub prowadzącego ćwiczenia.

8. Wstęp do pracowni mają tylko studenci odbywający programowe ćwiczenia.

9. Każdy student ma wyznaczone miejsce pracy, którego samowolnie nie może zmieniać. Miejsce to powinno być utrzymane w czystości, zarówno w czasie trwania ćwiczeń jak i po ich zakończeniu.

10. Na sali obowiązuje spokój. Porozumiewanie się i to w sposób nie przeszkadzający w pracy dozwolone jest tylko w sprawach dotyczących samego ćwiczenia. Godziny zajęć laboratoryjnyh należy poświęcić intensywnej pracy.

11. W czasie pracy studenci winni stosować w najszerszym zakresie zasadę oszczędzania odczynników, wody i gazu.

1.2. Operacje chemiczne

1. Wszelkiego rodzaju operacje chemiczne należy wykonywać z zachowaniem największej ostrożności w celu zmniejszenia możliwości uszkodzenia oczu, skóry przez substancje palne, żrące, trujące itd.

2. Z zainstalowanych na sali wirówek laboratoryjnych należy korzystać zgodnie z następującymi zasadami:

a) wirówka musi posiadać osłonę zabezpieczającą,
b) kuwety winny być równomiernie obciążone,
c) objętość płynu w probówkach nie powinna przekraczać 1/2 wysokości probówki,
d) do wirowania należy stosować wyłącznie probówki stożkowej,
e) przed włączeniem sprawdzić stan wtyczki i przewodu zasilającego (nie mogą być uszkodzone!).

3. Nie wolno pozostawiać bez opieki palników gazowych i urządzeń grzejnych. W czasie pracy wszystkie urządzenia grzejne winny być umieszczone na grubych arkuszach z tworzywa trudnopalnego lub na płytkach ceramicznych. Po zakończeniu pracy kurki gazowe należy starannie zakręcić, a urządzenie elektryczne wyłączyć.

4. Palniki gazowe należy zapalać przy zamkniętym dopływie powietrza (zabezpieczyć przed „przeskokiem" powietrza). „Przeskakiwanie"

można zauważyć po wyglądzie płomienia (płomień staje się wyższy, wąski i posiada barwę zieloną) oraz po charakterystycznym gwiżdżącym odgłosie. Palnik, w którym płomień „przeskoczył" należy natychmiast zgasić i nie dotykać rozgrzanego palnika. Palnik zapala się ponownie po ostygnięciu przy zamkniętym dopływie powietrza.

5. Wszelkie nagrzane przedmioty (tygle, siatki azbestowe, trójkąty) należy przenosić za pomocą szczypiec metalowych.

6. Podczas ogrzewania roztworów w probówkach należy probówkę stale lekko potrząsać celem równomiernego jej ogrzania a otwór jej skierować w stronę „neutralną" tzn. w miejsce gdzie nie ma innej osoby. Przy ogrzewaniu posługiwać się drewnianymi uchwytami.

1.3. Prace z substancjami trującymi

Do najczęściej spotykanych w laboratoriach substancji trujących można zaliczyć: cyjanki i cyjanowodór, chlor, siarkowodór, brom, tlenki azotu, dwu- i trójtlenek siarki, tlenek węgla, gaz świetlny, amoniak, związki arsenu, rtęci i innych metali ciężkich. Przy pracy z tego typu substancjami chemicznymi należy zachowywać następujące środki ostrożności:

a) substancje trujące i substancje wydzielające trujące pary winny być przechowywane w szczelnie zamkniętych naczyniach wyraźnie oznakowanych; oznakowanie winno zawierać 4 informacje: nazwę substancji, wzór chemiczny, napis „trucizna" oraz znak trupiej czaszki,

b) prace z substancjami trującymi należy wykonywać w specjalnej aparaturze pod włączonym wyciągiem; wylot gazów z aparatury winien być zamknięty płuczką neutralizującą toksyczny związek,

c) ze względu na trujące działanie tlenku węgla zawartego w gazie świetlnym studenci powinni zwracać wyjątkową uwagę na szczelne zamknięcie nieużywanych kurków gazowych, szczelność węży przy palnikach itp.,

d) wszelkie operacje z siarkowodorem powinny być wykonywane w pokoju siarkowodorowym pod wyciągiem przy możliwie jak najbardziej opuszczonych drzwiach szaf wyciągowych w szczelnych naczyniach; siarkowodór jest gazem palnym. Nie wolno dlatego wprowadzać ognia pod wyciąg z siarkowodorem.

1.4. Prace z substancjami żrącymi

Najczęściej spotykanymi substancjami żrącymi są stężone kwasy i wodorotlenki. W pracy z tymi substancjami należy przestrzegać następujących środków ostrożności:

a) wszelkie operacje ze stężonymi kwasami lub zasadami należy wykonywać bardzo ostrożnie, w okularach ochronnych,

b) zabrania się nabierania stężonych kwasów i ługów do pipet ustami – należy stosować pompki wodne lub inne do bezpiecznego zasysania,

c) w przypadku rozlania na podłogę lub stół laboratoryjny większej ilości kwasu lub ługu posypać miejsca zalane piaskiem, następnie piasek usunąć, zneutralizować kws lub ług, a następnie miejsca zalane zmyć wodą; stosować rękawice ochronne,

d) w wypadku wylania kwasu na skórę miejsce zetknięcia należy spłukać bezzwłocznie silnym strumieniem wody, a następnie przemyć 5% roztworem wodorowęglanu sodu lub rozcieńczonym amoniakiem,

e) w przypadku wylania na skórę zasad należy miejsce zetknięcia spłukać silnym strumieniem wody, a następnie przemyć 5% roztworem kwasu octowego lub borowego,

f) szczególnie niebezpieczne są oparzenia oczu; należy przemyć je bezzwłocznie możliwie dokładnie wodą, a następnie zależnie od substancji powodującej oparzenie 1% wodorowęglanem sodu lub 1% kwasem borowym, a później ponownie wodą; czas przemywania – minimum 15 minut; wypadek zgłosić prowadzącemu ćwiczenia!

1.5. Prace z substancjami łatwopalnymi

Niebezpieczeństwo pożaru zachodzi najczęściej przy pracach z gazami palnymi i łatwopalnymi substancjami organicznymi, do których można zaliczyć większość rozpuszczalników organicznych. Przy pracach z substancjami łatwopalnymi należy przestrzegać następujący środków ostrożności:

a) podręcznie stosowane substancje łatwopalne jak ster, dwusiarczek węgla, benzyna, benzen itp. winny być przechowywane w małych ilościach w szczelnie zamykanych butelkach o pojemności maks. 1 l,

b) ogrzewanie i destylacja substancji łatwopalnych mogą być wykonywane wyłącznie na łaźniach wodnych lub olejowych o krytym ogrzewaniu elektrycznym; należy stosować okulary ochronne,

c) nie wolno stosować otwartego ognia w pomieszczeniach, w których wykonuje się prace z substancjami łatwopalnymi.

1.6. Wyciąg z instrukcji do korzystania ze zlewów laboratoryjnych

Stosowanie instrukcji ma na celu ochronę instalacji kanalizacyjnej przed szkodliwym działaniem chemikaliów oraz ograniczenie ilości substancji szkodliwych odprowadzanych do miejskiej sieci kanalizacyjnej.

1. Niewielkie ilości kwasów (do 5 ml kwasu w przeliczeniu na kwas 100%) można wylewać do zlewu, spłukując silnym strumieniem wody. Większe ilości kwasu zneutralizować po rozcieńczeniu, w naczyniu kamionkowym (szklanym) za pomocą wapna, kredy lub dolomitu.

2. Sole Ag i Hg mogą być wylewane do zlewu w ilościach nie przekraczających 0,5 g w przeliczeniu na kation metalu. W przypadku większych ilości wytrącić je i po zdekantowaniu wylać do zlewu klarowny roztwór.

3. Sole innych metali ciężkich mogą być wylewane do zlewu w ilościach do 1 g w przeliczeniu na dany kation.

4. Osady z roztworów wodnych usunąć do pojemników z pokrywami.

5. Siarczki w ilościach większych od 2 g w przeliczeniu na siarkę przed wylaniem do zlewu utlenić, zadając wodę utlenioną, podchlorynem lub $KMnO_4$.

6. Zabrania się wylewania do zlewu trucizn bez ich uprzedniego unieszkodliwienia.

2. WSTĘP

Chemia analityczna jest nauką o sposobach określania składu substancji. Pod względem metod dzieli się na: analizę jakościową, która podaje sposoby wykrywania pierwiastków z jakich składa się substancja oraz analizę ilościową dotyczącą sposobów oznaczania ilości pierwiastków wchodzących w skład mieszanin lub związków chemicznych.

W celach dydaktycznych rozdziela się chemię analityczną na dwie odrębne powyżej wymienione grupy – jednakże w praktyce metody wykrywania są zwykle opracowywane również jako metody oznaczania ilościowego i są ze sobą powiązane.

Chemia analityczna jest sztuką bardzo starą – wzmianki o badaniu analitycznym stopów złota znajdują się już w Starym Testamencie, a w II wieku p.n.e. umiano określić zawartość srebra w stopie ze złotem. Podstawy współczesnej chemii analitycznej związane są z pracami wielkich twórców chemii – R. Boyle'a, A.L. Lavoisiera i J.J. Berzeliusa, którzy działali w XVII i XVIII wieku. Zręby analizy ilościowej w ujęciu współczesnym stworzył R. Fresenius, który w XIX wieku opracował do dziś stosowany schemat rozdzielania kationów.

W Polsce w pierwszej połowie tego stulecia rozwijali chemię analityczną m.in. T. Miłobędzki i M. Struszyński.

Obecnie badania analityczne prowadzone są w wielu ośrodkach krajowych – a w Politechnice Łódzkiej zagadnieniami i analizy chemicznej zajmuje się zespół kierowany przez prof. dr hab. Andrzeja Cygańskiego.

2.1. Metody analizy jakościowej

Zasadniczo analizę jakościową przeprowadza się na drodze mokrej, tzn. po rozpuszczeniu substancji stałej do jej roztworu dodaje się odczynnika analitycznego gazowego, ciekłego lub stałego, przeprowadzając wykrywany jon w nowe połączenie o określonych własnościach tak charakterystycznych, że dają się zarejestrować jako wyraźny sygnał analityczny. Sygnałami analityczynymi mogą być:

a) strącanie się osadu białego lub zabarwionego,

b) tworzenie się koloidu lub adsorpcja barwnika przez koloid,

c) zmiana barwy roztworu lub osadu,

d) wydzielanie się gazu w specyficzny sposób lub o wyraźnym zapachu lub barwie,

e) zmiany barwy osadu pod wpływem ogrzewania do wysokiej temperatury w fazie stałej,

f) zmiana pH po rozpuszczeniu w wodzie destylowanej.

W niektórych przypadkach stosuje się badanie na drodze suchej poprzez:

a) wytwarzanie pereł boraksowych lub fosforanowych i określenie ich barwy,

b) barwienie płomienia palnika gazowego przez substancje lotne,

c) redukcję substancji na węglu i badanie ziarna metaliczengo,

d) rozkład pirolityczny (poprzez ogrzewanie w probówce ze szkła trudno-topliwego) i badanie produktów rozkładu.

W analizie jakościowej można wyróżnić dwa etapy postępowania: oddzielanie i rozdzielanie jonów na grupy o zbliżonych własnościach a następnie identyfikacja składników w grupach. Rozdzielanie może być prowadzone poprzez strącanie osadów, ekstrakcję, destylację i wymianę jonową. Reakcje analityczne można przeprowadzać sposobem probówkowym, kroplowym na płytkach porcelanowych lub na bibule oraz mikrokrystalicznym, tj. na szkiełku przedmiotowym i następną obserwację pod mikroskopem.

Podział metod ilustruje poniższe zestawienie:

BIBLIOTEKA GŁÓWNA PŁ

82803/s

Nazwa metody	Masa substancji do analizy [g]	Objętość roztworu do analizy [ml]	Narzędzia analityczne
Makroanaliza (gramowa)	0,5 – 10	10-100	Probówki 5-10 ml
Półmikroanaliza (centygramowa)	0,05-0,5	1	Płytki porcelanowe, mikroprobówki, bibuła
Mikroanaliza (miligramowa)	0,001-0,005	0,1	Szkiełko przedmiotowe i mikroskop

2.2. Czułość reakcji analitycznych

Znaczenie danego odczynnika dla chemii analitycznej jest określone m.in. przez czułość i wybiórczość reakcji, jaką daje on z wykrywanym jonem. Istnieje kilka zasadniczych wielkości, które służą do charakterystyki czułości reakcji.

Wykrywalne minimum jest to najmniejsza ilość substancji, która może dać wynik dodatni podczas działania danym odczynnikiem w stosowanej metodzie analitycznej. Tak np. wykrywalne minimum jonu K^+ podczas strącania go w postaci chloroplatynianu $K_2[PtCl_6]$ wynosi 0,1 μg w kropli roztworu o objętości 1 mm^3 (10^{-3} ml) (1 $\mu g = 10^{-6}$ g).

Stężenie graniczne jest to najmniejsze stężenie substancji w roztworze, wobec którego w znanej objętości roztworu reakcja daje jeszcze wynik dodatni. Tak np. stężenie graniczne podczas wykrywania jonu K^+ w postaci $K_2[PtCl_6]$ w kropli o objętości 1 mm^3 wynosi, jak można wyliczyć z zawartych wyżej danych, 1:10 000. Odpowiada to 1 g jonu K^+ w 10 000 ml wody.

Rozcieńczenie graniczne jest to odwrotność stężenia granicznego. Wskazuje ono liczbę ml roztworu, zawierającego 1 g wykrywanej sustancji, która daje jeszcze pozytywną reakcję ze stosowanym odczynnikiem. Na przykład w podanym wyżej przypadku rozcieńczenie

graniczne wynosi 10 000. Warto zauważyć, że rozcieńczenie graniczne rośnie wraz z czułością reakcji. Reakcja analityczna jest tym czulsza im minimum wykrywalne jest mniejsze oraz im mniejsze jest stężenie graniczne substancji wykrywalnej.

Czułość reakcji jakościowej możemy w prosty sposób wyznaczyć sporządzając serię roztworów badanej substancji — np. w dziesięciu probówkach. Do pierwszej wlewamy roztwór zawierający 50 mg badanej substancji w 100 ml wody, połowę tego roztworu przenosi się do drugiej probówki i dopełnia wodą do 100 ml, potem znowu pobiera się połowę objętości z drugiej probówki i przenosi do trzeciej. Do każdej następnej wlewa się roztwór dwukrotnie rozcieńczony w porównaniu z roztworem znajdującym się w probówce poprzedniej. Stężenie substancji w pierwszej probówce wynosi więc 0,025% (przyjmijmy gęstość rozcieńczonego roztworu za równą gęstości wody), a w ostatniej 0,00005%. Następnie do każdej probówki dodaje się odpowiedni odczynnik i obserwuje przebieg reakcji. Ostatni w serii roztwór, w którym zaobserwujemy sygnał analityczny wyznaczy minimum wykrywalne; stężenie graniczne a tym samym czułość reakcji.

Znaleziona doświadczalnie czułość reakcji zachowuje swą wartość tylko podczas przestrzegania wszystkich warunków wykonywania reakcji, do których należą:

- grubość warstwy roztworu, wobec której obserwuje się pojawienie osadu lub zabarwienie w danym roztworze,
- stężenie stosowanego odczynnika,
- kolejność zmieszania roztworów,
- temperatura roztworów,
- czas obserwacji od momentu zmieszania roztworów do momentu obserwacji,
- warunki oświetlenia,
- tło, na którym prowadzi się obserwację,
- czystość naczyń.

Szczególne znaczenie ma zmiana czułości różnych reakcji w obecności obcych jonów. W związku z tym wprowadzono pojęcie stosunku

granicznego, które określa stosunek ilości danej substancji, jaką można wykryć w obecności substancji obcej, do ilości tej substancji. Stosunek graniczny charakteryzuje czułość reakcji w obecności innych jonów, a więc specyficzność danej reakcji.

Dane liczbowe, dotyczące czułości niektórych reakcji analitycznych zestawiono w tabeli 1.

Do wykrywania danego jonu można stosować różne reakcje analityczne, różniące się zazwyczaj czułością. I tak np. do wykrywania jonów miedziowych można zastosować różne metody: 1) obserwację zabarwienia niebieskiego samego roztworu wodnego soli Cu^{2+}; 2) reakcję Cu^{2+} z HCl – powstaje zielonożółty kompleks chlorkowy miedzi; 3) reakcję jonów Cu^{2+} z amoniakiem w wyniku której powstaje granatowo-niebieski kompleks aminomiedziowy; 4) reakcję Cu^{2+} z żelazocyjankami, które dają brunatną zawiesinę trudnorozpuszczalnego żelazocyjanku miedziowego. Graniczne stężenia dla tych czterech sposobów wynoszą:

1:2 000, 1:50 000, 1:250 000, 1:2 500 000

Ocena czułości reakcji zależy także od sprawności oka analityka oraz jego wrażliwości indywidualnej na barwy i różnice odcieni.

Sprawność analityczną można doskonalić, wykonując szereg prób i porównując barwy w różnych warunkach oświetlania. Dlatego wykonanie prób ślepych – wstępnych przed rozpoczęciem analizy otrzymanego roztworu decyduje o powodzeniu i ma istotne znaczenie dla pamięciowego opanowania materiału.

Istotnym czynnikiem dla uzyskania wysokiej czułości jest właściwe natężenie oświetlenia płaszczyzny roboczej. Powinno ono wynosić około 1000 luksów. Do poprawy kontrastu zaleca się obserwację roztworów w świetle padającym z boku lub z góry na tle białej kartki papieru lub w przypadku białych osadów na tle czarnym (czarny papier, tkanina, zw, stół laboratoryjny).

Tabela 1

Czułość reakcji analitycznych
(reakcje wykonano w objętości roztworu 1 ml)

Wykrywany jon	Stosowany odczynnik	Czułość reakcji	
		wykrywalne minimum mg	stężenie graniczne
K^+	$Na_3[Co(NO_2)_6]$	0,5	1: 2 000
Na^+	$K[Sb(OH)_6]$	1,0	1: 1 000
Mg^{2+}	$Na_2HPO_4 + NH_4OH + NH_4Cl$	0,01	1: 100 000
Ba^{2+}	$K_2Cr_2O_7$	0,05	1: 20 000
Sr^{2+}	$CaSO_4$	0,5	1: 2 000
Ce^{2+}	$(NH_4)_2C_2O_4$	0,01	1: 100 000
Al^{3+}	NH_4OH	1,0	1: 1 000
Cr^{3+}	$H_2O_2 + NaOH$	0,05	1: 20 000
Fe^{3+}	NH_4SCN	0,05	1: 20 000
Fe^{3+}	$K_4[Fe(CN)_6]$	0,05	1: 20 000
Fe^{2+}	$K_3[Fe(CN)_6]$	0,25	1: 4 000
Mn^{2+}	$(NH_4)_2S_2O_8$	0,05	1: 20 000
Zn^{2+}	H_2S	0,1	1: 10 000
Co^{2+}	NH_4SCN	0,05	1: 20 000
Ni^{2+}	dwumetyloglioksym	0,01	1: 100 000
Ag^+	HCl	0,25	1: 4 000
Ag^+	KJ	0,25	1: 4 000
Pb^{2+}	$K_2Cr_2O_7$	0,1	1: 10 000
Pb^{2+}	KJ	0,1	1: 10 000
Pb^{2+}	H_2S	0,2	1: 5 000
Cu^{2+}	NH_4OH	0,25	1: 250 000
Cu^{2+}	$K_4[Fe(CN)_6]$	0,25	1: 2 500 000
Cd^{2+}	H_2S	0,1	1: 10 000
As^V	H_2S	0,1	1: 10 000
SO_4^{2-}	$BaCl_2$	0,05	1: 20 000
$S_2O_3^{2-}$	HCl	0,25	1: 4 000

Tabela 1(c.d.)

Wykrywany jon	Stosowany odczynnik	Czułość reakcji	
		wykrywalne minimum mg	stężenie graniczne
CO_3^{2-}	$BaCl_2$	0,1	1: 10 000
PO_4^{3-}	$BaCl_2$	0,35	1: 4 000
PO_4^{3-}	$AgNO_3$	0,01	1: 100 000
PO_4^{3-}	molibdennian amonowy + HNO_3	0,04	1: 25 000
$B_4O_7^{2-}$	tworzenie się estru	1,5	1: 666
CrO_4^{2-}	$AgNO_3$	0,005	1: 200 000
CrO_4^{2-}	$BaCl_2$ + bufor octanowy	0,01	1: 100 000
CrO_4^{2-}	H_2O_2 + H_2SO_4 + alkohol amylowy	0,1	1: 10 000
SiO_3^{2-}	$BaCl_2$	1,0	1: 1 000
$C_2O_4^{2-}$	$BaCl_2$	1,0	1: 1 000
F^-	$BaCl_2$	1,0	1: 1 000
Cl^-	$AgNO_3$	0,004	1: 250 000
Br^-	$AgNO_3$	0,005	1: 200 000
J^-	$AgNO_3$	0,0025	1: 400 000
S^{2-}	$Cd(NO_3)_2$	0,01	1: 66 666
SCN^-	$FeCl_3$ + HCl	0,01	1: 100 000
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$FeCl_3$ + HCl	0,05	1: 20 000
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$	0,005	1: 200 000
NO_3^-	$FeSO_4$ + H_2SO_4	0,5	1: 4 000
NO_3^-	dwumetyloamina w H_2SO_4	0,025	1: 40 000
NO_2^-	KJ + H_2SO_4	0,0013	1: 800 000
NO_2^-	α-naftyloamina + kwas sulfanilowy	0,0007	1: 1 540 000
CH_3COO^-	H_2SO_4(ogrzew.)	3,0	1: 400

2.3. Odczynniki analityczne

Właściwy odczynnik analityczny powinien mieć następujące cechy: a) wysoką czułość, b) specyficzność, c) trwałość w postaci czystej jak i w roztworze, podczas przechowywania w dłuższym czasie. Czułości reakcji poświęcono punkt 2.2.

Specyficzność odczynnika oznacza natomiast, że reaguje on w sposób określony wyłącznie z jednym rodzajem substancji (np. jod zabarwia kleik skrobiowy na niebiesko a nie reaguje tak np. z wodorotlenkiem glinu). Jednoznaczność sygnału analitycznego występuje dość rzadko, gdyż odczynniki reagują podobnie zazwyczaj z określoną grupą substancji – mówi się wówczas o selektywności (wybiórczości) odnośnie grupy jonów. Znamy stosunkowo niewiele odczynników wysoce specyficznych i z tego powodu nie da się wykonać poprawnie analizy mieszaniny jonów przez wykrywanie poszczególnych indywiduów w odrębnych reakcjach wykonywanych na roztworze badanym bez jego obróbki wstępnej. Wyodrębnienie na drodze oddzielnych reakcji poszczególnych grup jonów o zbliżonych własnościach nazywamy analizę systematyczną. Do wykrycia jonów zawartych w określonej grupie stosowane są w dalszym etapie pracy odczynniki charakterystyczne, łącznie z usuwaniem lub maskowaniem jonów przeszkadzających. Pod względem czystości wyróżniamy następujące klasy odczynników:

a) chemikalia techniczne, które są produktami nieoczyszczonymi i stosowane są w analityce wyjątkowo, zawsze po wykonaniu ślepej próby na oznaczany składnik;

b) odczynniki czyste oznaczane skrótem „cz.", w terminologii angielskiej "pure", niemieckiej „rein", rosyjskiej „czistyj", są to substancje lepiej oczyszczone niż techniczne. Mogą być one ze względów ekonomicznych stosowane do prac analitycznych, z zaleceniem sprawdzenia metodą ślepej próby na zawartość oznaczanych jonów;

c) wyższy stopień czytości mają odczynniki oznaczane „chem.cz.", w terminologii angielskiej „chemically pure", niemieckiej „chemisch rein", rosyjskiej „chimiczeski czistyj";

d) jeszcze wyższy stopień czystości mają odczynniki czyste do analizy, oznaczone skrótem „cz.d.a.", w terminologii amerykańskiej „A.C.S.", niemieckiej „zur Analyse", rosyjskiej „czistyj dla analiza". Na opakowaniu tych odczynników znajduje się atest producenta, gwarantujący maksymalną zawartość określonych domieszek. Odczynniki te stosuje się do wykonywania analiz rozjemczych, szczególnie ważnych i odpowiedzialnych;

e) niektóre odczynniki o wysokiej czystości są produkowane do celów specjalnych – np. do wykonania analiz spektralnych. Oznaczenie

„spektralnie czysty" oznacza, że w określonych warunkach wzbudzenia dany odczynnik wykaże obecność linii spektralnych wyłącznie określonego pierwiastka.

Niekiedy spotykamy odczynniki specjalnie przygotowane do określonej metody analitycznej, np. granulki cynku nie zawierające arsenu do próby Gutzeita służącej do wykrywania śladów arsenu lub PbO_2 do próby Crumma, nie zawierający manganu.

Ważną substancją jest woda, która do celów analitycznych powinna być zdemineralizowana tj. pozbawiona substancji rozpuszczalnych w wodzie wodociągowej. Do oznaczania zawartości większych ilości substancji wystarcza woda destylowana lub zdemineralizowana w wymieniaczu jonowym. Woda destylowana niejednokrotnie zawiera ślady zanieczyszczeń wody wodociągowej takie jak Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl_2, SO_4^{2-} a także ślady miedzi, cynku, cyny, srebra lub żelaza pochodzących z materiałów z których jest zbudowana destylarka. Natomiast woda zdemineralizowana zawiera zawsze mniejsze lub większe (zależnie od jakości jonitów) ślady rozpuszczonej organicznej substancji jonitowej. Do analizy śladowej stosuje się wodę destylowaną dwukrotnie w aparaturze szklanej lub kwarcowej. Wodę taką należy przechowywać w szczelnie zamykanych butelkach z polietylenu, co zabezpiecza ją przed zanieczyszczeniem składnikami wypłukiwanymi ze szkła. Ponieważ dłuższe przechowywanie wody prowadzi zawsze do jej zanieczyszczenia, należy ją przygotowywać bezpośrednio przed analizą.

3. RÓWNOWAGI KWASOWO-ZASADOWE

3.1. Ogólne cechy kwasów i zasad

Jonowa teoria Arrheniusa, odnosząca się do roztworów wodnych definiuje kwas jako substancję, która dysocjuje z wytworzeniem jonów H^+(np. $HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$) i określa zasadę jako substancję, która dysocjuje z wytworzeniem jonów OH^- (np. $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$). W stanie niezdysocjowanym w kwasach i zasadach występują cząsteczki obojętne. Reakcja kwasu z zasadą prowadzi do wytworzenia soli i wody. Teoria ta nie daje się zastosować do reakcji w rozpuszczalnikach niewodnych, a także do związków takich jak aminy organiczne bądź soli mających w wodnych roztworach odczyn nie obojętny (np. NH_4Cl, Na_2CO_3). Z punktu widzenia chemii analitycznej bardziej ogólny charakter, posiada teoria protonowa Brönsteda, tłumacząca reakcje kwasowo-zasadowe przebiegające w różnych rozpuszczalnikach i układach.

Według Brönsteda kwas jest określany jako substancja oddająca proton (donor protonu) a zasada jako substancja przyjmująca proton (akceptor protonu). W oparciu o tę definicję można scharakteryzować reakcje pomiędzy kwasami i zasadami za pomocą poniższego schematu:

$$\text{kwas}_1 \rightleftharpoons \text{zasada}_1 + H^+ \qquad (1)$$

Kwas_1 i zasadę_1 nazywamy sprzężoną parą kwasu i zasady. Kwasem według tej teorii może być cząsteczka obojętna lub jon. Odszczepienie protonu jest możliwe jedynie wówczas, gdy w układzie znajduje się zasada zdolna przyłączyć proton:

$$\text{zasada}_2 + H^+ \rightleftharpoons \text{kwas}_2 \qquad (2)$$

Sumarycznie reakcję z udziałem 1 i 2 zapiszemy następująco:

$$\text{kwas}_1 + \text{zasada}_2 \rightarrow \text{kwas}_2 + \text{zasada}_1$$

W reakcji tej następuje przeniesienie protonu z kwasu_1 do zasady i utworzenie kwasu_2 i zasady_1.

Istotnym elementem układu reagującego jest rozpuszczalnik. Według Brönsteda istnieją dwa rodzaje rozpuszczalników: protolityczne (inaczej zwane czynnymi) i aprotonowe (zwane inaczej biernymi). Rozpuszczalniki protolityczne przyłączają lub odszczepiają proton i mogą ulegać reakcji autoprotolizy. Reakcję tą dla wody zapiszemy:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

a dla bezwodnego kwasu octowego:

$$2CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^-$$

Również skroplony amoniak jest rozpuszczalnikiem protolitycznym, gdyż:

$$NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

Wśród rozpuszczalników protolitycznych wyróżnia się trzy grupy:

1) rozpuszczalniki protonoakceptorowe, łatwo przyłączające proton, takie jak np. amoniak:

$$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+ \quad \text{(charakter zasadowy)}$$

2) rozpuszczalniki protonodonorowe, które łatwo oddają proton, jak np. kwas octowy:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \quad \text{(charakter kwasowy)}$$

3) rozpuszczalniki amfoteryczne (amfiprotyczne), oddające lub przyłączające protony w zależności od warunków reakcji, a więc zachowujące się jak kwas lub zasada.

Przykładem może służyć woda:

$$H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+$$

lub

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

a także alkohol etylowy:

$$C_2H_5OH + H^+ \rightleftharpoons C_2H_5OH_2^+$$

lub

$$C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5O^- + H^+$$

Woda w reakcjach sprzężonych może reagować jako kwas lub zasada.

$$\text{kwas}_1 + \text{zasada}_2 \rightleftharpoons \text{kwas}_2 + \text{zasada}_1$$

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$$

$$H_2O + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$H_2O + Al(H_2O)_5OH^{2+} \rightleftharpoons Al(H_2O)_6^{3+} + OH^-$$

Reakcje zobojętnienia w świetle teorii Brönsteda traktujemy jako reakcje kwasowej i zasadowej formy rozpuszczalnika z wytworzeniem postaci obojętnej. Jest to właściwie reakcja odwrotna do autoprotolizy. Np. zobojętnienie KOH kwasem solnym można zapisać następująco:

$$\underset{\text{roztwór HCl}}{H_3O^+ + Cl^-} + \underset{\text{roztwór KOH}}{K^+ + OH^-} \rightleftharpoons \underset{\text{roztwór soli}}{2H_2O + K^+ + Cl^-}$$

Pomijając anion i kation, zasadniczy element reakcji przedstawimy następująco:

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2H_2O$$

Jest to zapis ogólny dla każdej reakcji zobojętnienia, niezależnie z jakimi substancjami wyjściowymi typu kwasu i zasady mieliśmy do czynienia.

Przebieg reakcji kwasowo-zasadowych zależy również od stałej dielektrycznej ε rozpuszczalnika. Dysocjacja zachodzi tym lepiej im stała dielektryczna jest wyższa, gdyż taki rozpuszczalnik bardziej osłabia oddziaływanie przyciągające jonów znaku przeciwnego (we wzorze na siłę przyciągania ładunków ε znajduje się w mianowniku!).

Wysoką stałą dielektryczną około 90 posiada woda, natomiast kwas mrówkowy, siarkowy i amidy mają $\varepsilon \cong 40$. Rozpuszczalniki takie jak dioksan, pirydyna, węglowodory mają $\varepsilon \cong 15$ i w ich środowisku dysocjacja nie przebiega w zauważalnym stopniu.

Aby przewidzieć zachowanie się kwasów i zasad w określonym rozpuszczalniku należy uwzględnić dwa czynniki:

1) jego własności donorowo-akceptorowe,
2) wartość stałej dielektrycznej ε.

W świetle teorii Brönsteda moc kwasu nie jest wielkością stałą lecz zależy od rozpuszczalnika. I tak H_2S, który w wodzie będącej rozpuszczalnikiem amfoterycznym jest kwasem bardzo słabym, w środowisku skroplonego amoniaku posiadającego własności przyłączania protonów — staje się mocnym kwasem.

Natomiast w rozpuszczalniku protonodonorowym (np. lodowaty CH_3COOH), siarkowodór nie wykazuje wogóle własności kwasowych.

3.2. Wykładnik stężenia jonów wodorowych pH

W środowisku wodnym należy brać pod uwagę reakcję autodysocjacji wody:

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-,$$

której stałą równowagi przedstawia ułamek:

$$K_w = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

Ponieważ dysocjacja wody zachodzi w bardzo małym stopniu, stężenia* wody wynoszące 1000:18 = 55 moli/dm^3 można uznać za stałe, otrzymamy uproszczone wyrażenie:

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

K_w określa iloczyn jonowy wody i jest wielkością stałą w stałej temperaturze. W temperaturze +22°C $K_w = 10^{-14}$ i wzrasta wyraźnie z podwyższeniem temperatury. Dla uproszczenia w wyrażeniu stężenia jonów wodorowych przyjęto stosować oznaczenie:

$$-\log_{10} [H_3O^+] = pH$$

Logarytmując wyrażenie na K_w otrzymujemy:

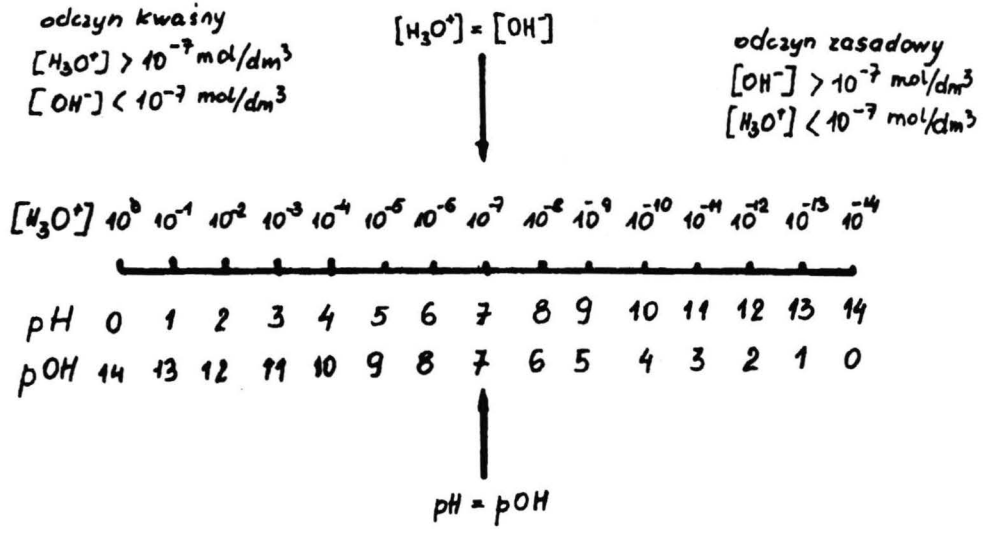
$$\log K_w = \log[H_3O^+] + \log[OH^-]$$

Po uwzględnieniu definicji pH oraz przyjmując, że $pOH = -\log OH^-$ i oznaczając $pK_w = -\log K_w$, otrzymamy wzór:

$$pK_w = pH + pOH$$

Dla czystej wody w temperaturze +22° pH + pOH = 14, a wobec równości stężeń jonów wodorowyh i wodorotlenkowych mamy pH = pOH = 7. Odczyn roztworu nazywamy obojętnym.

* Stężenie wyrażone w molach/dm^3 nazywamy inaczej stężeniem molowym, bądź oznaczamy dla skrócenia przez M. Oznaczenia takie stosowane są w dalszych rozdziałach skryptu.



Rys. 1. Skala pH

Na rysunku 1 przedstawiono związek pomiędzy pH, pOH i odczynem roztworu. Roztwory, w których pH przyjmuje wartości mniejsze od 7 mają odczyn kwaśny, a roztwory o pH większym od 7 są alkaliczne. Wartości pH roztworów wodnych mieszczą się w przedziale od 0-14 jednostek pH.

Dla każdego rozpuszczalnika można również określić właściwy dla niego zakres pH, jeżeli znana jest wartość stałej dysocjacji lub iloczyn jonowy. Dla rozpuszczalników protonodonorowych i protonoakceptorowych skala pH jest ograniczona jednostronnie.

3.3. Dysocjacja kwasów i zasad

Kwas o wzorze ogólnym HA rozpuszczony w wodzie, reaguje z nią następująco:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

Stała równowagi tej reakcji nazywa się stałą dysocjacji kwasu i ma postać:

$$K_{dys} = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

Aby nie operować małymi liczbami i potęgami o wykładnikach ujemnych, wprowadźmy oznaczenie:

$$pK_{dys} = -\log K_{dys}$$

Im więc kwas słabiej zdysocjowany, tym K_{dys} jest mniejsze, a wartość pK_{dys} większa. Znając te wartości możemy porównywać moc kwasów. Np. dla kwasu ortofosforowego, mamy trzy stałe, odpowiadające kolejnym odszczepieniom protonu od cząsteczki H_3PO_4:

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+ \qquad pK_{dys1} = 2{,}2$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+ \qquad pK_{dys2} = 7{,}2$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+ \qquad pK_{dys3} = 12{,}3$$

Widać stąd, że kwas ortofosforowy jest dość dobrze zdysocjowany w pierwszym stopniu, natomiast stężenie jonów PO_4^{3-} w roztworze jest bardzo małe. Podobnie dla kwasu węglowego mamy: $pK_{dys1} = 6{,}1$, $pK_{dys2} = 10{,}3$. Dla stosowanego do strącania siarczków siarkowodoru stałe wynoszą:

$$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+ \qquad pK_{dys1} = 7$$

$$HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+ \qquad pK_{dys2} = 13{,}8$$

Druga stała jest tak niewielka, że praktycznie cała ilość jonów wodorowych w roztworze pochodzi z pierwszego etapu dysocjacji kwasu siarkowodorowego.

Istotny wpływ na przebieg dysocjacji słabych kwasów i słabych zasad ma stężenie jonów wodorowych w roztworze. Znając wykładnik mocy kwasu pK_{dys} oraz pH można obliczyć skład roztworu, tzn. określić stężenie kwasu i sprzężonej z nim zasady. Szczegółowo wpływ zakwaszania na dysocjację kwasu siarkowodorowego zostanie rozpatrzony w punkcie 4.4, dotyczącym strącania siarczków.

Drugim istotnym dla dysocjacji słabego kwasu lub słabej zasady czynnikiem jest stężenie roztworu. Aby sformułować zależność położenia stanu równowagi dysocjacji od stężenia, wprowadzimy pojęcie stopnia dysocjacji α, jako ułamka oznaczającego stosunek liczby cząsteczek zdysocjowanych do ogólnej liczby cząsteczek danej substancji wprowadzonej do roztworu. Jeżeli stężenie kwasu HA oznaczamy przez C_{HA}, to stężenie każdego rodzaju jonów wyniesie $C_{H^+} = C_{A^-} = C \cdot \alpha$. Jeżeli mamy np. 0,1 molowy roztwór H_2S, to przy stopniu dysocjacji np. 0,001 stężenie jonów wodorowych wyniesie znacznie mniej niż stężenie ogólne i zamiast 0,1 będzie równe $0{,}1 \times 0{,}001 = 10^{-4}$. Stałą dysocjacji kwasu możemy zapisać stosując stopień dysocjacji w sposób poniższy:

$$K_{dys} = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{C_{HA}\alpha \cdot C_{HA}\alpha}{C_{HA}(1 - \alpha)} = \frac{C_{HA}\,\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Dla elektrolitów o bardzo małym stopniu dysocjacji $1 - \alpha \cong 1$ uproszczona postać wzoru będzie następująca:

$$K_{dys} = C_{HA}\,\alpha^2$$

Zważywszy, że K_{dys} w danej temperaturze jest wartością stałą, widzimy, że ze spadkiem stężenia dysocjacja przebiega na prawo i stopień dysocjacji dąży do 1 i osiąga tą wartość, gdy stężenie jest równe stałej dysocjacji (liczba bardzo mała). W przypadkach roztworów spotykanych w analizie, gdy stężenia znacznie przewyższają stałą dysocjacji, stopień dysocjacji możemy obliczyć z wzoru uproszczonego:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{dys}}{C_{HA}}}$$

Dla kwasu octowego, którego $pK_{dys} = 4{,}75$, przy stężeniach większych od 10^{-2} mola/dm^3 stopień dysocjacji jest mniejszy od 0,043 (kwas zachowuje się jak elektrolit słaby), natomiast kwas octowy o stężeniu 10^{-6} mola/dm^3 wykazuje wartość $\alpha = 1$ i może być uważany wtedy za kwas mocny.

Na podstawie powyższego wzoru można obliczyć pH dowolnego słabego kwasu lub zasady, ponieważ:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{dys} - \log C_{HA}) \qquad \text{(słaby kwas)}$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_{dys} - \log C_{BOH}) \qquad \text{(słaba zasad)}$$

Przy wyprowadzeniu powyższych równań zakłada się bez większego błędu, że stężenia jonów H_3O^+ i OH^- wynikające z dysocjacji wody są

pomijalnie małe w porównaniu ze stężeniami tych jonów powstających wskutek dysocjacji danego kwasu bądź zasady.

3.4. Pomiar pH roztworów

W celu określania pH roztworu, a więc stwierdzenia czy ma własności kwasowe czy zasadowe będziemy stosowali roztwory substancji zwanych wskaźnikami (bądź indykatorami) pH. Są to roztwory słabych kwasów lub słabych zasad organicznych, które reagując z wodą tworzą sprzężone układy kwas-zasada, przy czym oba człony różnią się zabarwieniem. Często stosowany wskaźnik o nazwie czerwień metylowa jest w środowisku kwaśnym zabarwiony czerwono, a w środowisku zasadowym ma barwę żółtą. Położenie stanu równowagi w układzie kwas-zasada zależy od stężenia jonów wodorowych. W przypadku czerwieni metylowej, forma kwasowa będąca cząsteczką niezdysocjowaną ma barwę czerwoną, a forma anionowa ma barwę żółtą. Po zalkalizowaniu roztworu pojawia się forma anionowa – stąd zmiana barwy. Schematycznie mechanizm zmiany barwy wskaźnika przedstawimy następującym zapisem:

$$\underset{\text{forma czerwona}}{HInd} \rightleftharpoons \underset{\text{forma żółta}}{H^+ + Ind^-}$$

Wprowadzenie jonów H^+ przesuwa równowagę reakcji w lewo (barwa czerwona), a związanie jonów wodorowych jonami OH^- w niezdysocjonowane cząsteczki wody przesuwa równowagę na prawo – pojawia się barwa żółta. Niektóre wskaźniki, np. fenoloftaleina wykazują zabarwienia tylko w jednym środowisku – w alkalicznym pojawia się barwa amarantowa, natomiast w środowisku kwaśnym lub obojętnym fenoloftaleina jest bezbarwna. Wskaźnik rodzaju czerwieni metylowej nazywa się dwubarwnym, rodzaju fenoloftaleiny – jednobarwnym. Liczbowo charakterystykę wskaźnika pH daje wykładnik mocy kwasu pK_{Ind}. Udowodniono, że zmianę barwy wskaźnika obserwuje się

w pewnym przedziale pH, a mianowicie w granicach pH od $pK_{ind} - 1$ do $pK_{ind.} + 1$. Pomiar pH roztworu wykonujemy w ten sposób, że w zagłębienie białej płytki porcelanowej nanosimy kroplę badanego roztworu i dodajemy kroplę wskaźnika. Białe tło ułatwia rozpoznanie barwy. Celowym jest wykonanie w dwu sąsiednich wgłębieniach płytki analitycznej ślepej próby wskaźnika z kwasem i zasadą.

Próbę taką można też wykonać w probówce, trzymanej na tle białej kartki. Do oceny pH roztworów zabarwionych wygodniej stosować reakcje na skrawku bibuły. Używane są także wskaźniki uniwersalne w postaci mieszanin indykatorów naniesionych na paski bibuły. Na taki tzw. „papierek" wskaźnikowy nanosi się roztwór badany i porównuje barwę ze skalą pH załączoną do opakowania „papierków wskaźnikowych".

W tablicy 2 zestawiono własności niektórych wskaźników pH stosowanych w naszym laboratorium analitycznym.

Tabela 2

Wskaźniki pH

Nazwa wskaźnika	Zakres pH w którym zachodzi zmiana barwy	Zabarwienie w roztworze:	
		kwasowym	zasadowym
Oranż metylowy	3,1 – 4,4	czerwone	żółte
Czerwień metylowa	4,2 – 6,3	czerwone	żółte
Czerwień bromofenolowa	5,2 – 6,8	żółte	czerwone
Lakmus	6,0 – 8,0	różowe	niebieskie
Czerwień fenolowa	6,4 – 8,0	żółte	czerwone
Fenoloftaleina	8,3 – 10,0	bezwarwne	czerwone

3.5. Przesuwanie równowag jonowych. Roztwory buforowe

Jeżeli w układzie znajdującym się w stanie równowagi chemicznej zmienimy stężenie którejkolwiek z substancji, równowaga przesuwa się

tak, aby zmianę tę jak najbardziej obniżyć. Jest to jeden z przypadków obejmowanych zasadą Le Chateliera, nazwaną „zasadą przekory". Tego rodzaju przesuwanie równowagi zachodzić może również w przypadku dysocjacji elektrolitycznej. Jeżeli na przykład do roztworu słabego kwasu, jakim jest kwas octowy wprowadzimy jego sól, to wskutek całkowitej jej dysocjacji w roztworze znacznie wzrośnie niewielkie poprzednio stężenie jonów octanowych. Stała dysocjacji kwasu wyrażona poniższym równaniem:

$$K = \frac{[H_3O^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \qquad (1)$$

określa dokładnie, jaką wartość może osiągnąć iloczyn stężenia jonów octanowych i hydronowych w roztworze kwasu o określonym stężeniu. Jeżeli chwilowo licznik ułamka w równaniu (1) znacznie się zwiększy po dodaniu jakiegokolwiek octanu, to celem zachowania stałości stałej dysocjacji część jonów H_3O^+ i CH_3COO^- połączy się w niezdysocjowane cząsteczki kwasu octowego. Można sformułować ogólną regułę mówiącą, że wprowadzenie wspólnych jonów do roztworu słabego elektrolitu cofa znacznie jego dysocjację. W efekcie obniży się stężenie jonów wodorowych w roztworze kwasu octowego, który w obecności swojej soli zachowywać się będzie jak kwas znacznie słabszy. Podobne zjawisko zaobserwujemy dodając np. chlorku amonu do roztworu wodnego amoniaku będącego słabą zasadą.

W szeregu procesów chemicznych zachodzi potrzeba zachowania stałej kwasowości środowiska, jeżeli nawet zachodzi rozcieńczenie roztworów lub jeżeli w wyniku reakcji powstają jony H_3O^+ lub jony OH^-. Przykładem służyć mogą niektóre reakcje analityczne strącania i tworzenia związków kompleksowych lub reakcje zachodzące w trakcie procesów biochemicznych w tkankach żywych organizmów. Właściwość utrzymywania stałej kwasowości mają roztwory zawierające mieszaninę słabego kwasu z jego solą, bądź słabej zasady z jej solą. Jeżeli np. do mieszaniny kwasu octowego i octanu sodowego dodać zasady sodowej, to kwas octowy spowoduje jej zobojętnienie i pH zmieni się nieznacznie. Jeżeli wprowadzić do tego roztworu mocny kwas, to zajdzie proces wiązania jonów hydronowych na cząsteczki niezdysocjowanego

kwasu, opisany w przykładzie 3, i pH zwiększy się tylko nieznacznie. Wspomniane roztwory, zachowujące w pewnych granicach stałą kwasowość, noszą nazwę roztworów buforowych.

Rozpatrzymy skład roztworów buforowych z punktu widzenia definicji kwasów i zasad, podanej pzez Brönsteda. Roztwór zawierający CH_3COOH i CH_3COO^- składa się z pary sprzężonych ze sobą kwasu CH_3COOH i zasady (CH_3COO^-). Podobnie w przypadku buforu amonowego mamy: NH_4^+ (kwas) i NH_3 (zasada). Kwasowość roztworu buforowego zależy od stosunku między stężeniem składników. Tak np. w przypadku buforu octanowego, pH roztworu wyliczamy następująco: z wyrażenia na stałą dysocjacji kwasu octowego obliczamy stężenie jonów wodorowych (hydronowych):

$$[H_3O^+] = K_{kw} \cdot \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \tag{2}$$

Ponieważ kwas octowy dysocjuje w stopniu niewielkim, więc można przyjąć, że stężenie cząsteczek niezdysocjowanych równe jest ogólnemu stężeniu kwasu: $[CH_3COOH] = C_{kwas}$. Podobnie wobec niewielkiego stopnia dysocjacji CH_3COOH i niewielkiego stopnia hydrolizy jonu octanowego można przyjąć, że stężenie tych jonów równe jest ogólnemu stężeniu octanu sodowego w roztworze: $CH_3COO^- = C_{sól}$. Po podstawieniu do wzoru (2) otrzymujemy:

$$[H_3O^+] = K_{kw} \frac{C_{kwas}}{C_{sól}}, \tag{3}$$

stąd po zlogarytmowaniu i zmianie znaku:

$$pH = pK_{kw} - \log \frac{C_{kwas}}{C_{sól}}. \tag{4}$$

Wzór (4) nosi nazwę wzoru Hendersona. Podczas rozcieńczenia buforów stosunek $\frac{C_{kwas}}{C_{sól}}$ pozostaje stały i dlatego pH nie zmienia się.

Dla buforu amonowego, złożonego z NH_4OH i NH_4Cl, mamy:

$$K_{zas} = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_4OH]}, \tag{5}$$

gdzie: $[NH_4^+]$ oznacza praktycznie ogólne stężenie soli amonowej $C_{sól}$ (np. NH_4Cl), a $[NH_4OH]$ – ogólne stężenie amoniaku w roztworze (C_{zas}). Z wzoru (5) otrzymujemy:

$$pOH = pK_{zas} - \log \frac{C_{zas}}{C_{sól}}, \tag{6}$$

lub

$$pH = 14 - pK_{zas} + \log \frac{C_{zas}}{C_{sól}}. \tag{7}$$

Można wykazać, że bufor spełnia najlepiej swoje zadanie, tj. najdokładniej utrzymuje stałą wartość pH podczas wprowadzania do niego kwasów lub zasad, gdy $C_{sól} = C_{kwas}$ lub $C_{sól} = C_{zas}$.

Roztwory buforowe mogą być nie tylko mieszaninami roztworów wodnych słabych kwasów lub zasad i ich soli, lecz również mieszaninami roztworów soli kwasów wielowodorowych dysocjujących kilkustopniowo i o zróżnicowanych stałych dysocjacji poszczególnych stopni. Przykładem takiego roztworu buforowego jest roztwór dwuwodorofosforanu sodu NaH_2PO_4 i jednowodorofosforanu dwusodu Na_2HPO_4.

Równanie (4) pozwala nam ocenić jak zachowa się roztwór buforowy po wprowadzeniu do niego pewnej ilości mocnej zasady lub mocnego kwasu. Jeżeli np. do 100 cm^3 buforu octanowego, w którym stężenie CH_3COOH i CH_3COONa są równe i wynoszą 0,1 m, dodamy 1 cm^3 0,1 m HCl to wskutek reakcji:

$$CH_3COO^- + Na^+ + H^+ + Cl^- \rightleftharpoons \underset{\text{cz. niezdysocjonowana}}{CH_3COOH} + Na^+ + Cl^-$$

nastąpi zmiana pH z 4,73 do 4,72 a więc spadek o 0,01. Ta sama ilość

HCl dodana do 100 ml wody o pH = 7 da roztwór o stężeniu około 0,001 m, a pH tego roztworu wyniesie 3, czyli przy braku substancji buforowej skok pH wyniesie aż 4 jednostki.

Powstaje tutaj pytanie, jak długo roztwór buforowy będzie zachowywał przybliżoną stałość pH przy dodawaniu mocnego kwasu? Skuteczność buforowa zależeć będzie oczywiście od ilości roztworu buforowego i od jego stężenia. Każdy roztwór buforowy posiada określone granice ilości dodanego kwasu lub zasady, w których to granicach zachowuje stałe pH. Miarą tzw. pojemności buforowej roztworu, a więc jego przydatności do tłumienia zmian pH jest stosunek dodanej do roztworu ilości kwasu lub zasady wyrażonej w molach na dm^3 do uzyskanej przez to zmiany pH. Jeżeli dodamy do 1 dm^3 buforu 1 dm^3 jednozasadowego kwasu i pH zmaleje o 1, to pojemność buforu wyniesie 1.

Pojemność buforowa roztworu wzrasta ze wzrostem stężenia jego składników, a maleje z rozcieńczaniem.

Najczęściej stosuje się bufory o stężeniu kwasu i soli od 0,05 do 0,01 m. Mieszaniny buforowe o takim stężeniu zachowują swe własności buforowe w zakresie stosunków objętościowych 10 części kwasu do 1 części soli lub vice versa. Zakres pH roztworu buforowego zależy od proporcji soli do kwasu.

Do najczęściej stosowanych roztworów buforowych należą:

bufor octanowy: 0,2 M CH_3COOH + 0,2 M CH_3COONa, zakres pH 3,72 – 5,57

bufor fosforanowy: $\frac{1}{15}$ M Na_2PO_4 + $\frac{1}{15}$ M Na_2HPO_4, zakres pH 5,91 – 8,04

bufor boranowy: 0,2 M H_3BO_3 + 0,05 M $Na_2B_4O_7$, zakres pH 7,09 – 9,11

bufor amonowy: 0,2 M NH_4OH + 0,2 M NH_4Cl, zakres pH 7,96 – 10,52

Bufor octanowy o pH około 5 stosujemy przy oddzielaniu Ba^{2+} od Sr^{2+} i Ca^{2+} za pomocą chromianów. Osad chromianu baru $BaCrO_4$ strąca się całkowicie w środowisku kwasu octowego, a chromiany wapnia i strontu nie wydzielają się w tym środowisku. Bufor amonowy

o pH = 9 stosuje się przy strącaniu Ba^{2+}, Sr^{2+} i Ca^{2+} w postaci węglanów wobec magnezu, którego węglan przy tej wartości pH nie wydziela się w postaci osadu.

W zakresie skrajnych wartości pH (0-2) i (12-14) własności buforowe mają mocne kwasy i mocne zasady, które stabilizują kwasowość roztworów w pewnych granicach, przy dodawaniu początkowych ilości odczynnika zobojętniającego. Jeżeli np. do 100 ml 1 m NaOH dodamy 90 ml 1 m HCl to pH zmaleje tylko o jednostkę.

3.6. Hydroliza soli w roztworze

Roztwory soli w wodzie nie zawsze mają odczyn obojętny, w niektórych przypadkach jest on kwaśny, w innych natomiast zasadowy. Oddziaływanie chemiczne wody na substancje w niej rozpuszczalne nazywamy hydrolizą, w wyniku reakcji wody z rozpuszczonymi w niej solami zmienia się odczyn roztworu – przestaje być on obojętny.

Sole poza nielicznymi wyjątkami, ulegają w roztworach wodnych całkowitej dysocjacji. Proces hydrolizy polega więc na reakcji anionu lub kationu soli z wodą, a w niektórych przypadkach – jednego i drugiego.

Hydrolizie ulegają sole utworzone przez słabe zasady albo przez słabe kwasy, nie hydrolizują sole wywodzące się jedynie od mocnych zasad i mocnych kwasów. Tak np. hydrolizują: CH_3COONa (sól słabego kwasu CH_3COOH), NH_4Cl (sól słabej zasady amonowej), CH_3COONH_4, a nie hydrolizują NaCl, KNO_3.

Reakcje hydrolizy polegają na ustaleniu się w roztworach równowag reakcji jonu soli z wodą z utworzeniem słabo zdysocjowanego kwasu lub zasady. Tak np. hydroliza octanu sodu uwarunkowana jest reakcją jonu octanowego:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-. \qquad (1)$$

Jon sodowy Na^+ hydrolizie oczywiście nie ulega. W przypadku soli amonowych (np. NH_4Cl) zachodzi reakcja:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O. \qquad (2)$$

Jon Cl^- nie reaguje z wodą.

Można stwierdzić następujące prawidłowości:

1) sole utworzone przez mocne zasady i słabe kwasy hydrolizują z wytworzeniem odczynu zasadowego (np. reakcja (1));

2) roztwory soli mocnych kwasów i słabych zasad mają odczyn kwaśny (np. reakcja (2));

3) odczyn roztworów soli słabych kwasów i słabych zasad mimo daleko posuniętej hydrolizy jest jedynie słabo kwaśny lub słabo zasadowy. Tak np. w roztworach octanu amonu obok reakcji (1) i (2) zachodzi również reakcja:

$$CH_3COO^- + NH_4^+ \rightleftharpoons CH_3COOH + NH_3. \qquad (3)$$

Odczyn roztworów wodorosoli może być kwaśny lub zasadowy, stosowany dawniej termin „sole kwaśne" jest więc dlatego niesłuszny. Tak np. roztwór $NaHCO_3$ jest słabo zasadowy, a roztwór $NaHSO_3$ – słabo kwaśny. Związane jest to z mocą kwasu, z którego sole pochodzą, jak wiadomo, H_2CO_3 jest kwasem o wiele słabszym od H_2SO_3. W roztworach wodorosoli zachodzą złożone reakcje hydrolizy, gdyż wodorojony (np. HCO_3^-) są zgodnie z definicją Brönsteda kwasów i zasad zarówno kwasami, jak i zasadami (amfolity):

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O, \qquad (4)$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^- \qquad (5)$$

$$HCO_3^- + HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2CO_3. \qquad (6)$$

Obliczenia z zakresu hydrolizy soli w roztworach sprowadzają się najczęściej do ustalenia stopnia hydrolizy i znalezienia pH roztworów.

Stopień hydrolizy (h) jest to ułamek wskazujący, jak część soli ulega hydrolizie. Z definicji wynika, że $0 \leqslant h \leqslant 1$. Stopień hydrolizy można, podobnie jak stopień dysocjacji, wyrażać także w procentach.

Stałą hydroliozy nazywamy stałą równowagi reakcji jonu soli z wodą. Tak np. dla reakcji (1) stałą hydrolizy K_h określamy jako:

$$K_h = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]}. \tag{7}$$

Stała hydrolizy jest ściśle związana ze stałą dysocjacji słabego kwasu (lub słabej zasady), z której została utworzona sól.

Mnożąc licznik i mianownik ułamka we wzorze (7) przez (H_3O^+), otrzymujemy:

$$k_h = \frac{[CH_3COOH] \cdot [H_3O^+] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{CH_3COOH}}, \tag{8}$$

gdzie:

$$K_{H_2O} = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

jest to iloczyn jonowy wody, a:

$$K_{CH_3COOH} = \frac{[H_3O^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

stała dysocjacji kwasu octowego. Wzór (8) pozwala obliczyć stałą hydrolizy, gdy znana jest stała dysocjacji słabego kwasu (lub słabej zasady), z której utworzona jest sól. Podobnie w przypadku hydrolizy soli amonowych (reakcja (2)) stała hydrolizy:

$$K_h' = \frac{[NH_3] \cdot [H_3O^+]}{[NH_4^+]}, \tag{9}$$

związana jest ze stałą dysocjacji amoniaku K_{NH_3} zależnością:

$$K_h' = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_3}}. \tag{10}$$

Z wzorów (8) i (10) wynika, że im słabszy jest kwas lub zasada, z której pochodzi sól, tym większą ma wartość stała hydrolizy, a więc w tym większym stopniu zachodzi hydroliza soli.

Stopień hydrolizy soli obliczamy korzystając z wzoru na prawo rozcieńczeń Ostwalda (wzór (12) lub (13) w rozdziale (8)). Tak więc w przypadkach, gdy stopień hydrolizy jest niewielki korzystamy z wzoru:

$$h = \sqrt{\frac{K_h}{c}}, \tag{11}$$

gdzie: c oznacza stężenie soli.

3.7. Reakcje słabych kwasów ze słabymi zasadami

Jeżeli zmieszamy ze sobą równomolowe ilości jednowodorowego słabego kwasu i jednowodorotlenowej słabej zasady (np. CH_3COOH i NH_4OH), to pH roztworu najczęściej nie będzie równe 7, a stan równowagi w tym roztworze zależeć będzie od stężeń i stałych dysocjacji reagentów.

W przypadku niezbyt rozcieńczonych (około 0,1 m) roztworów o zbliżonych stałych dysocjacji, pH w punkcie równoważnikowym, tj. po zmieszaniu równomolowych ilości słabego kwasu i słabej zasady pH może zostać wyliczone ze wzoru:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_2 + pK_A - pK_B)$$

gdzie: $pK_2 \cong 14$, pK_A i pK_B – wykładniki mocy słabego kwasu HA i słabej zasady BOH.

Jeżeli wykładniki mocy są jednakowe – pH = 7 i roztwór będzie obojętny, jeżeli kwas jest mocniejszy niż zasada tj. $K_A > K_B$, czyli $pK_A < pK_B$ – pH będzie mniejsze od 7 – odczyn roztworu będzie oczywiście kwaśny. Zauważymy, że pH roztworów tego rodzaju nie zależy od ich stężenia – przy zachowaniu powyższych założeń dotyczących mocy i stężenia.

3.8. Kwasy i zasady stosowane w analizie jakościowej

W analizie jakościowej kwasy i zasady stosuje się do ustalania pH środowiska, do rozpuszczania substancji trudnorozpuszczalnych w wodzie i do roztwarzania metali. W laboratorium stosuje się głównie kwasy: solny, azotowy i siarkowy oraz zasady: sodową, potasową i amonową. Poniżej podajemy zwięzłą charakterystykę tych substancji.

Kwas solny HCl

Handlowy kwas solny jest cieczą o gryzącej woni, lotną, bezbarwną, o zawartości około 38% HCl i gęstości 1,19 g/ml. Stężenie takiego kwasu wynosi 12 moli/dm^3. W trakcie podgrzewania roztworu HCl ulatnia się gazowy chlorowodór i stężenie spada do 20%, po czym w temperaturze 110° destyluje azeotrop. Kwas solny reaguje z większością metali nieszlachetnych. Często bywa zanieczyszczony solami żelaza, nadającymi barwę żółtawą. Kwas solny może być przechowywany w naczyniach szklanych bądź polietylenowych.

Ma własności drażniące błonę śluzową, pary HCl wywołują łzawienie, kaszel, uszkadzają szkliwo zębów.

Usuwanie kwasu solnego z próbki analizowanej jest możliwe poprzez odparowywanie roztworu z dodatkiem nielotnego H_2SO_4 lub jeżeli nie chcemy wprowadzać jonów SO_4^- — z dodatkiem stężonego HNO_3.

Kwas azotowy NHO_3

Stężony kwas azotowy jest bezbarwny, zawiera około 68% HNO_3, gęstość wynosi 1,49 g/cm^3, a stężenie molowe maksymalne wynosi 15 moli/dm^3. W trakcie ogrzewania następuje destylacja mieszaniny azeotropowej o tymże składzie, a także częściowo rozpad, połączony z pojawieniem się brunatno-żółtych tlenków azotu. Stężony kwas azotowy wykazuje własności silnie utleniające. Pod wpływem stężonego HNO_3 zapala się papier, słoma, węgiel drzewny. Kwas ten roztwarza metale szlachetne jak miedź, bizmut, srebro, rtęć. Reakcja przebiega

z wydzieleniem toksycznego NO oraz NO_2 barwy brunatno-żółtej. Pod wpływem światła słonecznego kwas azotowy przybiera brązowe zabarwienie wskutek reakcji: $4HNO_3 \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g) + 2H_2O$.

Stężony HNO_3 nie roztwarza na zimno glinu, chromu i żelaza, wskutek utworzenia na powierzchni metalu ochronnej warstewki odpowiedniego tlenku. Proces taki nazywa się pasywacją metalu (zanik aktywności). Natomiast rozcieńczony kwas azotowy atakuje te metale, z wydzieleniem wodoru. Azotany są dobrze rozpuszczalne w wodzie, a dzięki małej zdolności jonu NO_3^- do tworzenia kompleksów, sole kwasu są dobrze zdysocjowane. Kwas azotowy powoduje żółknięcie skóry wskutek zachodzenia reakcji ksantoproteinowej z białkami. Opary kwasu azotowego i tlenki azotu są toksyczne – powodują podrażnienie błon śluzowych oraz uszkodzenie mięśnia sercowego. Usuwanie HNO_3 z próbki analizowanej polega na odparowaniu (pod wyciągiem!) z dodatkiem bądź HCl bądź H_2SO_4. Odparowywanie należy wykonać w parownicy, dodając HCl lub H_2SO_4 małymi porcjami po każdorazowym ostudzeniu zawartości.

Kwas siarkowy H_2SO_4

Stężony kwas siarkowy jest cieczą bezbarwną, zawiera około 96% H_2SO_4, stężenie wynosi około 18 moli/dm^3, a gęstość 1,84 g/cm^3. Ciecz wrze w temperaturze 330°, a parujący kwas skrapla się w powietrzu z wytworzeniem drobnych kropelek, nazywanych potocznie „białym dymem". Czysty H_2SO_4 wykazuje duże powinowactwo chemiczne do wody, z którą tworzy kilka hydratów jak np. $H_2SO_4 \cdot H_2O$; $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$. Podczas wlewania H_2SO_4 do wody wydziela się duża ilość ciepła, wskutek powstawania jonu H_3O^+ i jego dalszej hydratacji oraz jonu HSO_4^-. Stężony H_2SO_4 używany jest jako środek odwadniający, osuszający, a także do wiązania wody w reakcjach chemicznych, np. przy estryfikacji – stosowanej w analizie np. do wykrywania boranów lub octanów. Gorący, stężony kwas siarkowy działa silnie utleniająco, roztwarza antymon, bizmut, stal nierdzewną. Rozlany na odzież powoduje zwęglenie lub topienie włókien syntetycznych. Na skórę działa silnie parząco. Przy pracy ze stężonym H_2SO_4 konieczna jest ochrona oczu za pomocą specjalnych okularów kwasochronnych.

Kwas siarkowy rozcieńczony jest dobrze zdysocjowany, roztwarza metale nieszlachetne. Wykazuje zdolności kompleksotwórcze w stosunku do szeregu metali, takich jak np. Fe(III) i Sn(IV). Ze względu na wysoką temperaturę wrzenia stosowany bywa do usuwania kwasów lotnych, takich jak HCl, H_2F_2 i HNO_3.

Wodorotlenek sodowy NaOH

Ma postać białej krystalicznej masy, w postaci czystej do analizy znajduje się w handlu w postaci pastylek lub pałeczek. Stopiony NaOH atakuje szkło i krzemionkę z utworzeniem krzemianu sodowego. Roztwory wodne uszkadzają szkło znacznie wolniej. Wodorotlenek sodowy wchłania intensywnie parę wodną i rozpływa się. W temperaturze 20°C rozpuszcza się 107 g NaOH w 100 g wody. Roztwory wodne NaOH jak również KOH reagują z dwutlenkiem węgla z powietrza według równania reakcji: $2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$. W roztworach stężonych NaOH i KOH obserwuje się wypadanie osadu trudniej rozpuszczalnego węglanu na dno naczynia. Roztwory wodorotlenków reagują z metalicznym glinem i cynkiem z wydzieleniem wodoru. Stanowią substancje silnie żrące, szkodliwe dla skóry.

Wodorotlenek amonu NH_4OH

Gazowy amoniak rozpuszcza się w wodzie, a w roztworze ustala się równowaga: $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ nieznacznie przesunięta w prawo. Zasada amonowa jest słabą zasadą, o wyraźnych własnościach kompleksotwórczych.

Stężony handlowy roztwór amoniaku jest cieczą bezbarwną, o ostrym zapachu, zawiera 25% NH_3 i wykazuje gęstość 0,91 g/cm^3. W czasie ogrzewania następuje całkowite odpędzenie gazowego amoniaku z roztworu. Gazowy NH_3 tworzy z gazem HCl białe dymy stałego NH_4Cl, osiadające na sprzęcie laboratoryjnym. Szkodliwe działanie amoniaku polega na silnym drażnieniu śluzówki, powodującym odruchy obronne.

4. REAKCJE STRĄCANIA OSADÓW ILOCZYN ROZPUSZCZALNOŚCI

4.1. Prawo działania mas. Równowaga w układach reagujących

Zagadnienie równowagi chemicznej ma bardzo istotne znaczenie w analizie jakościowej, dlatego też zostanie omówione nieco szerzej. Każda reakcja chemiczna jest procesem odbywającym się w czasie, z charakterystyczną dla siebie szybkością. Szybkość reakcji mierzymy przyrostem stężenia produktów lub ubytkiem stężenia substratów w jednostce czasu. Szybkość reakcji zależy od rodzaju substancji wyjściowych (substratów), od ich stężenia, temperatury i od ewentualnego działania katalitycznego substancji nie biorących udziału w zapisie reakcji sumarycznej.

Stężenie substancji można wyrazić w procentach wagowych lub w liczbie moli w 1 dm^3 roztworu. Odnośnie jonów, stężenie wyraża się w gramojonach na 1 dm^3 roztworu. Jako gramojon rozumie się masę jonu w gramach, liczbowo równą sumie mas atomowych wszystkich atomów wchodzących w skład jonu. Np. gramojon jonu siarczkowego $S^{2-} = 32$ g, a gramojon jonu tiosiarczanowego $S_2O_4^{2-} = 2 \cdot 32 + 4 \cdot 16 = 128$ g. Niech reakcja przebiega według schematu:

$$A + B \rightleftarrows C + D. \qquad (1)$$

Reakcja pomiędzy składnikami A i B będzie przebiegać na prawo tym szybciej im większa będzie w jednostce czasu liczba zderzeń skutecznych

cząsteczek A i B, a ta z kolei zależy od ich stężenia w środowisku reakcji. Jeżeli np. stężenia A i B wynoszą po 1 mol/dm^3, a w jednostce czasu ulega przemianie po 0,1 mola każdej z nich w 1 dm^3 roztworu, to w razie zwiększenia stężenia substancji A do 2 moli/dm^3 a substancji B do 3 moli/dm^3, szybkość reakcji wzrośnie do $0{,}1 \cdot 2 \cdot 3 = 0{,}6$ mola/dm^3. Stężenie molowe będziemy oznaczać biorąc symbol jonu lub cząsteczki w nawias kwadratowy. Np. $[S_2O_3^{2-}]$ oznacza stężenie jonu tiosiarczanowego. Ogólnie szybkość reakcji (1) z lewa na prawo można zapisać wzorem:

$$V_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B] \tag{2}$$

w którym K_1 jest stałą liczbową.

Gdy w środowisku reakcji pojawi się znaczna ilość produktów C i D, nie można wykluczyć zderzeń między nimi o energii wystarczającej do odtworzenia substratów A i B. Szybkość reakcji idącej z prawa w lewo będzie oczywiście proporcjonalna do stężenia nagromadzonych produktów. Zapiszemy ją wzorem (3):

$$V_2 = k_2 \cdot [C] \cdot [D]. \tag{3}$$

Szybkość reakcji wyjściowej (z lewa w prawo) będzie się zmniejszać, a odwrotnej rosnąć do momentu zrównania. Stwierdzono doświadczalnie, że w środowisku reakcji chemicznej zawsze znajdują się obok produktów substraty. Stan, w którym szybkości reakcji zrównają się nosi nazwę stanu równowagi chemicznej. Stan ten nie jest stanem bezruchu, faktycznie stale reakcje biegną w obie strony, jest to więc stan równowagi dynamicznej, co potwierdzono w specjalnych eksperymentach z zastosowaniem atomów izotopowo znaczonych. W stanie równowagi $V_1 = V_2$ i porównując prawe strony równań (2) i (3) otrzymamy:

$$k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_2 \cdot [C] \cdot [D] \tag{4}$$

oraz

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}. \tag{5}$$

Oznaczając stosunek stałych reakcji cząstkowych $\frac{k_1}{k_2}$ przez stałą K, ostatecznie otrzymujemy zależność stężeń w stanie równowagi jako wzór (6):

$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \tag{6}$$

Równanie (6) jest formą zapisu matematycznego prawa działania mas, będącego fundamentalnym prawem chemicznym. Jego sformułowanie brzmi następująco: w stanie równowagi chemicznej iloczyn stężeń produktów reakcji podzielony przez iloczyn stężeń nieprzereagowanych substratów jest wielkością stałą w danej temperaturze. Stałą K nazywamy stałą równowagi określonej reakcji chemicznej. Stała ta jest niezależna od stężenia wyjściowego substratów. Jeżeli $K < 1$ to oznacza to, że reakcja przed osiągnięciem stanu równowagi biegnie prędzej z prawa na lewo niż reakcja uznana za pierwotną (→).

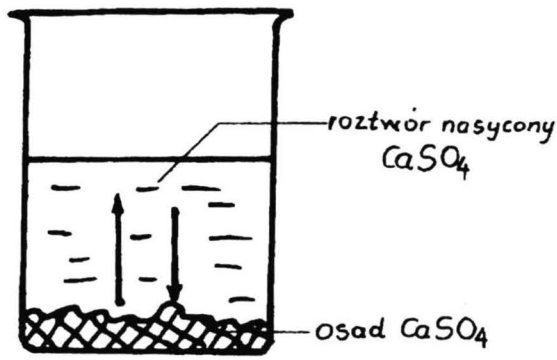
Jeżeli w reakcji biorą udział równe liczby cząsteczek, np.

$$nA + mB = kC + lD \tag{7}$$

wówczas zapis stałej równowagi będzie miał następującą postać:

$$K = \frac{[A]^n \cdot [B]^m}{[C]^k \cdot [D]^l}. \tag{8}$$

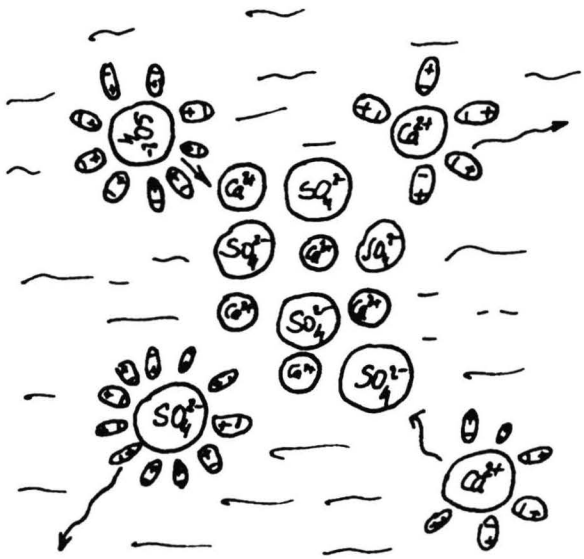
W analizie chemicznej specjalne znaczenie ma stan równowagi, w którym roztwór nasycony pewnego związku styka się z osadem tego samego związku. Układ złożony z roztworu nasyconego i osadu jakiejkolwiek substancji należy do układów niejednorodnych (heterogenicznych). Roztwory właściwe są oczywiście układami jednorodnymi (homogenicznymi). W układzie niejednorodnym, jaki tworzy się podczas strącania osadów istnieje nieustanna wymiana substancji, gdyż część osadu stale rozpuszcza się, a w miarę przesycania roztworu, równoważna ilość substancji wytrąca się. Schematycznie przedstawiono ten proces dla osadów jonowych na rys. 2.



Rys. 2. Równowaga pomiędzy osadem i roztworem nasyconym $CaSO_4$

Przyczyną rozpuszczania jest akcja dipolowych cząsteczek wody, które w odpowiedniej temperaturze są w stanie odrywać jony od sieci krystalicznej i uprowadzać je w postaci jonów uwodnionych w głąb roztworu. Gdy stężenie jonów hydratowanych w roztworze wzrośnie wyraźnie, będą one zderzać się ze sobą i odtwarzać znów sieć krystaliczną tworząc zarodek nowego kryształu. Może nastąpić również pokazany na rysunku 3 poces ponownego zderzania się jonu uwodnionego z aktywną powierzchnią kryształu, który wskutek niewysycenia sił wiążących przyciąga jony, powiększając swoją masę. W ten sposób ustala się w roztworze nasyconym równowaga dynamiczna między osadem a jego jonami w roztworze. Proces ten przypomina odwracalne reakcje chemiczne po ustaleniu się równowagi chemicznej. Może on zachodzić zarówno w przypadku kryształów o budowie jonowej, jak również w przypadku kryształów molekularnych, w których elementami przechodzącymi do roztworu będą cząsteczki lub ich fragmenty.

Jak można ująć matematycznie proces równowagi w układzie osad – roztwór? Zauważmy, że prędkość procesu rozpuszczania w określonej, stałej temperaturze zależy jedynie od siły przyciągania wzajemnego (wiązania) elementów sieci krystalicznej i od jej wrażliwości na działanie cząsteczek rozpuszczalnika, a więc od czynników niezmiennych w czasie.



Rys. 3. Równowaga dynamiczna pomiędzy siecią jonową kryształu $CaSO_4$ a jonami Ca^{2+} i SO_4^{2-} w roztworze

Zatem prędkość rozpuszczania, gdy pominąć czynnik dyfuzji (transportu masy od powierzchni), jest w stałej temperaturze stała: $V_1 = k_1$. Szybkość procesu odwrotnego, a więc procesu zderzenia się jonów lub cząsteczek i odtwarzania sieci krystaliczennj osadu jest natomiast proporcjonalna do stężenia ich w roztworze. Dla przytaczanego przykładu równowagi $CaSO_4$ – roztwór, prędkość strącania V_2 wyrazimy wzorem:

$$V_2 = k_2 \cdot [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot f_{SO_4^{2-}} \qquad (9)$$

w którym k_2 jest stałym współczynnikiem proporcjonalności, a f oznacza współczynnik aktywności jonów. Ponieważ mamy do czynienia z substancjami trudnorozpuszczalnymi i małymi stężeniami, siła jonowa jest niewielka i współczynniki f są bliskie jedności wzór (9) można uprościć, nadając mu postać:

$$V_2 = k_2 \cdot [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]. \qquad (10)$$

W momencie równowagi $V_1 = V_2$, czyli

$$k_1 = k_2 \cdot [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]. \tag{11}$$

Ponieważ iloraz liczb stałych jest również wielkością stałą, mamy:

$$I_{CaSO_4} = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]. \tag{12}$$

Stosunek stałych $\frac{k_1}{k_2}$ oznaczyliśmy symbolem I_{CaSO_4} lub ogólnie I_R.

Z powyższego rozumowania wynika wniosek istotny dla praktyki analitycznej. Niezależnie od zmian stężenia poszczególnych jonów, w nasyconym roztworze elektrolitu trudnorozpuszczalnego, iloczyn ze stężeń jego jonów w stałej temperaturze jest wielkością stałą. Nosi on nazwę iloczynu rozpuszczalności. Pojęcie „iloczyn rozpuszczalności" można stosować do elektrolitów, których rozpuszczalność nie przekracza 0,001 mola w dm^3 roztworu. Jeżeli w roztworze wystąpią inne elektrolity, co ma miejsce prawie zawsze w praktyce analitycznej, to należałoby uwzględniać zmniejszenie się wartości współczynników f w równaniu (9). Zjawisko oddziaływania obcych elektrolitów na osad nosi nazwę efektu solnego. Ponieważ I_R jest wielkością stałą, zwiększenie siły jonowej roztworu i idące za tym obniżenie wartości f spowoduje wzrost stężeń jonów w stanie równowagi i wzrost rozpuszczalności. Na przykład dla AgCl mamy:

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = 10^{-9,7} \text{ czyli } [Ag^+] = 10^{-4,85}$$

$$[Ag^+] \cdot f_{Ag^+} \cdot [Cl^-] \cdot f_{Cl^-} = 10^{-9,7}$$

lub

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = \frac{10^{-9,7}}{f_{Ag^+} \cdot f_{Cl^-}}.$$

Jeżeli dodamy do roztworu tyle HNO_3, że stężenie wyniesie 0,2 m, wówczas jak z obliczeń wynika $f_{Ag^+} = f_{Cl^-} = 0{,}6$ i

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = \frac{10^{-9,7}}{0{,}36} = \frac{10^{-9,7}}{10^{-0,44}} = 10^{-9,26}.$$

Zatem $[Ag^+] = 10^{-4,63}$, czyli nastąpiło 1,7-krotne zwiększenie rozpuszczalności chlorku srebrowego po dodaniu HNO_3.

W przypadku, gdy sól dysocjuje na więcej niż dwa różne rodzaje jonów, iloczyn rozpuszczalności przyjmuje postać rozbudowaną, np. dla osadu $MgNH_4PO_4 \rightleftharpoons Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-}$, zapiszemy:

$$I_{MgNH_4PO_4} = [Mg^{2+}] \cdot [NH_4^+] \cdot [PO_4^{3-}].$$

Gdy natomiast sól dysocjuje na dwa lub więcej jednakowych jonów, stężenia ich we wzorze na iloczyn rozpuszczalności należy podnieść do odpowiedniej potęgi, np. dla osadu:

$$Ca_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$$

$$I_{Ca_3(PO_4)_2} = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2.$$

Rozpuszczalność osadów możemy oznaczać dwojako: albo w molach lub w gramach na 1 dm^3 roztworu, albo jako iloczyn rozpuszczalności I_R. Porównywanie rozpuszczalności dwu związków za pomocą iloczynów rozpuszczalności jest poprawne tylko wtedy, kiedy skład ich jest jonowo identyczny, np. są to substancje o wzorze ogólnym AB, A_2B_2 czy też ABC. Kiedy trzeba porównywać związki o różnych wzorach ogólnych, należy uwzględnić ich budowę i na podstawie danych zaczerpniętych z poniższej tablicy obliczać żądane wielkości. Poniżej przytoczono wzory do obliczania stężeń molowych substancji trudnorozpuszczalnych i stężeń jonów na podstawie znajomości wartości iloczynów rozpuszczalności I_R.

Typ związku	I_R	Rozpuszczalność, mol/l		
		związku	kationu A	anionu B
AB	$[A^+]\cdot[B^-]$	$\sqrt{I_R}$	$\sqrt{I_R}$	$\sqrt{I_R}$
A_2B	$[A^+]^2\cdot[B^{2-}]$	$\sqrt[3]{\frac{I_R}{4}}$	$2\sqrt[3]{\frac{I_R}{4}}$	$\sqrt[3]{\frac{I_R}{4}}$
A_3B	$[A^+]^3\cdot[B^{3-}]$	$\sqrt[4]{\frac{I_R}{27}}$	$3\sqrt[4]{\frac{I_R}{27}}$	$\sqrt[4]{\frac{I_R}{27}}$
A_3B_2	$[A^{2+}]^3\cdot[B^{3-}]^2$	$\sqrt[5]{\frac{I_R}{108}}$	$3\sqrt[5]{\frac{I_R}{108}}$	$2\sqrt[5]{\frac{I_R}{108}}$
A_nB_m	$[A^{m+}]^n\cdot[B^{n-}]^m$	$\sqrt[n+m]{\frac{I_R}{n^n m^m}}$	$n\cdot\sqrt[n+m]{\frac{I_R}{n^n m^m}}$	$m\cdot\sqrt[n+m]{\frac{I_R}{n^n m^m}}$

Porównując bezpośrednio wartości iloczynów rozpuszczalności chlorku srebra ($I_R = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$) i chromianu srebra ($I_R = 5 \cdot 10^{-12}$) można by wysunąć błędny wniosek, że z roztworów zawierających jony Cl^- i CrO_4^{-2} po wprowadzeniu jonów Ag^+ pierwszy stąci się osad Ag_2CrO_4. Jeżeli jednak obliczy się w obu przypadkach, odpowiadające tym wartościom I_R stężenia $[Ag^+]$ to:

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1{,}1 \cdot 10^{-10} \qquad [Ag^+] = 1{,}1 \cdot 10^{-10} = 1{,}05 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l},$$

$$[Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-12} \qquad [Ag^+] = 2 \cdot \sqrt[3]{\frac{5 \cdot 10^{-12}}{2^2}} = 2{,}2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}.$$

Z obliczeń wynika, że chlorek srebra zaczyna się strącać jako pierwszy, ponieważ już przy stężeniu $[Ag^+] = 1{,}05 \cdot 10^{-5}$ mola/dm^3.

Orientacja w zróżnicowanych wartościach I_R różnych związków tego samego pierwiastka dostarcza ważnych wniosków analitycznych. Strącanie osadu soli trudnorozpuszczalnej zaczyna się po przekroczeniu w roztworze takich stężeń jonów, których iloczyn będzie większy lub conajmniej równy wartości iloczynu rozpuszczalności w danej

temperaturze. Jeżeli roztwór ma tendencję do przesycania się, wówczas strącanie może nie nastąpić lub nastąpi po pewnym czasie. Wniosek ten dla omawianego wcześniej siarczanu wapnia możemy zapisać następująco:

a) w roztworze nienasyconym

$$[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] < I_{CaSO}$$

b) w roztworze nasyconym

$$[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = I_{CaSO}$$

c) w roztworze przesyconym

$$[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] > I_{CaSO_4}.$$

Kiedy w roztworze występuje dwa lub więcej rodzajów jonów o tym samym ładunku reagujących z jonem dodawanym do roztworu z utworzeniem osadu, to najpierw wytrąci się osad, którego iloczyn rozpuszczalności jest najmniejszy, po czym o ile wystarczy odczynnika strącającego, będą wytrącać się osady w kolejności wzrastających wartości I_R. Możliwość wykorzystania tego zjawiska do rozdzielania jonów występuje np. w przypadku wytrącania jodków, bromków i chlorków jonami srebra Ag^+.

Iloczyny rozpuszczalności wynoszą: $I_{AgCl} = 10^{-10}$, $I_{AgBr} = 4 \cdot 10^{-13}$, $I_{AgI} = 10^{-16}$, a zatem najpierw strąci się jodek srebra, a potem bromek a na końcu chlorek srebra. Z równań na iloczyny rozpuszczalności można obliczyć jaki będzie stosunek stężeń jonów $[Br^-]$: $[Cl^-]$ i $[I^-]$: $[Cl^-]$ w momencie rozpoczęcia strącania chlorków. Wynoszą one:

$$[Br^-]: [Cl^-] = \frac{I_{AgBr}}{I_{AgCl}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ oraz } [I^-] : [Cl^-] = \frac{I_{AgI}}{I_{AgCl}} = 10^{-6}$$

a więc oddzielenie jodków od chlorków można przeprowadzić niemal ilościowo, a bromek od chlorków tylko jakościowo.

Drugi ważny dla analizy wniosek wypływa ze stałości iloczynu rozpuszczalności w określonej stałej temperaturze. Otóż zmiana stężenia jednego z jonów w roztworze będącym w dynamicznej równowadze z roztworem, musi spowodować odpowiednią zmianę stężenia drugiego jonu, tak aby ich iloczyn rozpuszczalności pozostał stały. Doświadczalnie potwierdzono ten wniosek, obserwując że dodanie do roztworu danego elektrolitu trudnorozpuszczalnego jakichkolwiek elektrolitów ze wspólnym jonem obniża jego rozpuszczalność i powoduje strącanie dodatkowej masy osadu. Wniosek ten można sformułować jeszcze inaczej: pełne wytrącanie jonu strącanego wymaga stosowania odczynnika strącającego w nadmiarze. Wyjątek stanowi przypadek, kiedy z jonami strącającymi tworzy się kompleks łatworozpuszczalny. Znając wartość iloczynu rozpuszczalności $CaSO_4$, możemy np. przewidzieć ile razy zmniejszy się rozpuszczalność soli, jeżeli do strącania w reakcji $CaCl_2 + Na_2SO_4 + 2NaCl$, zastosujemy taki nadmiar Na_2SO_4, że jego stężenie w roztworze wyniesie 0,1 mola/dm^3. Stężenie molowe $CaSO_4$ w roztworze nasyconym obliczymy następująco:

$$I_{CaSO_4} = 2{,}3 \cdot 10^{-4}$$

$$[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = x^2 = 2{,}3 \cdot 10^{-4}$$

gdzie x = stężenie molowe $CaSO_4$ i jonowe Ca^{2+} oraz SO_4^{2-}

$$x = \sqrt{2{,}3\ 10^{-4}} = 1{,}5 \cdot 10^{-2}\ \text{mol/dm}^3.$$

Jeżeli natomiast stężenie jonów siarczanowych w roztworze będzie utrzymywane w wysokości 0,1 m, to uwzględniając je we wzorze na iloczyn rozpuszczalności otrzymamy:

$$[Ca^{2+}] = x, \qquad [SO_4^{2-}] = x + 0{,}1$$

$$x(x + 0{,}1) = 2{,}3\ 10^{-4}$$

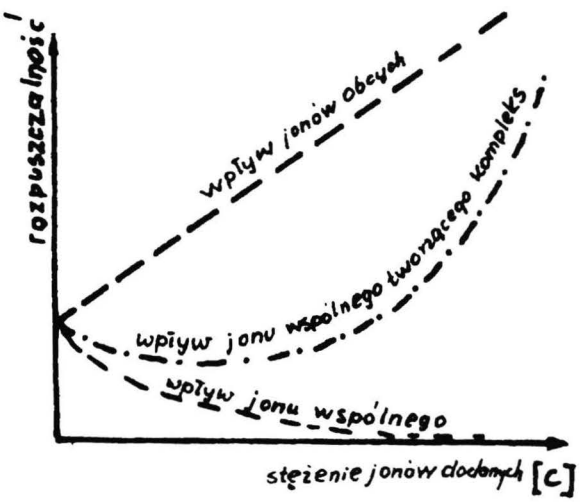
$$x \cong 2{,}3\ 10^{-3}\ \text{mol/dm}^3.$$

Zatem w obecności 0,1 M nadmiaru odczynnika strącającego rozpuszczalność $CaSO_4$ obniży się $15 \cdot 10^{-3} : 2{,}3 \cdot 10^{-3}$, tj. około siedmiokrotnie.

Reasumując, wprowadzenie dodatkowej ilości do roztworu nad osadem może w zależności od ich rodzaju spowodować trzy różne efekty:

a) jon wspólny – obniżenie rozpuszczalności,
b) jon obcy – zwiększenie rozpuszczalności na drodze efektu solnego,
c) jon kompleksujący – zwiększenie rozpuszczalności, gdy kompleks jonowy jest lepiej rozpuszczalny.

Zależność tę pokazano na rysunku 4.



Rys. 4. Wpływ jonów zawartych w roztworze na rozpuszczalność osadu

4.2. Rozpuszczanie osadów

Często w analizie jakościowej napotykamy na związki trudnorozpuszczalne, które celem zbadania należy przeprowadzić do roztworu.

Ponieważ bezpośrednie rozpuszczanie w wodzie nawet w temperaturze wrzenia nie prowadzi do celu, stosuje się postępowanie pośrednie i przeprowadza związek bardzo trudnorozpuszczalny w łatwiej rozpuszczalny, wykorzystując różnice w iloczynach rozpuszczalności.

Powyższy problem rozpatrzymy na przykładzie siarczanu baru $BaSO_4$, który nie rozpuszcza się także w kwasach. Jeżeli natomiast ogrzewać go dłużej w stężonym roztworze węglanu sodowego, przechodzi on stopniowo w węglan baru. Po odsączeniu węglanu baru i przemyciu celem usunięcia jonów SO_4^{2-}, węglan ten rozpuszcza się w kwasie solnym lub octowym. Ponieważ nad osadem $BaSO_4$ znajduje się pewna ilość jonów Ba^{2+}, po dodaniu Na_2CO_3 ustali się równowaga:

$$CO_3^{2-} + Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaCO_3\downarrow + SO_4^{2-},$$

która będzie tym bardziej przesunięta w prawo, im wyższe będzie stężenie węglanów w roztworze. Ponieważ

$$I_{BaSO_4} = 10^{-10} < I_{BaCO_3} = 5 \cdot 10^{-9}$$

reakcja biegnie w pożądanym kierunku, kiedy stężenie jonów Ba^{2+} wynikłe z rozpuszczania siarczanu będzie większe od ich stężenia wynikającego z rozpuszczania $BaCO_3$:

$$\frac{I_{BaSO_4}}{[SO_4^{2-}]} \gg \frac{I_{BaCO_3}}{[CO_3^{2-}]}.$$

Przekształcając powyższą nierówność mamy:

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} \gg \frac{I_{BaCO_3}}{I_{BaSO_4}} > \frac{5 \cdot 10^{-9}}{10^{-10}} = 50.$$

Aby przeprowadzić $BaSO_4$ w $BaCO_3$ stężenie węglanów powinno być 50-krotnie wyższe od stężenia siarczanów. Gdy stężenie SO_4^{2-} wzrośnie do takiej wartości, że będzie stanowić 1/50 stężenia węglanów, przemiana ustanie. Aby kontynuować proces, należy osad odsączyć od roztworu, przemyć dla lepszego usunięcia jonów SO_4^{2-} i ponownie

ogrzewać z nasyconym roztworem Na_2CO_3. Po kilkakrotnym wykonaniu takiego cyklu, siarczan baru przejdzie ilościowo w węglan baru.

Wartości iloczynów rozpuszczalności podawane są w tablicach w postaci wartości liczbowych w zapisie potęgowym lub dla uproszczenia można też podawać ujemne logarytmy iloczynów rozpuszczalności oznaczone symbolem pI. I tak dla $BaSO_4$ $I_{BaSO_4} \cong 10^{-10}$, a pI $= -\log I_{BaSO_4} = -\log 10^{-10} = +10$. Natomiast dla $BaCO_3$ mamy: $I_{BaCO_3} = 5 \cdot 10^{-9}$, a $pI_{BaCO} = -\log (5 \cdot 10^{-9}) = 9 - \log 5 \cong +8{,}2$. Większa wartość pI oznacza zatem, przy tym samym typie substancji, jej niższą rozpuszczalność. Wykładniki iloczynów rozpuszczalności przytoczono w tabeli 3, natomiast iloczyny rozpuszczalności najczęściej spotykanych substancji trudno rozpuszczalnych przytoczono w tabeli 4. Wartości te odnoszą się w zasadzie do większych kryształów substancji krystalicznych, gdyż iloczyn rozpuszczalności zależy także od stanu powierzchni osadu. Iloczyny rozpuszczalności związków wytrąconych w postaci koloidów mogą znacznie odbiegać od wartości tablicowych (są większe). Wpływ wielkości kryształów na rozpuszczalność substancji krystalicznej można ocenić na przykładzie $BaSO_4$. Jeżeli średni wymiar kryształów wynosi 0,0018 mm, rozpuszczalność jest równa 0,0022 g $BaSO_4/dm^3$, podczas gdy kryształy o wymiarach 0,0011 mm mają rozpuszczalność 0,0415 g $BaSO_4/dm^3$, a zatem mniejsze kryształy mają rozpuszczalność do 80% większą od dużych kryształów. Obliczono, że kryształy $BaSO_4$ o wymiarach 0,00004 mm są 100 razy lepiej rozpuszczalne od kryszatałów dużych. Zaobserwoowano także, iż ta różnica rozpuszczalności jest stosunkowo mała gdy kryształy są miękkie. Np. kryształy miękkiego PbI_2 o wymiarze 0,00004 mm są tylko 1,4 razy lepiej rozpuszczalne od krystałów dużych. Dla substancji tworzących kryształy o znacznej twardości, to zróżnicowanie rozpuszczalności dla różnych rozmiarów ziaren można wytłumaczyć obniżeniem energii powierzchniowej. Napięcie powierzchniowe, występujące na granicy fazy stałej z cieczą dąży do zmniejszenia powierzchni do możliwie najniższej wartości, w wyniku czego obserwuje się tendencję do rozpuszczania się małych kryształów i strącania jonów na powierzchni kryształów większych. Tendencję tę wykorzystuje się w procesie tzw. „dojrzewania" kryształów.

Tabela 3

Wykładniki iloczynów rozpuszczalności niektórych trudno rozpuszczalnych związków

Związek	$pI_R = -\log I_R$	Związek	$pI_R = -\log I_R$
AgBr	12,4	Hg_2Br_2	20,9
AgCl	9,96	Hg_2Cl_2	17,5
Ag_2CrO_4	11,7	HgS	52,4
AgI	16,0	$KClO_4$	2,1
Ag_2S	49,5	K_2PtCl_6	5,9
AgSCN	12,0	$MgCO_3$	3,7
$Al(OH)_3$	32,7	$MgNH_4PO_4$	12,6
$BaCO_3$	8,2	$Mg(OH)_2$	10,9
$BaCrO_4$	9,7	MnS	15,1
$BaSO_4$	10,0	$PbCl_2$	4,8
Bi_2S_3	96,8	$PbCrO_4$	13,8
$CaCO_3$	7,9	$PbSO_4$	8,0
CaC_2O_4	8,1	$Sb(OH)_3$	41,4
$Ca_3(PO_4)_2$	25,0	$Sn(OH)_2$	25,3
$CaSO_4$	4,3	SnS	26,0
CdS	27,8	$SrCO_3$	8,8
$Cr(OH)_3$	30,2	SrC_2O_4	7,3
CuCl	6,0	$SrSO_4$	6,6
CuI	11,3	IIBr	5,7
$Cu(OH)_2$	19,8	IICl	3,8
Cu_2S	46,7	III	7,6
CuSCN	10,8	II_2S	22,2
$Fe(OH)_2$	13,5	$Zn(OH)_2$	16,8
$Fe(OH)_3$	37,4	ZnS	25,3

„Dojrzewanie" kryształów przeprowadza się w ten sposób, że świeżo wytrącony osad pozostawia się w probówce na łaźni wodnej w temperaturze 80-90°C na czas od kilkunastu minut do jednej godziny i następnie odstawia do ponownego ochłodzenia. Tak spreparowany osad zawiera większe kryształy niż osad wyjściowy, a więc wytrącenie jest pełniejsze, a ponadto, co jest istotne dla skrócenia operacji sączenia, taki osad łatwiej opada w czasie wirowania i daje się łatwiej oddzielać od roztworu na sączku bibułowym. Ponadto, kryształy większe są czystsze

od małych, gdyż prawdopodobieństwo przypadkowego wbudowania obcego jonu w sieć narastającego kryztału jest mniejsze w procesie powolnego wzrostu niż w toku szybkiego tworzenia się dużej liczby małych kryształów w środowisku o dużym stopniu przesycenia. W trakcie „dojrzewania" (zwanego niekiedy także starzeniem osadu) mogą zachodzić także przemiany fazowe, tzn. zamiana jednej sieci krystalicznej w inną modyfikację o niższej energii wewnętrznej, bez zmiany składu chemicznego osadu. Szybkość przemiany fazowej jest proporcjonalna do temperatury. Najważniejszą konsekwencją analityczną przemiany fazowej jest to, że odmiana trwała jest trudniej rozpuszczalna od nietrwałej. Podczas procesu „dojrzewania" mogą zachodzić także reakcje chemiczne. I tak np. po wytrąceniu NiS i CoS, przebiega pod wpływem tlenu z powietrza szybkie utlenienie do Ni(OH)S i Co(OH)S połączone z silnym obniżeniem rozpuszczalności osadu i poprawę jego zdolności do odsączania.

Tabela 4

Rozpuszczalność i iloczyn rozpuszczalności niektórych substancji trudno rozpuszczalnych (w temperaturze pokojowej)

Wzór substancji	Rozpuszczalność		Iloczyn rozpuszczalności
	w gramach na litr	w molach na litr	
$KHC_4H_4O_6$	3,2	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$[K^+] \cdot [HC_4H_4O_6] = 3 \cdot 10^{-4}$
$Mg(OH)_2$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 5 \cdot 10^{-12}$
$MgNH_4PO_4$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$[Mg^{2+}] \cdot [NH_4^+] \cdot [PO_4^{3-}] = 2,5 \cdot 10^{-12}$
$BaCO_3$	$1,76 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$[Ba^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 8 \cdot 10^{-9}$
BaC_2O_4	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$[Ba^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] = 1,62 \cdot 10^{-7}$
$BaCrO_4$	$3,93 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$	$[Ba^{2+}] \cdot [CrO_4^{2-}] = 2,4 \cdot 10^{-10}$
$BaSO_4$	$2,45 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}$
$SrSO_4$	$9,7 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$[Sr^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 2,8 \cdot 10^{-7}$
SrC_2O_4	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$[Sr^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] = 5,6 \cdot 10^{-8}$
$SrCO_3$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$[Sr^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 1,6 \cdot 10^{-9}$
$CaSO_4\,2H_2O$	2,0	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 1,4 \cdot 10^{-4}$
$CaCO_3$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$[Ca^{2+}] \cdot CO_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-9}$
CaC_2O_4	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$[Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] = 2,57 \cdot 10^{-9}$

Tabela 4(c.d.)

Wzór substancji	Rozpuszczalność		Iloczyn rozpuszczalności
	w gramach na litr	w molach na litr	
$Fe(OH)_2$	$4{,}4 \cdot 10^{-4}$	$4{,}9 \cdot 10^{-6}$	$[Fe^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 4{,}8 \cdot 10^{-16}$
$Fe(OH)_3$	$2{,}0 \cdot 10^{-8}$	$1{,}9 \cdot 10^{-10}$	$[Fe^{3+}] \cdot [OH^-] = 3{,}8 \cdot 10^{-38}$
FeS	$5{,}3 \cdot 10^{-8}$	$6{,}0 \cdot 10^{-10}$	$[Fe^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 3{,}7 \cdot 10^{-19}$
$Mn(OH)_2$	$1{,}9 \cdot 10^{-3}$	$2{,}1 \cdot 10^{-5}$	$[Mn^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 4{,}0 \cdot 10^{-14}$
MnS	$3{,}2 \cdot 10^{-6}$	$3{,}7 \cdot 10^{-8}$	$[Mn^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 1{,}4 \cdot 10^{-15}$
$Zn(OH)_2$	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$	$[Zn^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 1{,}0 \cdot 10^{-17}$
ZnS	$3{,}3 \cdot 10^{-10}$	$3{,}5 \cdot 10^{-12}$	$[Zn^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 1{,}2 \cdot 10^{-23}$
NiS	$1{,}1 \cdot 10^{-11}$	$1{,}2 \cdot 10^{-12}$	$[Ni^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 1{,}4 \cdot 10^{-24}$
AgCl	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	$1{,}25 \cdot 10^{-5}$	$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1{,}56 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	$8{,}8 \cdot 10^{-7}$	$[Ag^+] \cdot [Br^-] = 7{,}7 \cdot 10^{-13}$
AgI	$2{,}8 \cdot 10^{-6}$	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$	$[Ag^+] \cdot [I^-] = 1{,}5 \cdot 10^{-16}$
Ag_2S	$7{,}3 \cdot 10^{-15}$	$3{,}4 \cdot 10^{-17}$	$[Ag^+]^2 \cdot [S^{2-}] = 1{,}6 \cdot 10^{-49}$
$PbCl_2$	11,0	$3{,}9 \cdot 10^{-2}$	$[Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = 2{,}4 \cdot 10^{-4}$
PbI_2	$6{,}0 \cdot 10^{-1}$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$[Pb^{2+}] \cdot [I^-] = 8{,}7 \cdot 10^{-9}$
$PbSO_4$	$4{,}5 \cdot 10^{-2}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$[Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 2{,}2 \cdot 10^{-8}$
PbS	$7{,}9 \cdot 10^{-13}$	$3{,}3 \cdot 10^{-15}$	$[Pb^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 1{,}1 \cdot 10^{-29}$
CuS	$8{,}8 \cdot 10^{-21}$	$9{,}2 \cdot 10^{-23}$	$[Cu^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 8{,}5 \cdot 10^{-45}$
CdS	$8{,}6 \cdot 10^{-13}$	$6{,}0 \cdot 10^{-15}$	$[Cd^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 3{,}6 \cdot 10^{-29}$
HgS	$1{,}5 \cdot 10^{-24}$	$6{,}3 \cdot 10^{-27}$	$[Hg^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 4 \cdot 10^{-53}$

W praktyce spotykamy się z substancjami o szeroko zróżnicowanej rozpuszczalności. Stwarza to pytanie, czy można „a priori" określić rozpuszczalność na podstawie znajomości wzoru i przesłanek teoretycznych? Brak co prawda ścisłych praw rządzących rozpuszczalnością, można jednak w przybliżeniu przyjąć, że przyciąganie jonowe (a więc opór przeciw rozpuszczeniu) będzie największe pomiędzy kationami i anionami o małych rozmiarach oraz pomiędzy jonami o ładunkach przeciwnych i o wysokich wartościach bezwzględnych ładunków. W tabeli 5 obok promieni jonowych, podano rozpuszczalność szeregu typowych soli dla temepartury $+20°C$, a molach na 1 dm^3 wody. Liczby określają potęgę 10 przybliżonej wartości rozpuszczalności, np. $-5 = 10^{-5}$ moli/dm^3 H_2O. Na ogół substancje zbudowane z małych jonów lub z jonów o dużym ładunku (a także zawierające oba rodzaje jonów) są trudnorozpuszczalne.

Tabela 5

Przybliżona rozpuszczalność molowa niektórych soli w 20°C wyrażona jako wykładniki potęgi o podstawie 10

Jon		F^-	Cl^-	Br^-	I^-	OH^-	NO_3^-	S^{2-}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}
	Promień (Å)	1,36	1,81	1,95	2,16	1,30		1,84			
Na^+	0,95	0	1	1	1	1	1	0	0	0	0
Ag^+	1,26	1	−5	−6	−8		1		2	−4	−7
K^+	1,33	1	0	1	1	1	10		0	1	1
Mg^{2+}	0,65	−3	1	1	1	−4	1		0	−2	−5
Zn^{2+}	0,74	−1	1	1	1	−6	1	−12	0	−5	
Cu^{2+}	0,72		1			−7	1	−17	0	−5	
Ni^{2+}	0,69		1	1	0	−6	1	−10	0	−4	
Fe^{2+}	0,83		1	1		−5	1	−9	0	−6	
Ca^{2+}	0,99	−4	1	1	1	−2	1		−2	−4	−9
Sn^{2+}	0,93		1		−2	−9		−13	0		
Hg^{2+}	1,10		−1	−2	−9	−8		−27			
Pb^{2+}	1,20	−3	−3	−3	−4	−5	0	−14	−4	−7	−11
Ba^{2+}	1,35	−2	0	0	1	−1	−1		−5	−5	
Al^{3+}	0,41	−1	1			−11			0		−3
Cr^{3+}	0,63					−8					
Fe^{2+}	0,80		0			−10	1	−18			

Istnieją jednakże wyjątki, wskazujące że promień jonu i jego ładunek nie są wyłącznymi czynnikami decydującymi o rozpuszczalności. Wyjątkiem takim jest np. lepsza rozpuszczalność soli sodowych niż potasowych, co wiąże się z dużą tendencją jonu Na^+ do otaczania się cząsteczkami wody. Również $HgCl_2$ jest lepiej rozpuszczalny od HgI_2, choć jon Cl^- jest mniejszy od jonu jodkowego I^-. Małą rozpuszczalność HgI_2 tłumaczymy znacznym stopniem kowalencyjności wiązania Hg-I. Czynnikami obniżającymi rozpuszczalność substancji w wodzie są: zwiększony stopień kowalencyjności wiązań, duża symetria jonów, wysoka energia sieci krystalicznej. Natomiast na wzrost rozpuszczalności może wpłynąć hydratacja jonów, izolująca działanie wody na jony przeciwnych znaków oraz tworzenie jonów kompleksowych w roztworze. Działanie tych czynników jest trudne do precyzyjnego określania, toteż wartości iloczynów rozpuszczalności ustalono doświadczalnie.

4.3. Wpływ pH na wytrącanie osadów o charakterze amfoterycznym

Jeżeli do roztworu soli glinowych Al^{3+} dodawać stopniowo roztworu zasady sodowej NaOH, początkowo obserwuje się wytrącanie białego koloidalnego $Al(OH)_3$, a następnie osad ulega rozpuszczeniu. Zaobserwowane zjawisko wydaje się zaprzeczać regule mówiącej, że nadmiar odczynnika strącającego sprzyja całkowitemu wytrąceniu danego rodzaju jonów (tu jonów glinowych). Rozpuszczanie następuje wskutek reakcji $Al(OH)_3$ z mocną zasadą:

$$Al(OH)_3 + NaOH \longrightarrow NaAlO_2 + 2H_2O$$

w wyniku której powstaje rozpuszczalny glinian sodu. Jeżeli biały, koloidalny wodorotlenek glinu pozostaje w równowadze z roztworem, należy przypuszczać że obok siebie będą występować wszystkie jony biorące udział w powyższej reakcji, a stan równowagi zapiszemy następująco:

$$\underset{\text{dysocjacja zasadowa}}{Al^{3+}} + 3OH^- \rightleftharpoons \underset{\text{wodorotlenek rozpuszczony}}{Al(OH)_3} \rightleftharpoons \underset{\text{dysocjacja kwasowa}}{AlO_2^-} + H^+ + H_2O$$

Dla dowolnego wodorotlenku amfoterycznego o wzorze MeO można napisać następujące ogólne równania równowag w roztworze:

$$MeOH + H_2O \rightleftharpoons MeO^- + H^+ \text{ dysocjacja kwasowa}$$

i

$$Me^+ + H_2O \rightleftharpoons MeOH + H^+ \text{ dysocjacja zasadowa}$$

Stała równowagi dla równania dysocjaji kwasowej ma postać: $K_{kw} = [MeO^-] \cdot [H^+]$, gdyż stężenie MeOH rozpuszczonego jest bardzo małe, a stężenie wody ma wartość stałą. Dla drugiego równania dysocjacji zasadowej: $K_{zas} = \dfrac{[H^+]}{[Me^+]}$.

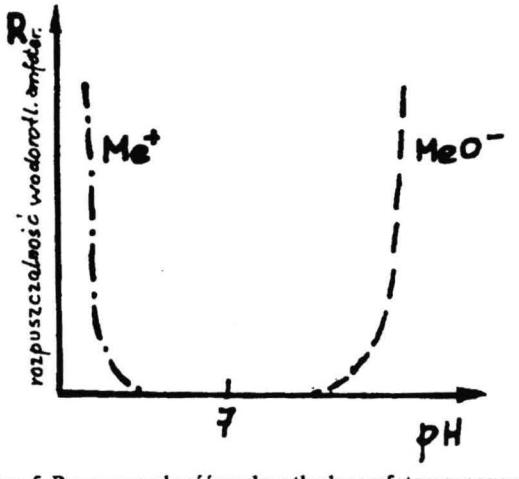
Całkowita rozpuszczalność wodorotlenku jest sumą stężeń wszystkich form występujących w roztworze: $R = [MeOH] + [MeO^-] + [Me^+]$. Jeżeli pominiemy bardzo małe stężenie MeOH i wykorzystamy zależności na K_{kw} i K_{zas}, otrzymamy następujące wyrażenie na rozpuszczalność:

$$R = \frac{K_{kw}}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_{zas}}. \tag{1}$$

Wychodząc z definicji pH, otrzymamy że:

$$R = K_{kw} \cdot 10^{pH} + \frac{10^{-pH}}{K_{zas}}. \tag{2}$$

Z równania (2) widać, że rozpuszczalność wodorotlenku amfoterycznego jest funkcją pH. Przebieg funkcji przedstawiono na rys. 5.



Rys. 5. Rozpuszczalność wodorotlenku amfoterycznego w zależności od pH roztworu

Na podstawie znajomości funkcji R = f(pH) można określić w jakim zakresie pH strącenie wodorotlenku amfoterycznego będzie całkowite. Powyższe zagadnienie ma znaczenie praktyczne, gdyż w analizie jakościowej kationów często strąca się wodorotlenki metali ciężkich.

Rozpatrzmy wpływ pH na strącanie wodorotlenków trudnorozpuszczalnych. Strącanie wodorotlenku nieamfoterycznego metalu n wartościowego przedstawia ogólnie poniższe równania:

$$Me^{n+} + nOH^- \longrightarrow Me(OH)_n.$$

Iloczyn rozpuszczalności takiego wodorotlenku ma postać:

$$I_{Me(OH)_n} = [Me^{n+}] \cdot [OH^-]^n \qquad (1)$$

po zlogarytmowaniu równania (1) i przedstawieniu pH = 14 − pOH, otrzymamy po zmianie znaków:

$$pI_{Me(OH)^n} = -\log[Me^{n+}] + n(14 - pH). \qquad (2)$$

Z równania (2) można wyprowadzić wzór na pH, które jest niezbędne, aby przy danym stężeniu jonów Me^{n+} zaczął się wytrącać odpowiedni wodorotlenek:

$$pH = \frac{1}{n}(14n - \log[Me^{n+}] - pI_{Me(OH)_n}). \qquad (3)$$

Na rysunku 5 przedstawiono zależność rozpuszczalności wodorotlenków metali w zależności od pH roztworu. Analizując przebieg linii dla Fe^{3+} widzimy, że $Fe(OH)_3$ zaczyna wytrącać się przy pH nieco większym od 1,5, a już przy pH wynoszącym 3,1 osiąga stężenie 10^{-5} M. Natomiast strącanie wodorotlenku magnezu wymaga zwiększenia pH ponad 9,5, a stężenie 10^{-5} M uzyskuje się dopiero w środowisku silnie zasadowym, przy pH 12.

Wodorotlenki amfoteryczne oznaczone liniami przerywanymi charakteryzowane są przez dwa odcinki. Np. dla jonów Cr^{3+} wytrącanie zaczyna się przy pH 3,8, a wartość stężenia $Cr(OH)_3$ 10^{-5} M uzyskuje się przy pH 5,6. W miarę wzrostu pH rozpuszczalność jeszcze maleje, ale już przy pH 11 osiąga z powrotem wartość 10^{-5} M, natomiast przy pH 14 stężenie $Cr(OH_4)^-$ w roztworze wynosi $10^{-1,8}$ M. Z wykresu możemy odczytać optymalny dla strącania wodorotlenków amfoterycznych

zakres pH. I tak dla $Al(OH)_3$ wynosi on: 4,8 – 7,4, dla $Cr(OH)_3$: 5,6 – 12. Z powyższych rozważań wynika wniosek, że strącanie określonych grup wodorotlenków należy prowadzić w ściśle dobranych zakresach pH, co można osiągnąć przez zastosowanie roztworów buforowych. Np. w środowisku buforu octanowego (0,1 M CH_3COOH + 0,1 M CH_3COONa) przy pH = 5 strącają się wodorotlenki Fe(III), Al(III) i Cr(III), a jony Co^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} pozostają w roztworze.

4.4. Wpływ pH na wytrącanie soli słabych kwasów

Nad osadem trudnorozpuszczalnej soli słabego kwasu ustala się równowaga $MeA\downarrow \rightleftharpoons Me^+ + A^-$.

Jeżeli do roztworu dodamy mocnego kwasu, a więc znacznie zwiększymy stężenie jonów H^+ nastąpi proces wiązania jonów A^- na niezdysocjowany kwas według reakcji:

$$H^+ + A^- \longrightarrow HA.$$

Usuwanie jonów A^- z roztworu spowoduje przesunięcie równowagi pierwszej reakcji w prawo, zatem osad będzie się rozpuszczał. Wpływ pH na wytrącanie soli słabych kwasów rozpatrzymy na przykładzie wytrącania siarczków metali ciężkich za pomocą siarkowodoru (lub tioacetamidu). Siarkowodór jest kwasem bardzo słabym, tzn. słabo zdysocjowanym. Reakcja dysocjacji siarkowodoru przebiega dwustopniowo:

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \quad \text{i} \quad HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}.$$

Pierwsza stała dysocjacji wynosi:

$$K_{1(H_2S)} = \frac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]} \cong 10^{-7}.$$

Druga stała dysocjacji wynosi:

$$K_{2(H_2S)} = \frac{[H^+] \cdot [S^{2-}]}{[HS^-]} \cong 10^{-15}.$$

Przyjmując, że nasycony wodny roztwór H_2S ma stężenie około 0,1 M w temperaturze 20°C i mnożąc stronami równania dla $K_1 = K_2$, otrzymujemy następujące wyrażenie na stężenie jonów siarczkowych w roztworze H_2S:

$$[S^{2-}] = \frac{[H_2S]}{[H^+]^2} \cdot 10^{-22} = 10^{-23} \cdot [H^+]^{-2}.$$

Wzór końcowy wyprowadzono zakładając, że stężenie H_2S po dysocjacji jest równe stężeniu ogólnemu. Z wzoru końcowego wynika ważne stwierdzenie: stężenie jonów siarczkowych jest odwrotnie proporcjonalne do kwadratu stężenia jonów wodorowych w roztworze. Im roztwór bardziej kwaśny, tym mniejsze jest stężenie jonów siarczkowych niezbędnych do wytrącania osadu siarczków metali ciężkich.

W tabeli 6 zestawiono wartości stężeń jonów siarczkowych dla szeregu roztworów stosowanych do wytrącania siarczków. Zwróćmy uwagę, że wielkość stężenia kwasu siarkowodorowego powyżej pewnej wartości pH ulega znacznemu obniżeniu.

Tabela 6

Stężenie H_2S i S^{2-} w zależności od pH roztworu (298°K)

Skład roztworu	H^+	pH	H_2S	S^{2-}
0,1 m H_2S 0,3 m HCl	0,3	0,5	0,1	10^{-22}
0,1 m H_2S 0,03 m HCl	$3 \cdot 10^{-2}$	1,5	0,1	10^{-20}
0,1 m H_2S	10^{-4}	4,0	0,1	10^{-15}
0,1 m H_2S w buforze octanowym	$2 \cdot 10^{-5}$	4,9	0,1	$3 \cdot 10^{-14}$
O,1 m H_2S w roz- obojętnym	10^{-7}	7,0	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-10}$
0,1 m $(NH_4)_2S$	$5 \cdot 10^{-10}$	9,3	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-7}$

Znając wartości iloczynów rozpuszczalności siarczków metali, przytoczone w tabeli 7 możemy obliczyć pH, które jest konieczne do wytrącania danego metalu w postaci siarczku.

Tabela 7

Iloczyny rozpuszczalności siarczków niektórych metali (298°K)

Siarczek	Iloczyn rozpuszczalności	Siarczek	Iloczyn rozpuszczalności
HgS	$4 \cdot 10^{-53}$	As_2S_3	$4 \cdot 10^{-29}$
CuS	$4 \cdot 10^{-38}$	MnS	$7 \cdot 10^{-16}$
PbS	$1 \cdot 10^{-29}$	Fes	$1 \cdot 10^{-19}$
Bi_2S_3	$2 \cdot 10^{-72}$	NiS	$3 \cdot 10^{-21}$
Cds	$7 \cdot 10^{-28}$	CoS	$7 \cdot 10^{-23}$
SnS	$1 \cdot 10^{-28}$	ZnS	$8 \cdot 10^{-26}$
Sb_2S_3	$3 \cdot 10^{-59}$		

Aby mógł wytrącać się osad siarczku, iloczyn ze stężeń jonów tworzących osad winien być większy niż iloczyn rozpuszczalności siarczku. Jeżeli więc chcemy wytrącić kation niemal całkowicie w postaci siarczku (tj. obniżyć stężenie kationu do wartości umownej 10^{-5} mol/dm^3) wówczas możemy obliczyć, jakie pH winien mieć roztwór. Tak np. aby wytrącić ilościowo Cd^{2+} jako CdS konieczne jest stężenie jonów siarczkowych:

$$[S^{2-}] = \frac{I_{Cd}}{[Cd^{2+}]} = \frac{7 \cdot 10^{-28}}{10^{-5}} = 7 \cdot 10^{-23} \text{ mol/dm}^3,$$

któremu odpowiada stężenie jonów wodorowych

$$[H^+] = \sqrt{\frac{[H_2S]}{[S^{2-}]} \cdot 10^{-22}} = \sqrt{\frac{10^{-1}}{7 \cdot 10^{-23}} \cdot 10^{-22}} = 3{,}2 \text{ mol/dm}^3.$$

Przyjęto, że $[H_2S] = 10^{-1}$ mol/dm^3.

Widać więc, że CdS wytrąca się już w środowisku kwaśnym. Łatwo zauważyć, że im większą wartość ma iloczyn rozpuszczalności od-

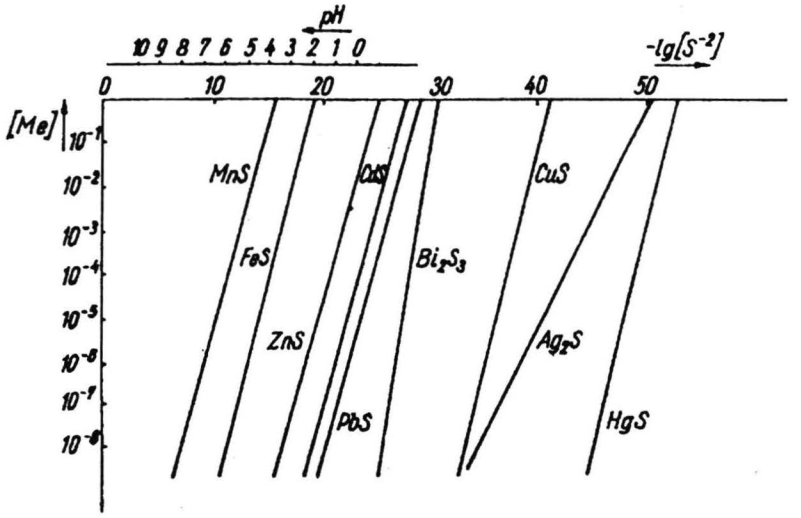
powiedniego siarczku, tym wobec wyższego pH ulega on strąceniu. Tak np. według analogicznych obliczeń CoS wytrąca się ilościowo wobec pH = 2,7 ($H^+ = 1{,}2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3). Z tego względu regulacja pH pozwala na oddzielenie kationów grupy siarkowodoru wytrącanych siarkowodorem lub tioacetamidem w środowisku kwaśnym) od kationów grupy II siarczku amonowego. Wytrącając siarkowodorem przy pH = 1 dokonuje się praktycznie ilościowego rozdzielenia metali na dwie grupy: strącają się w tych warunkach ilościowo Hg, Bi, Cu, Sb(III) As, Sn(II), Cd, Pb, As(III), a nie wytrącają się Zn, Co, Ni, Fe(II), Mn.

Opracowany w oparciu o podane wyżej rozwiązania wykres (rys. 6) pozwala na zorientowanie się w wartościach pH koniecznych do wytrącenia siarczków. Na osi odciętych wykresu podano wartości pH roztworu oraz odpowiadające im wartości $-\log[S^{-2}]$ a na osi rzędnych stężenia odpowiednich kationów, pozostających w roztworze podczas wytrącania siarczków (w skali logarytmicznej). Z wykresu widać np., że ilościowe wytrącenie Mn^{2+} (tzn. np. osiągnięcie $[Mn^{2+}] = 10^{-7}$ mol/dm^3) zachodzi wobec wartości $-\log[S^{2-}] = 10$, któremu odpowiada pH $\cong$ 6,8. Ilościowe wytrącenie trudnorozpuszczalnych siarczków (HgS, Ag_2S, CuS, Bi_2S_3) zachodzi wobec dużego strącenia jonów H^+, dla którego nie stosuje się już skali pH.

Doświadczenie wykazuje, że do wytrącenia siarczków należy stosować pH roztworu wyższe niż to wynika z podanych wyżej obliczeń. Tak więc, aby wytrącić ilościowo Cd^{2+} jako CdS należy dbać o to, aby było pH $\geqslant$ 1; w przypadku Pb^{2+} winno być pH > 0, wytrącanie Zn^{2+} należy prowadzić wobec pH > 3 (np. stosując bufor octanowy), Mn^{2+}, Fe^{2+} należy wytrącać wobec pH > 7. Należy pamiętać, że wytrącenie siarczków pociąga za sobą zwiększenie kwasowości roztworu, np:

$$Me^{2+} + H_2S \longrightarrow MeS\downarrow + 2H^+$$

stąd też konieczne jest w niektórych przypadkach wprowadzenie roztworów buforowych, gwarantujących stabilny poziom wartości pH podczas wytrącania.



Rys. 6. Logarytmiczny wykres strącania siarczków metali

4.5. Wytrącanie osadów z roztworów homogenicznych

Wytrącanie osadów wykonuje się na ogół przez powolne dodawanie roztworu odczynnika strącającego, w podwyższonej temperaturze i przy stałym mieszaniu (wstrząsaniu) roztworu. Tworzy się jednak w takim przypadku duża liczba zarodków krystalicznych i osad jest drobny, wymagający ulepszenia na drodze dojrzewania. Znacznie lepszą postać krystaliczną osadu otrzymuje się na drodze strącania z roztworów homogenicznych. Metoda ta polega na wprowadzeniu do roztworu

badanego odczynnika, który wytwarza jony wytrącające w powolnej reakcji chemicznej. Istnieją wtedy dogodne warunki wydzielania osadu, gdyż roztwór jonów wytrącających jest bardzo rozcieńczony, a nowe porcje jonów wytrącających powstają po związaniu w osad porcji poprzednich. Szczególnie duże znaczenie wśród odczynników tego rodzaju ma tioacetamid, którego zastosowanie do wytrącania siarczków omówiono w rozdziale 7.5.

Do innych reakcji wytrącania osadów sposobem homogenicznym można zastosować siarczan dimetylu (strącanie siarczanów), szczawian dimetylu (strącanie szczawianów), urotropinę (strącanie wodorotlenków). Odpowiednie, powolne reakcje chemiczne przebiegają następująco:

$$(CH_3)_2SO_4 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,CH_3OH + 2\,H^+ + SO_4^{2-}$$

siarczan dimetylu

$$(CH_3)_2C_2O_4 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,CH_3OH + 2\,H^+ + C_2O_4^{2-}$$

szczawian dimetylu

$$C_6H_{12}N_4 + 6H_2O \longrightarrow 6CH_2O + 4NH_3,$$

urotropina.

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

4.6. Rodzaje osadów analitycznych i ich zanieczyszczenia

W praktyce analitycznej spotykamy osady rodzajów: koloidalne i krystaliczne. Osady koloidalne są galaretowate, składają się z cząsteczek zawieszonych w roztworze i otoczonych cząsteczkami rozpuszczalnika, są trudne do odsączenia. Osady krystaliczne cechuje tendencja do łatwiejszego oddzielenia się od roztworu, substancja stała ma uporządkowaną budowę krystaliczną. Pod mikroskopem widać w osadzie wyraźne, ograniczone ścianami kryształy.

Osady krystaliczne powstają z zarodków krystalicznych, tworzących się po przekroczeniu iloczynu rozpuszczalności. Zarodki te narastają w procesie strącania, a struktura krystaliczna jest tym doskonalsza, im wolniej przebiega strącanie. Osady krystaliczne są zanieczyszczone znajdującymi się w roztworze obcymi jonami, wskutek adsorpcji, okluzji i w wyniku tworzenia kryształów mieszanych. Okluzja polega na mechanicznym zamykaniu obcych jonów z roztworu przez szybko rosnący kryształ. Strącaniu osadu może towarzyszyć postrącanie lub współstrącanie.

Postrącanie polega na powolnym strącaniu się na otrzymanym osadzie innego jonu, który powinien w zasadzie pozostać w roztworze. Np. na świeżo strąconym osadzie HgS i CuS nie znajduje się cynku, mimo że w roztworze są obecne jony Zn^{2+}, natomiast w miarę upływu czasu strąca się dodatkowo ZnS. W praktyce analitycznej w przypadku możliwości postrącania należy osad natychmiast oddzielać od roztworu nie stosując etapu dojrzewania.

Bardziej złożony przebieg ma zjawisko współstrącania – polegające na tworzeniu się roztworów stałych, czyli kryształów mieszanych, w sieci których występują różne rodzaje jonów jednego znaku lub też polegające na adsorpcji powierzchniowej. Adsorpcja taka zachodzi szczególnie często na osadach koloidalnych, mających bardzo rozbudowaną powierzchnię. Adsorpcja prowadzi do silnego zanieczyszczenia osadów koloidalnych, a dobre ich oczyszczenie wymaga podwójnego strącania. Polega ono na rozpuszczeniu strącanego osadu po jego odmyciu od roztworu macierzystego i na powtórnym strąceniu tym samym odczynnikiem strącającym. W roztworze po podwójnym rozpuszczeniu osadu stężenie obcych jonów jest już znacznie niższe niż przy pierwszym strącaniu i dlatego adsorbcja ich przez osad przy drugim strącaniu zachodzi w niewielkim stopniu. Praca z osadami koloidalnymi wymaga nieco odmiennego postępowania niż z osadami krystalicznymi. Strącanie należy prowadzić raczej w roztworze stężonym wobec elektrolitu koagulującego (często jest nim NH_4Cl), przez co następuje koagulacja zolu w żel, czyli przejście od pseudoroztworu (subtelnej zawiesiny) w osad odpowiedni do odsączenia lub odwirowania. Osady koloidalne przemywa się roztworami elektrolitów, aby zapobiec ich peptyzacji, czyli ponownemu przyciągnięciu cząsteczek wody i przejściu w zol.

5. REAKCJE UTLENIANIA I REDUKCJI W CHEMII ANALITYCZNEJ

5.1. Wiadomości wstępne

Wśród reakcji chemicznych możemy wyróżnić dwa ich różne typy:

1) reakcje wymiany i strącania osadów, które przebiegają bez przesunięcia elektronów pomiędzy reagującymi jonami, np. strącanie siarczanu baru

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2\,HCl$$

2) reakcje, których istota polega na przemieszczeniu elektronów między reagentami, w wyniku którego powstają nowe substancje; reakcje te noszą nazwę utleniania i redukcji (inaczej oksydacyjno-redukcyjne lub w skrócie redoks), a polegają one na wymianie elektronów pomiędzy czynnikiem redukującym (reduktorem), który oddaje elektrony i czynnikiem utleniającym (utleniaczem), który elektrony pobiera. Przykładem takich reakcji mogą być:

– redukcja jonów miedzi (II) żelazem do wolnej miedzi

$$Cu^{2+} + Fe \longrightarrow Cu + Fe^{2+}$$

– utlenienie jodków chlorem do wolnego jodu

$$2\,I^- + Cl_2 \longrightarrow I_2 + 2\,Cl^-$$

– utlenienie kwasu siarkowego (IV) tlenem do kwasu siarkowego (VI)

$$2\,H_2SO_3 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2SO_4$$

W trakcie tych reakcji następują zmiany stopnia utlenienia pierwiastków, czyli liczby elektronów związanych z danym atomem lub jonem i stanowiącym nadmiar lub niedomiar w stosunku do liczby atomowej pierwiastka w stanie wolnym. Proces pobierania elektronu określamy jako redukcję, czyli zmniejszeniu stopnia utleniania, natomiast proces oddania elektronu nosi nazwę utleniania i jest związany ze zwiększeniem stopnia utlenienia. W reakcji jonów miedzi (II) z żelazem, jony te pobierają elektrony od żelaza i redukują się do wolnej miedzi, a żelazo ze stanu wolnego przechodzi w jon dwudodatni, a więc utlenia się. W reakcji drugiej, jony jodkowe, jednoujemne, mające jeden nadmiarowy elektron oddają go atomom chloru; przechodzą w stan wolny, czyli utleniają się (elektrowartościowość wzrasta z -1 do 0). Chlor jest w tej reakcji utleniaczem, gdyż sam redukuje się do jonów Cl^-. W reakcji kwasu siarkowego (IV) z tlenem następuje utlenienie siarki czterododatniej S (IV) do siarki sześciododatniej S (VI) w kwasie siarkowym, co następuje poprzez oddanie dwu elektronów atomowi tlenu, który w postaci wolnej (zerowartościowy) redukuje się do dwuujemnego O^{2-}. Ponieważ w roztworach nie istnieją wolne elektrony, nieodzownym jest aby elektrony oddane przez jeden atom były przyłączane do innego atomu. W trakcie reakcji typu redoks zachodzą więc jednocześnie dwa wzajemnie sprzężone procesy: utlenianie i redukcja. Przebieg tych procesów możemy przedstawić oddzielnie. Dla reakcji jonów Cu^{2+} z żelazem napiszemy:

$$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu^o \qquad \text{(redukcja)}$$

$$Fe^o - 2\,e^- \longrightarrow Fe^{2+} \qquad \text{(utlenienie)}$$

Reakcje redoks można zapisać ogólnym równaniem

$$n_2\,red_1 + n_1\,utl_2 \longrightarrow n_2\,utl_1 + n_1\,red_2$$

w którym n_1 i n_2 oznaczają liczby elektronów wydzielonych i pobranych przez cząsteczki w reakcjach redoks.

Przebieg reakcji utleniania i redukcji zależy niekiedy od udziału jonów wodorowych. Kwasowość środowiska decyduje w wielu przypadkach o możliwości przebiegu reakcji redoks. Na przykład, aby mangan (VII) w jonie manganianowym (VII) MnO_4^- przeprowadzić w Mn(II) w jonie Mn^{2+}, należy dostarczyć jonów wodorowych, niezbędnych do odebrania tlenu z MnO_4^-. Połówkową reakcję stechiometryczną redukcji nadmanganianu zapiszemy następująco:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

Analogiczną reakcję redukcji dwuchromianu przedstawia zapis:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$

W obydwu reakcjach zachodzi wyraźna zmiana barwy roztworów. Przy utlenianu jonów Cr^{3+} do jonu CrO_4^{2-} (chrom(VI)) niezbędny jest O(−I), i reakcja ta przebiega tylko w środowisku zasadowym:

$$Cr^{3+} + 8\,OH^- - 3\,e^- \longrightarrow CrO_4^{2-} + 4\,H_2O$$

Oczywiście niezbędne są w pierszych dwu reakcjach odpowiednie reduktory (np. $H_2C_2O_4$ lub Fe^{2+}), dla utlenienia Cr^{3+} silne utleniacze (H_2O_2).

Szczególny przypadek reakcji redoks stanowią przemiany z udziałem związków zawierających w tej samej cząstecze atom reduktora i atom utleniacza. Cząsteczka taka pod wpływem bodźca destabilizującego, np. po ogrzaniu reaguje samorzutnie, rozkładając się na dwa związki, zawierające atomy tego samego pierwiastka o różnej wartościowości. Przykładem może być rozkład jodku miedzi(II):

$$2\,Cu^{2+}I_2^{-1} \longrightarrow 2\,Cu^{+1}I^{-1} + I_2^0$$

w wyniku której obserwujemy powstanie wolnego jodku, lub wybuchowo zachodzący rozkład termiczny azotanu(III) amonu:

$$\overset{-3}{NH_4}\,\overset{+3}{NO_2} \longrightarrow \overset{0}{N_2} + 2\,H_2O$$

Reakcje redoks zachodzące w obrębie tej samej cząsteczki nazywamy reakcjami dysproporcjonowania lub autoredoksydacji.

Niektóre substancje, w zależności od układu w jakim się znajdują mogą być utleniaczami, bądź reduktorami. Przykładem może być nadtlenek wodoru, w którym tlen występuje na -1 stopniu utlenienia. Zestawiony z silnym reduktorem nadtlenek wodoru pobiera dwa elektony i przechodzi w wodę, do czego potrzebne są dwa jony wodorowe:

$$H_2O_2 + 2\,e^- + 2\,H^+ \longrightarrow 2\,H_2O$$

Jeżeli natomiast H_2O_2 zostaje zestawiony z silnym utleniaczem, np. z $KMnO_4$, oddaje dwa elektrony, przy czym wywiązuje się wolny tlen na zerowym stopniu utlenienia.

$$H_2O_2 - 2\,e^- \longrightarrow 2\,H^+ + O_2$$

Podobne własności wykazują inne substancje, zawierające pierwiastek występujący na pośrednim stopniu utlenienia (np. $\overset{4+}{Mn}O_2$, $H\overset{3+}{N}O_2$, $H\overset{2+}{C}OOH$). Substancje takie nazwano amfoterami redoks. Na przykładzie związków tego rodzaju widzimy, że pojęcie zdolności utleniających czy też redukujących danego związku jest względne.

Sposób charakteryzowania układów opisywanych równaniami połówkowymi oraz sposób przewidywania kierunku biegu reakcji w układach utleniacz-reduktor, omówiony jest w następnym rozdziale.

5.2. Przebieg reakcji redoks. Potencjały w układach redoks

Wielkością charakteryzującą układ reagujący pod względem jego własności redoks jest potencjał redoks, który oblicza się ze wzoru podanego przez Nernsta:

BIBLIOTEKA GŁÓWNA PŁ
82803|5

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{utl}}{a_{red}}$$

We wzorze tym E_o oznacza pewną wielkość stałą, wyrażoną w woltach, nazwaną potencjałem normalnym danego układu; R – stałą gazową; T – temperaturę w °K; n – liczbę elektronów biorącą udział w rekacji; F – liczbę Faradaya (96460 C); a_{utl} i a_{red} – aktywność jonową utleniacza i sprzężonego z nim reduktora. Ponieważ a = fc (aktywność jest proporcjonalna do stężenia), przyjmując że współczynniki f są jednakowe dla formy utlenionej i zredukowanej wzór Nernsta po zmianie ln na lg i wprowadzeniu stałych liczbowych i T = 273 + 25, przybiera postać:

$$E = E_o + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{c_{utl}}{c_{red}}$$

Gdy stężenie formy zredukowanej i utlenionej są jednakowe, wówczas $E = E_o$ i układ osiąga potencjał równy normalnemu. Wartości stałej E_o nie można obliczyć z założeń teoretycznych, natomiast można ją wyznaczyć w odniesieniu do potencjału układu umownie przyjętego za równy zero. Umownie przyjęto uważać potencjał platyny nasyconej wodorem pod ciśnieniem 1013,25 hPA i zanurzonej w 1 M roztworze mocnego kwasu, za równy zeru. Aby pomierzyć potencjał normalny danego układu, należy jak pokazano na rys. 7 połączyć dwa półogniwa, np: dla układu $Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu^o$, półogniwo zbudowane z płytki Cu zanurzonej w 1 M $CuSO_4$ i półogniwo wodorowe. Elektrody Pt i Cu łączy się przewodnikiem poprzez woltomierz, a obieg jonów zapewnia mostek elektrolityczny – rurka napełniona roztworem KCl.

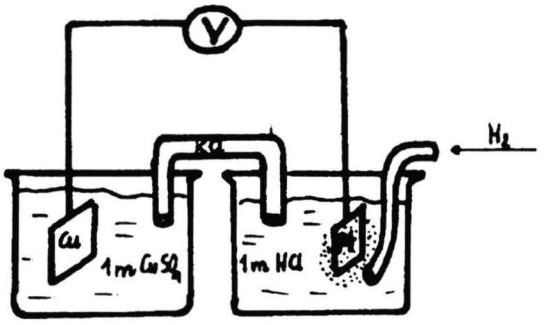
Chcąc zapisać reakcje zachodzące w ogniwie należy zbadać, w którą stronę przebiega reakcja w półogniwie wodorowym:

$$2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2$$

Jeżeli wydziela się wodór, wówczas w drugim półogniwie następuje rozpuszczanie się elektrody (metal się utlenia), jeżeli jest odwrotnie, jony metalu redukują się pod wpływem wodoru. W omawianym ogniwie sumaryczna reakcja przedstawia się następująco:

$$Cu^{2+} + H_2 \longrightarrow Cu + 2\,H^+$$ (redukcja miedzi (2^+) i utlenienie wodoru),

a SEM ogniwa wynosi 0,52 V, przy czym elektroda Cu jest biegunem dodatnim. Ponieważ wartość SEM oblicza się z różnicy potencjału półogniwa stanowiącego biegun dodatni i potencjału elektrody wodorowej, która jest tu biegunem ujemnym, $E_o^{Cu} = +0{,}52$ V. Metale uszeregowane według wzrostu ich potencjału normalnego tworzą szereg napięciowy metali: K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe(II), Cd, Co, Ni, Sn, Pb, Fe(III), H, Sb, As, Bi, Cu, Ag, Hg, Au, Pt.



Rys. 7. Schemat pomiaru potencjału normalnego układu Cu^{2+}/Cu za pomocą elektrody wodorowej

Wartości potencjałów normalnych niektórych metali zebrano w tabeli 8. Szereg ten charakteryzuje metale pod względem ich aktywności chemicznej, metale położone przed wodorem wypierają go z kwasów, a metale położone w prawo od wodoru roztwarzają się tylko w kwasach utleniających. Metal stojący wcześniej w szeregu wypiera metal następny z jego soli, tym intensywniej im bardziej różnią się potencjałami, np.:

$$Zn + 2\,AgNO_3 \text{ —k } Zn(NO_3)_2 + 2\,Ag$$

natomiast reakcja odwrotna, tj. wypieranie cynku z jego soli za pomocą blaszki srebnej nie zachodzi.

Metale stojące za wodorem są mało aktywne, noszą nazwę metali szlachetnych, chętnie pobierają elektrony, zamieniając się w wolne atomy. Atomy metali o wysokich potencjałach ujemnych są typowymi silnymi reduktorami, wypierają wodór także z cząsteczek wody (Li, K, Ca, Na).

Tabela 8

Szereg napięciowy metali

Metal	E [V]	Metal	E [V]
Lit	−3,02	Kadm	−0,40
Potas	−2,90	Kobalt	−0,28
Bar	−2,90	Nikiel	−0,24
Wapń	−2,87	Cyna	−0,14
Magnez	−2,36	Ołów	−0,13
Tytan	−1,75	Wodór	0
Cer	−1,68	Antymon	0,21
Glin	−1,67	Bizmut	0,23
Uran	−1,40	Miedź	0,52
Mangan	−1,10	Srebro	0,80
Cynk	−0,76	Rtęć	0,86
Chrom	−0,71	Platyna	1,20
Żelazo	−0,44	Złoto	1,42

Potencjały normalne charakteryzują również układy redoks mające zastosowanie w analizie chemicznej. W tabeli 9 zestawiono takie układy zaczynające od reduktorów, kończąc na silnych utleniaczach. Dwa z tych układów odnoszą się do wody stanowiącej środowisko większości reakcji analitycznych. W układzie $2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2$ woda stanowi utleniacz — np. $2\,H_2O + 2\,K \longrightarrow H_2 + 2\,KOH$, woda utlenia K^o do K^+. Z kolei, w układzie $O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O$, wody działa jako reduktor, np. w reakcji z fluorem: $2\,H_2O + 2\,F_2 \longrightarrow O_2 + 4\,HF$ woda redukuje fluor do jonów F^-, a sama utlenia się do wolnego tlenu.

Potencjał normalny wody jako utleniacza przyjęliśmy za równy zeru, natomiast potencjał normalny w drugim typie zachowań wynosi +1,23 V. Można byłoby oczekiwać, że reakcja o potencjale normalnym ujemnym lub wyższym od wartości +1,23 V nie będą biegły w wodzie, która jakby uprzedzi reakcję zamierzoną, reagując uprzednio z wydzieleniem wodoru lub tlenu. Jednakże reakcja redukcji bądź utlenienia wody ulega znacznemu zahamowaniu i przebiega praktycznie przy potencjale wyższym od +1,23 V lub niższym od −2,36 V.

Tabela 9

Potencjały normalne niektórych układów redoks

Układ redoks	E° [V]
$CO(CN)_6^{3-} + e \rightleftarrows Co(CN)_6^{4-}$	−0,80
$AsO_4^{3} + H_2O + 2e \rightleftarrows AsO_3^{3} + 2OH$	−0,71
$Fe(OH)_3 + e \rightleftarrows Fe(OH)_2 + OH^-$	−0,56
$Cr^{3+} + e \rightleftarrows Cr^{2+}$	−0,41
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \rightleftarrows Cr(OH)_3 + 5OH^-$	−0,12
$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2$	0
$Ti^{4+} + e \rightleftarrows Ti^{3+}$	0,10
$Cu^{2+} + e \rightleftarrows Cu^+$	0,17
$IO_3^- + 3H_2O + 6e \rightleftarrows I^- + 6OH$	0,26
$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftarrows Fe(CN)_6^{4}$	0,36
$I_2 + 2e \rightleftarrows 2I^-$	0,54
$MnO_4 + 2H_2O + 3e \rightleftarrows MnO_2 + 4OH^-$	0,57
$BrO_3^- + 3H_2O + 6e \rightleftarrows Br^- + 6OH^-$	0,61
$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$	0,77
$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftarrows NO + 2H_2O$	0,96
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftarrows 2H_2O$	1,23
$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftarrows Mn^{2+} + 2H_2O$	1,28
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftarrows Cl^- + 3H_2O$	1,45
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$	1,52
$Ce^{4+} + e \rightleftarrows Ce^{3+}$	1,61
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftarrows MnO_2 + 2H_2O$	1,67
$Co^{3+} + e \rightleftarrows Co^{2+}$	1,82
$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftarrows 2SO_4^{2-}$	2,05
$F_2 + 2e \rightleftarrows 2F^-$	2,87

5.3. Stan równowagi w reakcjach redoks

Układy reagujące z przeniesieniem elektronu stosują się oczywiście do prawa działania mas. Każda odwracalna reakcja redoks będzie przebiegała do momentu, w którym potencjały redoks występujących w układzie par sprzężonych (red.-utl.) osiągną jednakową wartość.

Stała równowagi reakcji $n_2red_1 + n_1utl_2 \rightleftharpoons n_2utl_1 + n_1red_2$ ma postać:

$$K = \frac{(c_{utl_1})^{n_2} (c_{red_2})^{n_1}}{(c_{red_1})^{n_2} (c_{utl_2})^{n_1}}$$

Potencjały reakcji połówkowych wyrażamy wzorem Nernsta:

$$E_1 = E_1^o + \frac{0{,}059}{n_1} \log \frac{c_{utl_1}}{c_{red_1}}$$

$$E_2 = E_2^o + \frac{0{,}059}{n_2} \log \frac{c_{utl_2}}{c_{red_2}}$$

w stanie równowagi „siły napędowe" rekacji zrównają się:

$$E_1 = E_2$$

Po przekształceniu równań otrzymujemy:

$$E_1^o - E_2^o + \frac{0{,}059}{n_1 n_2} \log K = 0$$

a stąd:

$$\log K = (E_1^o - E_1^o) \frac{n_1 n_2}{0{,}059}$$

Reakcja redoks będzie więc przebiegała z tym większą wydajnością im będzie większa różnica potencjałów normalnych obu układów. Wzór

powyższy pozwala obliczyć stopień przereagowania utleniacza i reduktora. Tablica potencjałów normalnych redoks pozwala także na określenie kierunku reakcji dwu układów połówkowych po ich zmieszaniu. Układ o potencjale wyższym będzie reagował utleniająco na układ o potencjale niższym. Np. dla mieszaniny jonów żelaza (II) i (III) rekcja połówkowa $Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$ ma potencjał $E^o = 0{,}77$ V, a dla nadmanganianu w środowisku kwaśnym* reakcja $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$ ma potencjał $E^o = 1{,}52$ V. Jeżeli więc dodamy do mieszaniny soli Fe(II) i Fe(III) nadmanganian w środowisku kwaśnym, sole Fe(II) ulegną utlenienu, a $KMnO_4$ będzie się redukował do Mn^{2+}.

5.4. Wpływ kwasowości na przebieg reakcji redoks

W wielu reakcjach redoks biorą udział jony H^+ lub OH^-. Ogólnie można ten typ reakcji zapisać poniższymi równaniami:

$$utl_1 + m_1H^+ + n_1e \rightleftarrows red_1 + \frac{m_1}{2} H_2O \quad \text{(schemat 1)}$$

$$red_2 + m_2OH^- - n_2e \rightleftarrows utl_2 + \frac{m_2}{2} H_2O \quad \text{(schemt 2)}$$

Stężenie (aktywność) jonów wodorowych lub wodorotlenkowych należy wprowadzoć do wzoru Nernsta, aby obliczyć potencjał tych reakcji:

$$E_1 = E_1^o + \frac{0{,}059}{n_1} \log \frac{c_{utl_1}}{c_{H^+}^{m_1}}$$

przyjmując, że $\log C_{H^+} = -pH$

$$E_1 = E_1^o - 0{,}059 \frac{m_1}{n_1} pH + \frac{0{,}059}{n_1} \log \frac{c_{utl_1}}{c_{red_1}}$$

* $[H^+] = 1$ mol/dm^3.

Z powyższego wzoru wynika, że w przypadku reakcji przebiegającej w środowisku kwaśnym, zmniejszenie pH czyli powiększenie stężenia jonów wodorowych zwiększa potencjał utleniający układu.

Analogiczne rozumowanie dla reakcji biegnących w środowisku zasadowym według drugiego schematu wskazuje wzrost potencjału redoks układu w miarę wzrostu pH. Układ taki jest silniejszym utleniaczem w środowisku bardziej zasadowym.

Wzór na potencjał redoks reakcji, w których biorą udział jony OH^- ma postać następującą:

$$E_2 = E_2^{\circ} - 0{,}826\,\frac{m_2}{n_2} + 0{,}059\,\frac{m_1}{n_2}\,pH + \frac{0{,}059}{n_2}\log\frac{c_{utl_2}}{c_{red_2}}$$

6. ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE W ANALIZIE JAKOŚCIOWEJ

6.1. Wiadomości wstępne

Gdy kilka związków chemicznych reaguje ze sobą w proporcjach stechiometrycznych, tworzą się połączenia molekularne, zwane również związkami addycyjnymi (przyłączeniowymi).

Poniżej podano kilka takich reakcji:

$KCl + MgCl_2 + 6H_2O \rightarrow KCl \cdot MgCl \cdot 6H_2O$ – karnalit,

$K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O \rightarrow K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ – ałun glinowo potasowy,

$CuSO_4 + 4NH_3 + H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$ – siarczan teraaminamiedzi(II),

$Fe(CN)_2 + 4KCN \rightarrow Fe(CN)_2 \cdot 4KCN$ – heksacyjanożelazian(II) potasu.

Związki powyższego typu dzielą się na dwie kategorie:

1) dysocjujące na wszystkie jony składowe i tracące pod wpływem wody swoją indywidualność w roztworze, oraz

2) nie tracące swej indywidualności w roztworze.

Zarówno karnalit jak i ałun glinu-potasu rozpadają się w roztworze wodnym na jony: pierwszy uwalnia jony K^+, Mg^+, Cl^- a drugi jony K^+, Al^{3+} i SO_4^{2-} – obydwa są solami podwójnymi, trwałymi tylko w stanie stałym.

Pozostałe związki zachowują się inaczej – po rozpuszczeniu w wodzie pojawiają się w roztworze nowe skomplikowane jony: jon tetraaminamiedzi(II) = $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ i jon heksacyjanożelazian(II) = $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Charakterystyczną cechą związków kompleksowych (zwanych także związkami zespolonymi) jest występowanie wiązań koordynacyjnych, pomiędzy atomem centralnym i przyłączonymi grupami, jonami lub cząsteczkami, które noszą nazwę ligandów. Najczęściej w związku kompleksowym atomem centralnym jest jon metalu, a ligandami elektroujemne jony lub obojętne cząsteczki. Reakcje utworzenia kompleksu można ująć następującym schematem:

$$\underset{\text{(akceptor ligandu)}}{\text{atom centralny}} + \text{ligand} \longrightarrow \text{kompleks.}$$

Ponieważ atom centralny w środowisku wodnym jest otoczony cząsteczkami H_2O reakcję kompleksowania można rozpatrywać jako proces wymiany liganda. Przykładem reakcji kompleksowania są np, reakcje siarczanu miedzi(II) z amoniakiem i rozpuszczanie jodku rtęci(II) w jodku potasu

$$CuSO_4 + 4NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]\,SO_4$$

$$HgI_2 + 2KI \longrightarrow K_2[HgI_4]$$

Produktami reakcji są: tetraamina kompleks miedzi(II) o intensywnym granatowym zabarwieniu oraz kompleks czterojodortęciowy, stosowany do wykrywania amoniaku, jako składnik odczynnika Nesslera. Utworzone cząsteczki związków kompleksowych dysocjują w roztworach wodnych na jony złożone, które zaznacza się przez ujęcie ich w nawiasy kwadratowe:

$$[Cu(NH_3)_4]\,SO_4 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$K_2[HgI_4] \rightleftharpoons 2K^+ + [HgI_4]^{2-}$$

W przytoczonych kompleksach występują dwojakiego rodzaju wiązania: koordynacyjne (za pomocą par elektronowych) i jonowe. Siły wiązania pomiędzy jonem centralnym i ligandami zależą od ich struktury elektronowej oraz budowy przestrzennej i mogą znacznie różnić się między sobą. Ze względu na siłę tego wiązania mówimy o kompleksach bardzo trwałych, w roztworach których nie można wykryć obecności jonu centralnego lub wolnych ligandów, o kompleksach średnio trwałych i o kompleksach słabych. W tych ostatnich w roztworze istnieje równowaga pomiędzy jonami kompleksowymi i ich składnikami w postaci jonowej i cząsteczkowej i za pomocą dostatecznie czułej reakcji możemy wykryć produkty rozpadu kompleksu.

Tworzenie kompleksów jest najprawdopodobniejsze w przypadku niewielkich jonów o wysokim ładunku dodatnim i o wolnych orbitalach o odpowiedniej energii. Jony te dążą do osiągnięcia odpowiedniej efektywnej liczby atomowej oraz do przyjęcia jak najwyższej symetrycznej konfiguracji ligandów w przestrzeni.

Najwyższą liczbę kompleksów tworzą jony metali należących do szeregów d i f. Natomiast do najczęściej spotykanych ligandów zaliczamy:

a) jony CN^-, CNS^-, NO_2^-, Cl^-, Br^-, I^-, OH^-, CO_3^{2-},

b) obojętne cząsteczki o dużym momencie dipolowym: H_2O, NH_3, NO, CO, pirydyna, 8-oksychinolina.

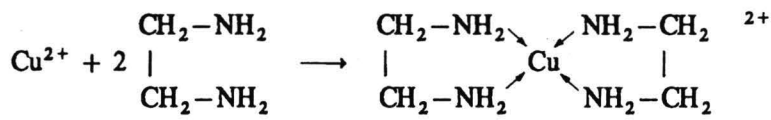
Kompleksami są również jony złożone: SO_4^{2-}, NO_3^-, ClO_4^-, CO_3^{2-}, w których ligandem są jony tlenkowe O^{2-}. Siła wiązania jest tu tak duża, że dysocjacja tych jonów praktycznie nie ma miejsca. Jest to spolaryzowane wiązanie kowalencyjne. Także hydraty mają budowę kompleksową np. badania rentgenostrukturalne wskazują na to, że w pięciowodnym siarczanie miedzi(II), cztery cząsteczki H_2O są położone bliżej jonu Cu^{2+} od piątej. Prawidłowo powinniśmy zapisać wzór tej soli następująco: $Cu(H_2O)_4 \cdot H_2O$ – oddając w ten sposób budowę związku. Na ogół w praktyce wzory hydratów dla uproszczenia zapisuje się podając sumaryczną liczbę cząsteczek wody.

Liczbę jonów bądź grup przytaczających atom centralny nazywamy liczbą koordynacyjną LK. Najczęściej występują liczby koordynacyjne: 2, 4 i 6. Z wartością tej liczby wiąże się układ przestrzenny ligandów w kompleksie. Dla liczby 2 reprezentatywna jest konfiguracja liniowa

z atomem centralnym po środku, dla liczby 4 — płaski układ kwadratowy lub czworościenny (tetraedryczny), a dla liczby 6 — układ ośmiościenny (oktaedru).

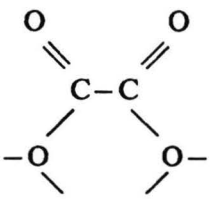
6.2. Chelaty

W niektórych związkach kompleksowych jedna grupa atomów zajmuje więcej niż jedną pozycję koordynacyjną, czyli więcej niż jeden atom tej grupy łączy się z jonem centralnym. Zawierająca dwie grupy $-NH_2$ cząsteczka etylenodiaminy jest przykładem liganda zajmującego w sferze koordynacyjnej miedzi dwa miejsca, z wytworzeniem kompleksu w następującej reakcji:

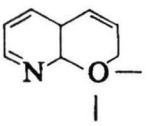


Każdy z atomów azotu jest donorem jednej wolnej pary elektronowej i tworzy z jonem centralnym miedzi(II) jedno wiązanie koordynacyjne. Etylenodiamina zajmuje więc dwa miejsca w sferze koordynacyjnej miedzi (lub innego jonu centralnego) i stąd też nazywana jest ligandem dwudonorowym. Powstająca cząsteczka cechuje się obecnością dwu pierścieni pięcioczłonowych, a jon centralny jest ujęty przez ligand w „kleszcze", co nadaje cząstecze dużą trwałość. Ugrupowania tego rodzaju noszą nazwę związków chelatowych (chela znaczy po grecku kleszcze kraba).

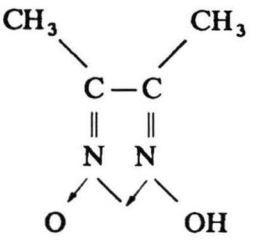
Niektóre ligandy dwudonorowe stanowiące często stosowane odczynniki chelatujące przedstawiono poniżej:



jon szczawianowy
$C_2O_4^{2-}$



8-hydroksy-
chinolina



dwumetylogliksym

Trwałość komplesku chelatowego wzrasta ze wzrostem liczby utworzonych pierścieni. Znane są odczynniki chelatujące z trzema, czterema i sześcioma atomami dostarczającymi wolnych par elektronowych. Noszą one odpowiednio nazwy ligandów trój-, cztero- i sześciodonorowych. Odczynniki chelatujące, ze względu na przestrzenne rozmieszczenie grup donorowych w znacznej odległości pozwalają na utworzenie trwałych kompleksów z dużymi jonami, np. Ca^{2+}.

Związki chelatowe wykazują jeszcze większą trwałość w przypadku kiedy zawierają układ sprzężony wiązań podwójnych – czyli następujące po sobie kolejno wiązania podwójne i pojedyncze. Elektrony π ulegają wówczas delokalizacji w obrębie całego pierścienia co daje efekt stabilizacji związku poprzez rezonans kwantowomechaniczny.

6.3. Nazewnictwo związków kompleksowych

Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) już w 1957 roku opublikowała reguły dotyczące nazewnictwa związków kompleksowych. W roku 1988 Polskie Towarzystwo Chemiczne poprzez swoją Komisję Nomenklaturową ogłosiło propozycję polskiego nazewnictwa związków nieorganicznych, zawarte w książce pt. „Nomenklatura związków nieorganicznych" (wydawnictwo „Ossolineum"). Zgodnie z tymi ustaleniami, dostosowującymi słownictwo polskie do nazewnictwa anglosaskiego, tworzymy nazwy związków kompleksowych według niżej omówionych reguł.

Reguła 1. Nazwę jonu ujemnego wymienia się na pierwszym miejscu, a na drugim jonu dodatniego w danym związku kompleksowym. Nazwy anionów otrzymują końcówki: -ek, -yn, -an.

Reguła 2. Nazwy ligandów umieszcza się w następującym porządku: ligandy o ładunku ujemnym, ligandy obojętne, ligandy o ładunku dodatnim.

Reguła 3. Nazwy ligandów anionowych, czy to organicznych czy też nieorganicznych kończą się na -o, np: CH_3COO^- – octano, CH_3CONH^- – acetamido, F^- – fluoro, Cl^- – chloro, O^{2-} – okso, HO^- – hydrokso, NO_2^- – nitro, CN^- – cyjano, NH_2 – amido, S^2 – tio (ale S_2^{2-} – disolfido). Nazwy ligandów neutralnych nie mają specjalnych końcówek, woda jako ligand ma nazwę akwa, a amoniak – amina. Grupy CO i NO związane bezpośrednio z atomem metalu są grupami neutralnymi i noszą odpowiednio nazwy: nitrozyl i karbonyl. Nazwy skoordynowanych grup dodatnich noszą końcówkę -io, np: NH_2 – NH_3^+ - hydrazynio lub też nazwa kationu może pozostać bez zmiany, o ile nie powoduje to dwuznaczności. Grupy o tym samym charakterze wymienia się w porządku alfabetycznym. Nazwę liganda traktuje się jako całość, dlatego diamina, gdzie ligandem jest NH_3 podawana jest pod „a". Liczbę ligandów oznacza się za pomocą przedrostków. W pełnej nazwie związku koordynacyjnego używa się dówch rodzajów przedrostków zwielokratniających, mianowicie prostych: mono -(1), di -(2), tri -(3), tetra -(4), penta -(5), heksa -(6), hepta -(7), okta -(8), nona -(9), deka -(10), krtóre wywodzą się z greckoch liczebników głównych i są stosowane do tworzenia prostych wyrażeń, lub przedrostków multyplikacyjnych: bis-(2), tris-(3), tetrakis-(4), pentakis-(5), pochodzących od form przysłówkowych liczebników greckich, dla wyrażeń złożonych lub w celu uniknięcia dwuznaczności. W nawiasach ligendy umieszcza się w nawiasach, użytych w kolejności: {[0]}.

Reguła 4. Nazwę atomu centralnego wymienia się z ligandami. Stan utlenienia jonu centralnego podaje się w znazwie kompleksu bezpośrednio po nazwie metalu, stosując cyfry rzymskie umieszczone w nawiasach,.

Reguła 5. Dodatnie jony kompleksowe oraz związki koordynacyjne elektrycznie obojętne nie mają specjalnych końcówek w swych nazwach, natomiast w przypadku jonów kompleksowych ujemnych dodaje się końcówkę -an.

Reguła 6. Kompleksy zawierające dwa lub więcej atomów metalu zwane są kompleksami wielordzeniowymi. Ligandy łączące ze sobą dwa atomy metalu noszą nazwę grup mostkowych. W nazwie kompleksu oddziela się je myślnikami i poprzedza literą μ. Grupy mostkowe wymienia się z innymi grupami w porządku alfabetycznym, a gdy ten sam ligand pełni rolę mostka i ligandu końcowego, wymienia się go najpierw jako ligand mostkowy.

Zastosowanie powyższych reguł tworzenia nazw zilustrują poniższe przykłady związków koordynacyjnych często stosowanych w analizie jakościowej:

a) związki z anionem kompleksowym

$[Ag(NH_3)_2]Cl$ chlorek diaminasrebra(I)
$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ siarczan tetraaminamiedzi(II)

uwaga: w słowach tetraamina i podobnych, nie stosuje się elizji samogłosek, czyli nie opuszcza się jednej litery „a".

$Na_2[Cu(CN)_3]$ tricyjanomiedzian(I) sodu
$Na_2[Cd(CN)_4]$ tetracyjanokadmian(II) sodu
$[CoN_3(NH_3)_5]SO_4$ siarczan pentaaminaazydokobaltu(III)
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ chlorek heksaakwachromu(III)
$[Co(NH_3)_6]Cl(SO_4)$ chlorek siarczan heksaaminakobaltu(III)
$[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$ chlorek pentaaminachlorokobaltu(III)
$[(NH_3)_5Cr\text{-}OH\text{-}Cr(NH_3)_5]Cl_5$ chlorek μ-hydrokso-bis[pentaminachromu(III)]

b) kompleksy obojętne

$[CoH(CO)_4]$ hydrotetrakarbonylokobalt(I)
$[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$ triaminatrinitrokobalt(III)
$[Cr(C_6H_6)_2]$ bis(η-benzen) chrom (0)

uwaga: η (eta) oznacza, że wszystkie atomy pierścienia benzenowego są połączone z atomem centralnym chromu.

$[Ni(C_5H_5)(NO)]$ cyklopentadienylonitrylnikiel

c) związki z kationem kompleksowym

$K_3[Fe(CN)_6]$	heksacyjanożelazian(III) potasu
$K_4[Fe(CN)_6]$	heksacyjanożelazian(II) potasu
$K_2[HgI_4]$	tetrajodortęcian(II) potasu
$K_2[HgCl_4]$	tetrachlorortęcian(II) potasu
$Na_2[CdCl_4]$	tetrachlorokadmian(II) sodowy
$(NH_4)_3[AsS_4]$	tetratioarsenian(V) amonu
$Zn[Hg(SCN)_4]$	tetratiocyjanianortęcian(II) cynku
$Na_2[Fe(CN)_5NO]$	pentacyjanokarbonylżelanian(III) sodu
$NH_4[Cr(CNS)_4(NH_3)_2]$	diaminatetrakis(tiocyjaniano)chromian(III) amonu
$K[AgF_4]$	tetrafluorosrebrzan(III) potasu

Nazwy jonów tworzymy, opuszczając nazwę kationu lub anionu niekompleksowego i dodając słowo „jon". Np.:

$[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ – jon pentaaminachlorokobaltu(III)
$[Fe(CN)_6^{3-}]$ jon heksacyjynożelazianu(III)

6.4. Reakcje tworzenia związków kompleksowych

Reakcje te podlegają prawu działania mas i regułom równowagi w układach reagujących chemicznie. Stałą równowagi tworzenia się

kompleksu, zwaną także stałą trwałości kompleksu zapiszemy dla reakcji Me + L → MeL, następująco:

$$\beta = \frac{[MeL]}{[Me] \cdot [L]}$$

L – stężenie ligandu, Me – stężenie metalu, MeL – stężenie kompleksu w stanie równowagi.

Odwrotność stałej β nazywamy stałą nietrwałości lub też stałą dysocjacji kompleksu i oznaczymy symbolem K.

$$\frac{1}{\beta} = K = \frac{[Me] \cdot [L]}{[MeL]}$$

Im K ma większą wartość, tym kompleks jest mniej stabilny. W tablicach podawane są logarytmy stałej β lub ujemne logarytmy K. Wykładnik stałej nietrwałości kompleksu jest liczbowo równy logarytmowi stałej trwałości:

$$pK = -\log K = \log\beta$$

Wartości tych stałych zależą od pH środowiska, temperatury oraz od stężenia innych jonów w roztworze. Znając stałe, możemy przewidywać reaktywność związków kompleksowych.

Kompleksy o dużych wartościach pK, takie jak np. $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (pK = 35), lub $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (pK = 44) są bardzo trwałe i praktycznie nie ulegają widocznej dysocjacji, nawet przy znacznym rozcieńczeniu. Natomiast krwistoczerowy kompleks tiocyjanianożelaza(III) $Fe(SCN)^{2+}$, którego pK = 2 w trakcie rozcieńczania wodą odbarwia się wskutek zachodzącej w znacznym stopniu dysocjacji:

$$Fe(SCN)^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + SCN^{-}.$$

Przy dużej wartości pK (tj. dużej trwałości kompleksu) nie jest potrzebny nadmiar ligandu przy otrzymywaniu związku i np. reakcje barwne zachodzą przy dodaniu niewielkich ilości odczynnika zbliżonych do stężenia stechiometrycznego.

Jeżeli jon centralny Me^{n+} reaguje z kilkoma (np. z m) cząsteczkami liganda, to ligandy przyłączają się stopniowo, powstają najpierw kompleksy pośrednie, a na koniec wysycony kompleks koordynacyjny. Proces taki wyrażają odpowiednie równania reakcji i związane z nimi stałe nietrwałości kolejnych kompleksów:

$$Me^n + L \rightleftharpoons MeL^{n-1}$$

$$K_1 = \frac{[Me^n] \cdot [L]}{[MeL^{n-1}]};$$

$$MeL^{n-1} + L \rightleftharpoons MeL_2^{n-2}$$

$$K_2 = \frac{[MeL^{n-1}] \cdot [L]}{[MeL_2^{n-2}]};$$

$$MeL_{m-1}^{n-m+1} + L \rightleftharpoons MeL_m^{n-m}$$

$$K_m = \frac{[MeL_{m-1}^{n-m+1}] \cdot [L]}{[MeL_m^{n-m}]}$$

Sumaryczna siła nietrwałości (dysocjacji wtórnej) kompleksu jest równa iloczynowi kolejnych stałych nietrwałości:

$$K = K_1 K_2 \ldots K_m$$

Gdy dodajemy stopniowo tiocyjanian potasowy do soli żelaza(III) powstają kolejno komleksy od $Fe(SCN)^{2+}$ do $Fe(SCN)_6^{3-}$, których stałe nietrwałości wynoszą: $pK_1 = -2{,}1$, $pK_2 = -1{,}3$, $pK_3 = -0{,}3$, $pK_4 = 0{,}3$, $pK_5 = 0{,}3$, $pK_6 = 1$.

Najsilniej z atomem centalnym żelaza jest związany pierwszy ligand, gdyż tej reakcji odpowiada najmniejsza stopniowa stała nietrwałości K_1.

6.5. Wpływ stężenia jonów wodorowych na równowagę w reakcjach tworzenia kompleksów

Reakcja jonu żelaza(III) z fluorkami przebiega w kierunku tworzenia jonu kompleksowego FeF^{2+}

$$Fe^{3+} + F^- \rightleftharpoons FeF^{2+},$$

stałą trwałości fluorożelazianu(III) wyrazimy wzorem:

$$\beta = \frac{[FeF^{2+}]}{[Fe^{3+}] \cdot [F^-]} = 10^{5,5}$$

Jon fluorkowy reaguje z obecnymi w roztworze uwodnionymi protonami w reakcji:

$$F^- + H_2O^+ \rightleftharpoons HF + H_2O,$$

stała dysocjacji fluorowodoru K_{HF} wynosi:

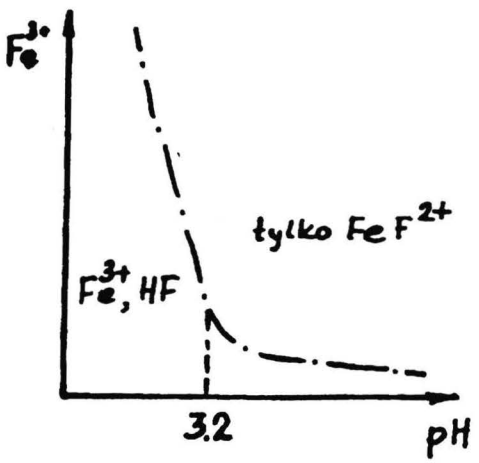
$$K_{HF} = \frac{[H_3O^+] \cdot [F^-]}{[HF]} = 10^{-3,2}$$

Reakcja tworzenia fluorożelazianu(III) i słabo zdysocjowanego fluorowodoru są w stosunku do siebie konkurencyjne, gdyż o jeden i ten sam ligand F^- „walczą" dwa różne centra koordynacyjne: woda i jon Fe^{3+}. Jeżeli do roztworu FeF^{2+} dodamy mocnego kwasu (duże stężenie H_3O^+), nastąpi dysocjacja wtórna kompleksu i jon fluorkowy zostanie związany na fluorowodór:

$$FeF^{2+} + H_3O^+ \rightleftharpoons HF + Fe^{3+} + H_2O$$

Jeżeli zwiększymy natomiast pH, to równowaga przesunie się w lewo i powstanie więcej jonów fluorożelazianu(III).

Graniczna wartość pH rozdzielająca zakresy istnienia FeF^{2+} i HF jest równa $pH = pK_{HF} = 3,2$. Wpływ pH na trwałość kompleksu FeF^{2+} przedstawiono na rys. 8.



Rys. 8. Wpływ wartości pH na trwałość kompleksu FeF^{2+}

Opisana sytuacja „konkurencji" powstaje zawsze wtedy, gdy w roztworze znajdują się różne ligandy, zdolne do kompleksowania z jednym jonem centralnym. Zjawisko to wykorzystujemy do maskowania niektórych metali w toku analizy.

Do oceny trwałości kompleksów można zastosować następujące reguły:

a) najmniej trwałe są kompleksy jonowo-dipolowe, bowiem występują w nich najsłabsze siły przyciągania wiążące ligandy z jonem centralnym;

b) trwalsze są kompleksy jonowe, ale ustępują trwałością kompleksom, które powstają z utworzenia wiązań kowalencyjnych,

c) w grupie kompleksów chlorowcowych i pseudochlorowcowych (zawierających ligandy SCN^-, CN^-, N_3^-) trwałość kompleksu wzrasta ze wzrostem promienia jonu, odpowiadającego za podatność liganda do deformacji. Np. w szeregu kompleksów typu AgX: $pK_{AgCl_2^-} = 10$, $pK_{AgBr_2^-} = 12{,}4$, $pK_{AgJ_2^-} = 16$;

d) najtrwalsze kompleksy powstają kiedy ligandy związane są wiązaniami kowalencyjnymi. Kompleksy takie są często w roztworach wodnych wogóle niezdysocjonowane;

e) ligandy chelatujące dają kompleksy trwalsze niż takie, które mają tylko jedno miejsce koordynacyjne (efekt chelatowania).

6.6. Reakcje maskowania metali poprzez kompleksowanie

Pod pojęciem maskowania jonu przeszkadzającego, rozumie się przeprowadzenie go w wyniku reakcji kompleksowania z odpowiednim ligandem w kompleks o odpowiedniej trwałości. Jon przeprowadzony w kompleks nie wchodzi już w reakcje zakłócające prawidłowy tok analizy i nie przeszkadza w wykrywaniu lub oddzielaniu innego jonu. Jeżeli np. wykrywamy Cd^{2+} w obecności Cu^{2+}, przez samo działanie H_2S nie jesteśmy w stanie zaobserwować charakterystycznego kanarkowego zabarwienia CdS, gdyż równocześnie strąca się czarny CuS i osad jest na ogół czerwono-brunatny, nawet przy małej zawartości Cu^{2+} w roztworze. Aby zamaskować miedź, dodajemy do obojętnego lub amoniakalnego roztworu nieco cyjanków CN^-. Wówczas tworzą się kompleksowe jony $Cd(CN)_4^{2-}$ (pK = 18,4) i $Cu(CN)_2^-$ (pK = 24,0). Stężenie jonów Cd^{2+} wynikające z iloczynu rozpuszczalności CdS jest mniejsze od stężenia uwarunkowanego stałą trwałości jonu tetracyjanokadmu(II), natomiast stężenie jonów Cu^{1+} uwarunkowane iloczynem rozpuszczalności Cu_2S jest większe od stężenia uwarunkowanego bardzo dużą trwałością kompleksu dicyjanomiedziowego(I). W efekcie ze środowiska zawierającego cyjanki, siarkowodór wytrąci jedynie żółty CdS a miedź pozostanie w roztworze „zamaskowana" w postaci kompleksu cyjankowego.

Do innych reakcji maskowania można zaliczyć maskowanie żelaza (III) kwasem winowym przed strącaniem niklu dwumetyloglioksynem. Trwały winianowy kompleks żelaza, dobrze rozpuszczalny w wodzie zabezpiecza nas przed wytrąceniem brunatnego $Fe(OH)_3$ po dodaniu dwumetyloglioksymu i amoniaku. Do maskowania szeregu jonów metali ciężkich, można stosować kwas cytrynowy, zawierający grupę-OH. Poniżej podajemy odczynniki maskujące dla niektórych metali, które będziemy wykrywać w toku zajęć z analizy jakościowej.

Jon maskowany	Odczynniki maskujące
Sb^{3+}	Win*, Cytr*, S^{2-}, OH^-, F^-,I^-
Bi^{3+}	Win, Cytr, I^-, tiomocznik
Cr^{3+}	Cytr, Win, Szczaw*
Sn^{4+}	Szczaw, OH^-, S^{2-}, F^-, Win, Cytr
Zn^{2+}	CN^-, NH_3, SCN^-, Win, Cytr, OH^-
Al^{3+}	F^-, OH^-, szczaw, win, cytr, sulfosalicylowy kwas
Cd^{2+}	CN^-, SCN^-, NO_2^-, $S_2O_3^{2-}$, cytr, win.
Cu^{2+}	CN^-, $S_2O_3^{2-}$, cytr, win, tiomocznik.
Mg^{2+}	Szczaw, cytr.
Ni^{2+}	CN^-, NH_3, cytr, win.
Pb^{2+}	OH^-, CH_3COO^-, $S_2O_3^{2-}$, cytr.
Hg^{2+}	J^-, Cl^-, CN^-, NO_2^-.
Ag^+	CN^-, NH_3, $S_2O_3^{2-}$, Cl^-.
Ca^{2+}	$P_2O_7^{4-}$, cytr.
Fe^{2+}	CN^-, $S_2O_3^{2-}$
Fe^{3+}	PO_4^{3-}, F^-, szczaw, win, cytr, sulfosalicylowy kwas.

Skróty użyte w zestawieniu:
Win* – kwas winowy
Cytr* – kwas cytrynowy
Szczaw* – kwas szczawiowy

6.7. Inne zastosowania kompleksów w analizie jakościowej

Szereg chelatowych ligandów stosuje się do strącania charakterystycznych osadów. Reakcje stąceniowe z udziałem związków kompleksowych mogą być spowodowane:

a) tworzeniem trudno rozpuszczalnych soli przez jony kompleksowe, które na skutek charakterystycznego zabarwienia służą jako ważne metody wykrywania wielu pierwiastków. Jako przykład można wymienić reakcje jonów żelaza(III) z $K_4[Fe(CN)_6]$. Trudno rozpuszczalną substancję otrzymuje się najczęściej wtedy, gdy anion kompleksowy zetknie się ze swoim jonem centralnym;

b) powstawaniem nierozpuszczalnych wielordzeniowych kompleksów;

c) strącaniem trudno rozpuszczalnych soli jonu centralnego.

Jako przykład można wymienić reakcje jonów niklu z dwumetyloglioksymem i jonów glinu z 8-hydroksychinoliną.

Chelaty wewnętrzne, trudno rozpuszczalne w wodzie, a rozpuszczalne w niepolarnych cieczach organicznych stosowane są do zagęszczania i wykrywania pierwiastków. Rozpuszczalność wewnętrznych chelatów w rozpuszczalnikach wykorzystuje się w analitycznych metodach ekstrakcyjnych. Barwne kompleksy proste jak i chelatowe stanowią podstawę czułych metod jakościowych — np. reakcje jonów żelaza(III) z tiocyjananami SCN^-.

Reakcje kompleksowania mają duże znaczenie w układach redoks. Przykładem wpływu tworzenia związku kompleksowego na przebieg reakcji w układzie redoks jest reakcja żelaza(III) z jonami jodkowymi I^-.

Zazwyczaj reakcja ta przebiega w ten sposób, że jony żelaza(III) utleniają jodki do wolnego jodu:

$$2\,Fe^{3+} + 2\,I^- \longrightarrow 2\,Fe^{2+} + I_2$$

Kierunek przebiegu tej reakcji możemy odwrócić, dodając jony fluorkowe F^-. W ich obecności jod utllenia jony Fe^{2+} do Fe^{3+}. Dzieje się tak dlatego, że powstające jony Fe(III) są wiązane w trwały kompleks fluorkowy:

$$2\,Fe^{3+} + 12\,F^- \longrightarrow 2\,[FeF_6]^{3-}$$

Potencjał normalny układu Fe(III)/Fe(II) wynosi +0,77 V, a układ $[FeF_6]^{3-}$/Fe(II) −0,36 V.

Duże znaczenie ma także tworzenie się kompleksów podczas rozpuszczania metali odpornych chemicznie: takich jak srebro, złoto, tantal i cyrkon. Jeżeli obok odczynnika rozpuszczającego występują ligandy trwale kompleksujące metal szlachetny, reakcja przebiega szybko w kierunku rozpuszczania metalu na skutek „maskowania" jonów prostych metalu, równoważnego z usuwaniem tych jonów ze środowiska, co powoduje przesunięcie równowagi reakcji pierwotnej w pożądanym kierunku.

7. WSTĘP DO ANALIZY KATIONÓW

7.1. Kationy

Kationy są jonami obdarzonymi ładunkiem dodatnim. Podczas procesu elektrolizy jony te przyciągane są przez elektrodę ujemną, katodę. Kationy tworzone są przez pierwiastki metaliczne oraz elektrododatnie, na drodze utraty elektronów przez atomy tych pierwiastków, podczas gdy aniony, na ogół, przez niemetale. Zatem znajomość analizy kationów sprowadza się do znajomości chemii różnych metali i ich jonów.

Schemat analizy kationów obejmuje następujące pierwiastki: srebro, ołów, rtęć, bizmut, miedź, kadm, arsen, antymon, cynę, aluminium, chrom, żelazo, mangan, cynk, kobalt, nikiel, bar, stront, wapń, magnez, potas, sód i jon amonowy. Arseniany, chromiany i jony manganianowe(VII) włączone są także do analizy kationów, ponieważ aniony te łatwo przechodzą w kationy i w takiej postaci wykrywa się je.

7.2. Metody analizy kationów

Proponuje się i stosuje wiele metod analizy kationów. Zasada opisanego tutaj sposobu analizy opracowana została ponad sto lat temu przez niemieckich chemików analityków Bunsena i Freseniusa. Zaproponowana przez nich metoda stała się podstawą klasycznego schematu analizy jakościowej, który oparty jest na strącaniu nierozpuszczalnych siarczków wielu jonów. Przez dłuższy czas, jako odczynnik strącający stosowano gazowy siarkowodór, który jednak zastą-

piono połączeniem organicznym, tioacetamidem. Tioacetamid hydrolizując w roztworach kwaśnych lub zasadowych daje siarkowodór. Własności tego odczynnika i sposób jego użycia przedyskutowano w pkt. 7.5.

Znane są również „niesiarczkowe" schematy analizy lecz najczęściej wykorzystano w nich reakcje kompleksowania, wymagające pewnej wprawy analitycznej, którą nie dysponuje początkujący student.

Idealna metoda analizy jakościowej sprowadziłaby się do stosowania specyficznych odczynników do wykrywania każdego jonu. Jak dotąd nie osiągnięto tego ideału. Z tego względu, aby przeprowadzić próbę, należy najpierw oddzielić żądany jon od wszystkich jonów przeszkadzających i dopiero wtedy wykonać test potwierdzający jego obecność.

7.3. Wpływ pewnych anionów na analizę kationów

Z uwagi na rozpuszczalność w wodzie, roztwory soli do analizy kationów przygotowuje się najczęściej z azotanów lub chlorków tych kationów. Obecne w mieszaninie chlorki i azotany mogą reagować ze sobą, co prowadzi do wydzielania się tlenku azotu i wolnego chloru.

Aniony o własnościach utleniających, takie jak manganiany(VII), chromiany, azotany obecne w większych stężeniach utleniają tioacetamid lub siarkowodór do wolnej siarki, zanim nastąpi wytrącenie siarczków II grupy. Duże stężenie jonu chlorkowego powoduje powstawanie chloro-kompleksów, co z kolei jest przyczyną niecałkowitego wytrącenia pewnych jonów. Obecność jonów siarczanowych przeszkadza w analizie, gdyż ulegają wówczas wytrąceniu nierozpuszczalne siarczany ołowiu, baru i strontu. Winiany i tiocyjaniany tworzą rozpuszczalne w wodzie połączenia kompleksowe z niektórymi kationami III grupy, uniemożliwiając w ten sposób ich wytrącenie. Fosforany z kolei powodują wytrącanie się kationów IV grupy wraz z kationami III grupy. Octany, tworząc układ buforowy, umożliwiają wytrącenie jonów III grupy razem z II grupą.

7.4. Podział kationów

Do celów analitycznych kationy podzielono na pięć grup. Każdą z grup oddziela się od pozostałych dodając odczynnik, który wytrąca jony jednej grupy, nie wytrącając pozostałych. Taki odczynnik nazwano odczynnikiem grupowym.

Przed wytrąceniem pewnej grupy kationów, należy usunąć wszystkie grupy poprzedzające: w przeciwnym wypadku ulegną one również wytrąceniu. Na przykład, siarczek amonu jest odczynnikiem stosowanym do wytrącania III grupy. Jeżeli wprowadzimy go do roztworu zawierającego I, II i III gupę, jony I i II grupy ulegną wytrąceniu razem z jonami III grupy. Aby w osadzie otrzymać wyłącznie III grupę, należy najpierw wytrącić I grupę, następnie II grupę i dopiero na końcu III grupę. Jony należące do każdej z grup i odczynniki grupowe podano w tabeli 10.

Tabela 10

Podział kationów na grupy

Grupa	Jony w grupie	Odczynnik grupowy	Osad grupy
I	Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}	rozc. HCl	AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$
IIA	Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}	H_2S w środowisku 0,25M HCl	HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS
IIB	AsO_2^-, AsO_4^{3-}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}		As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_3, Sb_2S_5, SnS, SnS_2
IIIA	Cr^{3+}, Al^{3+}, Fe^{3+}	$(NH_4)_2S$	$Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$, FeS
IIIB	Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}	(NH_4OH + NH_4Cl)	MnS, ZnS, NiS, CoS
IV	Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}	$(NH_4)_2CO_3$ (NH_4OH + NH_4Cl)	$BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$
V	Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}	nie ma	Grupa rozpuszczalna

7.5. Własności tioacetamidu

Wiele schematów analizy jakościowej opartych jest na różnicach w rozpuszczalności siarczków metali i różnicach w reakcjach tych siarczków z innymi odczynnikami. Odczynnikiem powszechnie stosowanym do wytrącania siarczków jest gazowy siarkowodór. Posiada on jednak dwie, bardzo niekorzystne własności; ma bardo nieprzyjemny zapach (zepsutych jajek) i jest bardzo toksyczny. Siarkowodór można zastąpić związkiem organicznym, tioacetamidem, CH_3CSNH_2. Tioacetamid jest białą, krystaliczną substancją o niezbyt intensywnym zapachu.

Wodny roztwór tioacetamidu (około 2 M) używany jest jako odczynnik wytrącający siarczki. Obojętny roztwór tioacetamidu jest trwały, przez wiele tygodni w temperaturze pokojowej. Po dłuższym okresie czasu roztwór wolno rozkłada się na dnie naczynia osadza się wolna siarka. Taki roztwór może być w dalszym ciągu używany, chociaż własności jego (tzn. zdolność do wytrącania siarczków) należy sprawdzić na na drodze reakcji ze znanym roztworem soli.

W obecności kwasu lub zasady tioacetamid hydrolizuje, podczas ogrzewania wodnego roztworu; uwalniany jest wówczas siarkowodór.

$$CH_3CSNH_2 + H_2O \xrightarrow[\text{zasada}]{\text{kwas lub}} H_2S\uparrow + CH_3CONH_2$$

Tak powstający siarkowodór reaguje z jonami obecnymi w roztworze wytrącając żądane siarczki. Powstający również w reakcji acetamid nie wywołuje niepożądanych efektów w trakcie analizy.

Niektóre z kationów reagując bezpośrednio z tioacetamidem tworzą organiczne połączenia kompleksowe wytrącające się z roztworu. Pod wpływem ogrzewania w obecności rozcieńczonego roztworu kwasu, połączenia te rozkładają się i wytrącają się trudno rozpuszczalne siarczki. Na przykład, jon miedzi tworzy blady osad $Cu(NH_2CSCH_3)$ z tioacetamidem, ale po ogrzaniu osad ten przechodzi w czarny CuS.

Przy wytrąceniu siarczków z roztworów kwaśnych (II grupa) należy pamiętać, że w tych warunkach siarkowodór dość intensywnie ulatnia się z roztworu. Nie występuje to w przypadku roztworów zasadowych

(lub amoniakalnych). Również siarczki ołowiu, kadmu i cyny są względnie lepiej rozpuszczalne niż pozostałe siarczki II grupy, co może powodować niecałkowite ich wytrącenie. Z kolei jon arsenu w postaci jonu arsenianowego (roztwory zasadowe) raczej wolno reaguje z tioacetamidem i z tego względu również może być niecałkowicie wytrącony. Czynniki utleniające, takie jak jon azotanowy mogą rozkładać tioacetamid zanim dojdzie do reakcji powstania siarczków. Z tych względów należy przestrzegać warunków strącania, które szczegółowo omówiono w pkt. 11.1.

7.6. Układ rozdziałów dotyczących analizy kationów

Na początku każdego rozdziału zestawiono w tabeli listę pierwiastków i postaci jonowych w jakiej pierwiastki te występują w poszczególnej grupie. Następnie przedyskutowano własności pierwiastków i jonów należących do danej grupy. W dalszym ciągu omówiono metodę analizy tej grupy. Wskazano na trudności, które mogą przy tym występować oraz podano wskazówki jak można ich uniknąć. Student powinien zapoznać się z materiałem tego rozdziału, zanim przystąpi do analizy badanego roztworu.

Szczegółowe wskazówki preparatywne podano w następnym rozdziale, tj. omówiono sposób przygotowania badanego roztworu do analizy oraz opisano procedurę wytrącania grupy. Sposób analizy wytrąconego osadu podano w tabeli.

Zanim student przejdzie do analizy badanego roztworu, koniecznym jest, aby zapoznał się ze sposobem wykonywania reakcji, przeprowadzając je na roztworach o znanym składzie, tj. wykonując na przykład reakcje charakterystyczne dla jonów srebrowych z roztworem azotanu srebra, dla jonów potasowych z roztworem chlorku potasu itd. Roztwory soli do tych celów są specjalnie przygotowane.

8. ANALIZA I GRUPY

W skład I grupy wchodzą kationy, których chlorki są nierozpuszczalne w roztworze rozcieńczonego kwasu, tj. chlorek srebra AgCl; chlorek rtęci(I), Hg_2Cl_2 i chlorek ołowiu(II) $PbCl_2$. Własności tych pierwiastków i ich jonów omówiono w następnych rozdziałach.

Tabela 11

Pierwiaski i jony I grupy

Pierwiastek	Jony w roztw. kwaśnym lub obojętnym	Jony w roztw. amoniakalnym	Jony w roztw. silnie zasadowym	Strącone w I grupie jako
Ag	Ag^+ (bezbarwny)	$[Ag(NH_3)_2]^+$ (bezbarwny)	–	AgCl (biały)
Hg	Hg_2^{2+} (bezbarwny)	–	–	Hg_2Cl_2 (biały)
Pb	Pb^{2+} (bezbarwny)	–	PbO_2^{2-} (bezbarwny)	$PbCl_2$ (biały)

8.1. Ołów

Ołów jest metalem miękkim, ciężkim, o kolorze szarym lub srebrnym. Rozpuszcza się łatwo w rozcieńczonym kwasie azotowym. Natomiast rozcieńczone kwasy solny i siarkowy nie roztwarzają ołowiu, gdyż tworzą na metalu nierozpuszczalną powłokę chlorku lub siarczanu ołowiu, która zabezpiecza metal przed dalszym działaniem kwasów. W większości swoich związków jest dwuwartościowy. Znane są także

związki ołowiu czterowartościowego np. tlenek PbO_2 i octan $Pb(C_2H_3O_2)_4$, oba o silnych własnościach utleniających. Tutaj zajmiemy się tylko jonami i związkami ołowiu(II). Azotan i octan ołowiu(II) oraz jego związki kompleksowe są rozpuszczalne w wodzie. Chlorek, bromek i jodek ołowiu rozpuszczają się częściowo w wodzie zaś siarczan, siarczek i chromian są nierozpuszczalne w wodzie. Wodorotlenek ołowiu(II) ma własności amfoteryczne. Jony Pb^{2+} są bezbarwne.

8.2. Reakcje jonu Pb^{2+}

1. Kwas solny i rozpuszczalne chlorki wytrącają z roztworów zawierających jony Pb^{2+} biały osad chlorku ołowiu. Rozpuszczalność tego osadu omówiono w pkt. 9.3.1.

$$Pb^{2+} + 2\,Cl^- \longrightarrow \downarrow PbCl_2$$

2. Mocne zasady NaOH i KOH oraz NH_4OH wytrącają biały osad wodorotlenku ołowiu, $Pb(OH)_2$, rozpuszczalny zarówno w kwasach jak i w nadmiarze mocnych zasad. W amoniaku $Pb(OH)_2$ nie rozpuszcza się.

$$Pb^{2+} + 2\,OH^- \longrightarrow \downarrow Pb(OH)_2$$

$$Pb(OH)_2 + 2\,OH^- \longrightarrow PbO_2^{2-} + 2\,H_2O$$

3. Kwas siarkowy i rozpuszczalne siarczany wytrącają z roztworów zawierających jony Pb^{2+} biały osad siarczanu ołowiu.

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow PbSO_4$$

Osad ten rozpuszcza się na gorąco w roztworach zasad wskutek powstawania ołowianów(II).

$$PbSO_4 + 4\,OH^- \longrightarrow PbO_2^{2-} + SO_4^{2-} + 2\,H_2O$$

$PbSO_4$ rozpuszcza się również na gorąco w 30% roztworze octanu amonu

$$PbSO_4 + CH_3COO^- \rightleftharpoons Pb(CH_3COO)^+ + SO_4^{2-}$$

Jon $Pb(CH_3COO)^+$ jest trwały w obecności nadmiaru jonów CH_3COO^-.

Kwas solny i azotowy znacznie zwiększają rozpuszczalność $PbSO_4$, wskutek wiązania obecnych w roztworze jonów SO_4^{2-} (pochodzących z $PbSO_4$) przez jony H^+, z wytwarzaniem jonów HSO_4^-, które w środowisku kwasu dysocjują w małym stopniu.

4. Chromian(VI) potasu K_2CrO_4 i dwuchromian(VI) potasu $K_2Cr_2O_7$ wytrącają bardzo trudno rozpuszczalny chromian(VI) ołowiu o barwie żółtej. Osad ten rozpuszcza się jedynie w roztworach zasad.

$$2\,Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \longrightarrow \downarrow 2\,PbCrO_4 + 2\,H^+$$

5. Jodek potasu KI tworzy z jonami Pb^{2+} żółty osad PbI_2, rozpuszczalny, w obecności kwasu octowego, w wodzie na gorąco.

$$Pb^{2+} + 2\,I^- \longrightarrow \downarrow PbI_2$$

6. Siarkowodór i rozpuszczalne siarczki wytrącają z roztworów zawierających jony Pb^{2+} czarny osad siarczku ołowiu, PbS

$$Pb^{2+} + S^{2-} \longrightarrow \downarrow PbS$$

8.3. Srebro

Metaliczne srebro jest najjaśniejszym spośród metali, ale na powietrzu ciemnieje, wskutek pokrywania się powierzchni tego metalu warstwy ciemnego siarczku srebra. Srebro jest twardsze od ołowiu lecz bardziej miękkie niż miedź. Nie reaguje z rozcieńczonymi kwasami, z wyjątkiem kwasu azotowego. W większości swoich związków srebro

jest jednowartościowe, chociaż znane są stopnie utlenienia srebra +2 i +3. Spośród soli srebra rozpuszczalny w wodzie jest azotan, $AgNO_3$, oraz częściowo siarczan, Ag_2SO_4. Nierozpuszczalne sole srebra w większości rozpuszczają się w nadmiarze cyjanku potasu, tiosiarczanu sodu, $Na_2S_2O_3$, lub w amoniaku, z utworzeniem jonów kompleksowych jak: $[Ag(CN)_2]^-$, $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$, $[Ag(NH_3)_2]^+$. Sole srebra a szczególnie AgCl, AgBr, AgI pod wpływem światła ulegają rozkładowi z wydzieleniem metalicznego srebra.

8.4. Reakcje jonu Ag^+

1. Mocne zasady, NaOH i KOH wytrącają z roztworów soli srebra brunatny osad Ag_2O, który powstaje wskutek rozpadu tworzącego się w pierwszej chwili nietrwałego wodorotlenku srebra.

$$2\,Ag^+ + 2\,OH^- \longrightarrow \downarrow Ag_2O + H_2O$$

Osad ten rozpuszcza się w amoniaku i w kwasie azotowym.

$$Ag_2O + 4(NH_3 \cdot HOH) \longrightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2\,OH^- + 3H_2O$$

2. W wyniku reakcji jonu Ag^+ z amoniakiem powstaje rozpuszczalny, kompleksowy, diaminowy jon srebra(I), $[Ag(NH_3)_2]^+$

$$2\,Ag^+ + 2\,OH^- \longrightarrow \downarrow Ag_2O + H_2O$$

$$Ag_2O + 4(NH_3 \cdot HOH) \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + 2\,OH^- + 3H_2O$$

3. Kwas solny i rozpuszczalne chlorki wytrącają z roztworów soli srebra biały osad chlorku srebra, rozpuszczalny w amoniaku

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow \downarrow AgCl$$

W obecności jonów bromkowych, Br^-, oraz jodkowych, I^-, powstają odpowiednio bladożółty osad AgBr i żółty AgI. W odróżnieniu od

chlorku srebra jodek srebra nie rozpuszcza się w amoniaku, zaś bromek srebra rozpuszcza się w nim tylko nieznacznie. Przyczyną tych różnic jest niejednakowa wielkość iloczynów rozpuszczalności tych soli.

($Ir_{AgCl} = 1{,}56\ 10^{-10}$, $Ir_{AgBr} = 7{,}7\ 10^{-13}$, $Ir_{AgI} = 1{,}5\ 10^{-16}$).

Cyjanek potasu, KCN i tiosiarczan sodu, $Na_2S_2O_3$ rozpuszczają bromek i jodek srebra.

4. Siarkowodór, H_2S i rozpuszczalne siarczki wytrącają z roztworów zawierających jony Ag^+ czarny osad siarczku srebra, Ag_2S

$$2\ Ag^+ + S^{2-} \longrightarrow \downarrow Ag_2S$$

5. Chromian(VI) potasu, K_2CrO_4 tworzy z jonami Ag^+ osad Ag_2CrO_4 barwy ceglastoczerwonej.

$$2\ Ag^+ + CrO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow Ag_2CrO_4$$

Osad rozpuszcza się w HNO_3 i NH_3HOH.

8.5. Rtęć

Rtęć jest ciężkim pierwiastkiem metalicznym, cieczą w temperaturze pokojowej. Podobnie jak srebro, rtęć nie reaguje z rozcieńczonymi kwasami, z wyjątkiem kwasu azotowego. Rtęć tworzy dwa różne jony Hg_2^{2+} oraz jon Hg^{2+}. Chlorek rtęci(I) Hg_2Cl_2 jest trudno rozpuszczalny w wodzie, dlatego jon rtęci(I) zaliczany jest w schemacie analizy jakościowej do I grupy. Chlorek rtęci(II) jest rozpuszczalny, tak więc jon rtęci(II) nie znajduje się w I grupie lecz wytrącany jest w II grupie kationów.

Sole rtęci rozpuszczalne w wodzie to: azotan rtęci(I), $Hg_2(NO_3)_2$, azotan rtęci(II), $Hg(NO_3)_2$, cyjanek rtęci(II), $Hg(CN)_2$, siarczan(VI) rtęci(II), $HgSO_4$, chlorek rtęci(II), $HgCl_2$.

8.6. Reakcje jonu Hg_2^{2+}

1. Kwas solny i rozpuszczalne chlorki wytrącają z roztworów zawierających jony Hg_2^{2+} biały osad chlorku rtęci(I).

$$Hg_2^{2+} + 2\,Cl^- \longrightarrow \downarrow Hg_2Cl_2$$

Osad ten jest rozpuszczalny w wodzie królewskiej i w stężonych roztworach chlorków litowców. Pod wpływem amoniaku osad czernieje wskutek wydzielania się rtęci metalicznej. Reakcję tę wykorzystaną do oddzielenia i identyfikacji jonu rtęci(I) omówiono w pkt. 9.3.2.

2. Jodek potasu KI wytrąca żółto-zielony osad jodku rtęci(I)

$$Hg_2^{2+} + 2\,I^- \longrightarrow \downarrow Hg_2I_2$$

Osad ten jest rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika, z wydzieleniem metalicznej rtęci.

$$Hg_2I_2 + 2\,I^- \longrightarrow HgI_4^{2-} + Hg$$

3. Chromian(VI) potasu wytrąca z roztworów zawierających jony Hg_2^{2+} czerwony osad chromianu rtęci(I).

$$Hg_2^{2+} + CrO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow Hg_2CrO_4$$

4. W reakcji jonu Hg_2^{2+} z mocnymi zasadami wytrąca się czarny osad tlenku rtęci(I)

$$Hg_2^{2+} + 2\,OH^- \longrightarrow \downarrow Hg_2O + H_2O$$

5. Z roztworów soli rtęci(I) pod wpływem nadmiaru chlorku cyny(II) wytrąca się biały osad kalomelu, Hg_2Cl_2 szarzejący na skutek redukcji do metalicznej rtęci

$$2\,Hg^{2+} + Sn^{2+} + 2\,Cl^- \longrightarrow \downarrow Hg_2Cl_2 + Sn^{4+}$$

$$Hg_2Cl_2 + Sn^{2+} + 4\,Cl^- \longrightarrow \downarrow 2\,Hg + SnCl_6^{2-}$$

6. Siarkowodór i rozpuszczalne siarczki wytrącają z kwaśnych roztworów, zawierających jony Hg_2^{2+} czarny osad siarczku rtęci(II) HgS z wydzieleniem metalicznej rtęci

$$Hg_2^{2+} + S^{2-} \longrightarrow \downarrow Hg_2S \longrightarrow \downarrow HgS + \downarrow Hg$$

9. METODA ANALIZY I GRUPY

9.1. Przygotowanie do wytrącenia

Nierozpuszczalne chlorki I grupy należy wytrącać z roztworów kwaśnych; jeżeli badany roztwór jest zasadowy lub amoniakalny, należy go najpierw zakwasić kwasem azotowym. W roztworze amoniakalnym srebro występuje w postaci jonu $[Ag(NH_3)_2]^+$ a w roztworze silnie zasadowym, z kolei, ołów znajduje się w postaci jonu PbO_2^{2-}. Zakwaszenie roztworu powoduje przejście tych jonów w kationy:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + 2\,H^+ \longrightarrow 2\,NH_4^+ + Ag^+$$

$$PbO_2^{2-} + 4\,H^+ \longrightarrow Pb^{2+} + 2\,H_2O$$

To postępowanie nie dotyczy roztworów obojętnych lub kwaśnych.

9.2. Wytrącenie I grupy

Kwas solny dodany w niewielkim nadmiarze wytrąca jony I grupy w postaci nierozpuszczalnych chlorków. Niewielki nadmiar kwasu solnego jest konieczny: a) aby zapewnić wytrącenie się wszystkich trzech kationów: b) w celu zmniejszenia rozpuszczalności wytrąconych chlorków poprzez efekt wspólnego jonu i c) aby uniemożliwić wytrącenie się soli zasadowych takich jak SbOCl i BiOCl.

Nie należy dodawać kwasu solnego w dużym nadmiarze, ponieważ może to ograniczyć wytrącanie się chlorku ołowiu(I) spowodowane

tworzeniem się rozpuszczalnych jonów kompleksowych, $PbCl_4^{2-}$. Jony srebra i rtęci(I) wykazują również niewielką tendencję do tworzenia rozpuszczalnych chlorokompleksów, ale tylko w przypadku roztworów zawierających bardzo małe ilości tych kationów lub w przypadku użycia bardzo dużego nadmiaru kwasu solnego.

Chlorek ołowiu(II) jest znacznie bardziej rozpuszczalny niż chlorek srebra lub rtęci(I) i z tego względu nie wytrąca się w I grupie całkowicie. Pozostały ołów jest wytrącany całkowicie w II grupie w postaci siarczku ołowiu. Jeżeli stężenie ołowiu w roztworze wynosi około 0,02 M lub mniej osad chlorku ołowiu nie powstaje.

Osad chlorku srebra ciemnieje pod wpływem światła, które powoduje jego redukcję do wolnego srebra, lecz efekt ten nie ma większego znaczenia analitycznego.

9.3. Analiza osadu I grupy

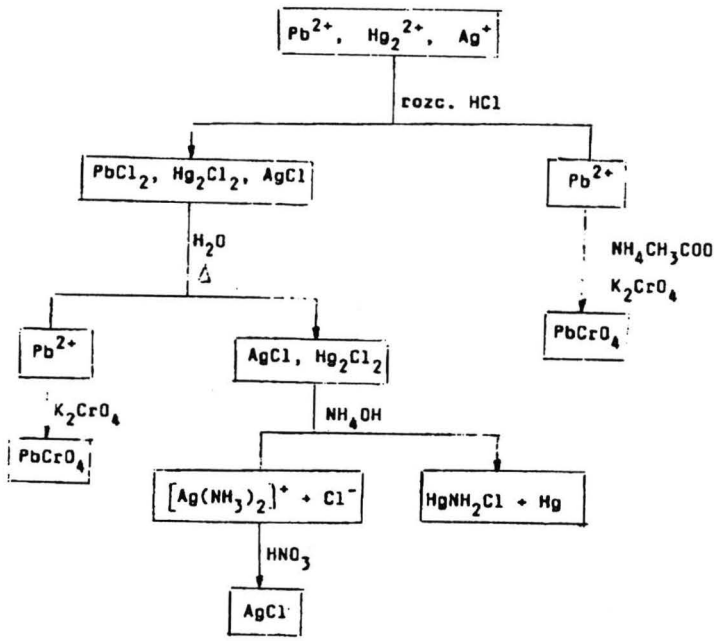
9.3.1. Oddzielenie i identyfikacja jonu ołowiu(II)

Schemat analizy osadu chlorków I Grupy przedstawiono na rys. 9.

Chlorek ołowiu oddziela się od chlorków srebra i rtęci poprzez podziałanie gorącą wodą na osad chlorków I grupy kationów.

Rozpuszczalność chlorku ołowiu wynosząca w 20°C 9,9 mg/ml, w temperaturze 100°C wzrasta do wartości 33,4 mg/ml. Tak więc w przypadku umiarkowanych ilości chlorku ołowiu osiąga się całkowite jego rozpuszczenie we wrzącej wodzie. W tych warunkach zarówno chlorek srebra jak i rtęci(I) nie ulegają rozpuszczeniu.

Jeżeli ołów obecny jest w dużych ilościach, po ochłodzeniu gorącego roztworu wytrąca się ponownie biały, krystaliczny osad chlorku ołowiu. Z tego względu roztwór należy ponownie ogrzać, aby rozpuścić chlorek ołowiu przed dodaniem chromianu(VI) potasu w teście potwierdzającym obecność ołowiu. Strącenie się żółtego osadu chromianu(VI) ołowiu potwierdza obecność ołowiu w roztworze.



Rys. 9. Schemat analizy I grupy

9.3.2. Oddzielenie i identyfikacja jonu rtęci(I)

Oddzielenie srebra od rtęci jest możliwe z uwagi na fakt, że tylko chlorek srebra ulega rozpuszczeniu, gdy na mieszaninę chlorków srebra i rtęci(I) podziałamy wodorotlenkiem amonu. Rozpuszczalność chlorku srebra jest wynikiem tworzenia się kompleksowego jonu diaminasrebrowego. Wodorotlenek amonu reaguje z chlorkiem rtęci(I) tworząc mieszaninę amido chlorku rtęci(II) oraz rtęci o czarnej barwie. Tworzenie się w tych warunkach czarnego osadu jest wystarczającym testem na obecność rtęci.

$$AgCl + 2\,NH_4OH \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2\,H_2O$$

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_4OH \longrightarrow HgNH_2Cl + Hg^o + NH_4^+ + Cl^- + 2H_2O$$

W przypadku, gdy jony ołowiu nie zostały całkowicie usunięte istnieje możliwość wytrącania się, w tym momencie, białego osadu wodorotlenku ołowiu lub zasadowego chlorku ołowiu, Pb(OH)Cl. Zatem o obecności jonu rtęci(I) świadczy obecność czarnego lub ciemnoszarego osadu.

9.3.3. Oddzielenie i identyfikacja jonu srebra

Amoniakalny roztwór pozostały po oddzieleniu jonu rtęci(I) zawiera rozpuszczalny jon diaminasrebrowy $[Ag(NH_3)_2]^+$ i jony chlorkowe. Czasami roztwór ten nie jest klarowny. Jest to spowodowane obecnością niewielkich ilości jonu ołowiu, który nie został całkowicie wymyty we wcześniejszym etapie i obecnie tworzy koloidalny osad wodorotlenku ołowiu. Ten koloid nie przeszkadza w przeprowadzeniu testu na obecność srebra, ponieważ ulega on rozpuszczeniu pod wpływem kwasu azotowego dodawanego w następnym etapie analizy.

Po zakwaszeniu diaminowy jon srebra rozpada się i ponownie wytrąca się chlorek srebra.

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + 2\,H^+ \longrightarrow Ag^+ + 2\,NH_4^+$$

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow \downarrow AgCl$$

Powstawanie w tym momencie białego osadu chlorku srebra jest wystarczającym potwierdzeniem obecności jonu srebra. Jeżeli osad nie powstaje, zaleca się wymieszać roztwór i sprawdzić jego kwasowość papierkiem wskaźnikowym. W przypadku, gdy roztwór nie jest kwaśny należy dodać więcej kwasu azotowego.

Jeżeli srebro występuje w małych ilościach zamiast osadu powstaje zawiesina koloidalna.

9.4. Sposób analizy I grupy

A. Przygotowanie do wytrącania osadu.

(1) Wziąć 1 ml badanego roztworu do probówki i sprawdzić jego odczyn papierkiem wskaźnikowym.

(2) Jeżeli roztwór jest obojętny lub kwaśny przejść do etapu B.

(3) Jeżeli roztwór jest zasadowy należy dodawać po kropli 2 M kwas azotowy, ciągle mieszając, aż roztwór stanie się kwaśny; następnie dodać 2 krople nadmiaru kwasu i przejść do etapu B.

B. Wytrącenie I grupy.

(1) Dodać 5 kropli 2M HCl do kwaśnego (lub obojętnego) roztworu. Zamieszać energicznie, następnie odwirować osad. Zachować osad do analizy I grupy.

(2) Dodać 1 kroplę 2M HCl do klarownego przesączu. Jeżeli roztwór nie mętnieje lub nie tworzy się osad dodać jeszcze 2 krople HCl. Jeżeli osad w dalszym ciągu nie powstaje przejść do etapu 4.

(3) Jeżeli w etapie (2) powstał osad należy go odwirować i cały ten etap powtórzyć aż do momentu, gdy pod wpływem 1 kropli HCl osad nie będzie się wytrącał.

(4) Zdekantowany przesącz przelać do czystej probówki i pozostawić do analizy II grupy.

(5) Jeżeli roztwór z etapu (4) nie będzie wykorzystany do analizy II grupy, dodać 1 ml 2M octanu amonu i 2 krople 1M chromianu(VI) potasu. Żółty osad $PbCrO_4$ wskazuje na Pb.

(6) Przeprowadzić analizę osadu otrzymanego w etapie 1-3 według C.

C. Analiza I grupy.

<table>
<tr><td colspan="3">Osad: AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$
(1) Dodać około 1 ml (20 kropli) wody destylowanej. Zmieszać i ogrzać do wrzenia. Natychmiast odwirować i przelać zdekanowany roztwór do czystej probówki.
(2) Powtórzyć (1) dwa razy i połączyć otrzymane roztwory z przesączem z etapu (1).</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Roztwór: Pb^{2+}
(1) Zakwasić przez dodanie 3 kropli 2M kwasu octowego.
(2) Dodać 3 krople 1M chromianu (VI) potasu. Zamieszać.
Żółty osad $PbCrO_4$ potwierdza Pb.</td><td colspan="2">Osad: AgCl, Hg_2Cl_2
(2) Dodać 1,5 ml (30 kropli) wodorotlenku amonowego. Zamieszać i odwirować. Zdekantować klarowny przesącz do innej probówki.</td></tr>
<tr><td>Roztwór: $[Ag(NH_3)_2]^+$
(1) Dodać 2 ml 2M kwasu azotowego. Zamieszać i sprawdzić papierkiem wsk. Jeżeli roztwór nie jest kwaśny dodawać 2M kwasu azotowego aż do odczynu kwaśnego. Zamieszać. Biały osad AgCl potwierdza Ag.</td><td>Osad:
$HgNH_2Cl + Hg^*$
Powstanie tego czarnego lub bardzo ciemnoszarego osadu potwierdza Hg.</td></tr>
</table>

Tabela 12

Porównanie rakcji kationów I grupy

Odczynnik	Pb^{2+}	Ag^{2+}	Hg_2^{2+}
HCl lub NaCl	$PbCl_2$ biały	AgCl biały	Hg_2Cl_2 biały
HBr lub NaBr	$PbBr_2$ żółtawy	AgBr jasno żółty	Hg_2Br_2 żółtawy
KI	PbI_2 żółty	AgI żółty	Hg_2I_2 żółto-zielony
NaOH lub KOH (ilość równ.)	$Pb(OH)_2$ biały	$AgOH \rightarrow Ag_2O$ biały brązowy	Hg_2O czarny
NaOH lub KOH (nadmiar)	PbO_2^{2-} (bezbarwny)	Ag_2O brązowy	Hg_2O czarny
H_2SO_4	$PbSO_4$ biały (rozp. w zasadach i octanie amonu)	Ag_2SO_4 biały	Hg_2SO_4 biały
NH_4OH (ilość równ.)	$Pb(OH)_2$ biały	$[Ag(NH_3)_2]^+$ bezbarwny	$Hg^0 + HgNH_2NO_3$ czarny biały
NH_4OH (nadmiar)	$Pb(OH)_2$ biały	$[Ag(NH_3)_2]^+$ bezbarwny	$Hg^0 + HgNH_2NO_3$ czarny biały
H_2S	PbS czarny	Ag_2S czarny	Hg_2S czarny
K_2CrO_4	$PbCrO_4$ żółty	Ag_2CrO_4 czerwono-brązowy	Hg_2CrO_4 czerwony
$SnCl_2$	$PbCl_2$ biały	Ag^0 czarny	Hg^0 czarny

Pytania:

1. Uzupełnij i zbilansuj następujące równania analityczne. Zaznacz strzałką osady.

Srebro

$Ag(NH_3)_2^+ + H^+ \longrightarrow$

$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow$

$AgCl + NH_4OH \longrightarrow$

$Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- + H^+ \longrightarrow$

Ołów

$PbO_2^{2-} + H^+ \longrightarrow$

$Pb^{2+} + Cl^- \longrightarrow$

$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \longrightarrow$

$Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow$

Rtęć

$Hg_2^{2+} + Cl^- \longrightarrow$

$Hg_2Cl_2 + NH_4OH \longrightarrow$

2. Podaj 3 powody dla których wytrącanie I grupy przeprowadza się w obecności niewielkiego nadmiaru kwasu solnego.

3. W przypadku gdy roztwór badany ma odczyn zasadowy, dlaczego lepiej jest najpierw zneutralizować go rozcieńczonym kwasem azotowym, niż dodawać kwas solny bezpośrednio do roztworu zasadowego?

4. Wyjaśnij dlaczego ołów znajduje się zarówno w I jak i II grupie.

5. Student odpowiedział, że badany przez niego roztwór zawiera: $[Ag(NH_3)_2]^+$, Pb^{2+}. Wyjaśnij na czym polega błąd.

6. Student podejrzewa, że jego roztwór badany jest zarówno amoniakalny, jak silnie zasadowy. Czy jest to możliwe?

7. Nazwij następujące związki i wymień podobieństwa i różnice: $Ag(NH_3)_2Cl$, $MgNH_4PO_4$, $HgNH_2Cl$

8. Chlorek rtęci(I) był w małych ilościach podawany wewnętrznie w celach medycznych. Wyjaśnij dlaczego chlorek rtęci(II) jest trucizną, podczas gdy chlorek rtęci(I) nie jest toksyczny.

10. ANALIZA II GRUPY

Do II grupy należą kationy, których siarczki wytrącają się pod wpływem siarkowodoru (tioacetamidu) w środowisku kwasu solnego (0,2 – 0,3 M). Własności pierwiastków i ich jonów omówiono w następnych rozdziałach.

Tabela 13

Pierwiastki i jony II grupy

Pierwiastek	Jony w roztworze kwaśnym lub obojętnym	Jony w roztworze amoniakalnym	Jony w roztworze silnie zasadowym	Wytrącone w II grupie jako
Hg	Hg^{2+} (bezbarwny)	*$[Hg(NH_3)_4]^{2+}$ (bezbarwny)	–	HgS (czarny)
Pb	Pb^{2+} (bezbarwny)	–	PbO_2^{2-} (bezbarwny)	PbS (czarny)
Bi	Bi^{3+} (bezbarwny)	–	–	Bi_2S_3 (czarny)
Cu	Cu^{2+} (niebieski)	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (ciemno-zielony)	–	CuS
	**(Cu^{+}) (jasno-żółty)	**$[Cu(NH_3)_2]^{+}$ (bezbarwny)	–	
Cd	Cd^{2+} (bezbarwny)	$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ (bezbarwny)	–	CdS (żółty)
As	AsO_4^{3-} (bezbarwny)	AsO_4^{3-} (bezbarwny)	AsO_4^{3-} (bezbarwny)	As_2S_5 (żółty)
	AsO_3^{3-} (bezbarwny)	AsO_3^{3-} (bezbarwny)	AsO_3^{3-} (bezbarwny)	As_2S_3 (żółty)
Sb	Sb^{5+} (bezbarwny)	–	SbO_4^{3-} (bezbarwny)	Sb_2S_5 (pomarańczowy)

Tabela 13(c.d)

Pierwiastek	Jony w roztworze kwaśnym lub obojętnym	Jony w roztworze amoniakalnym	Jony w roztworze silnie zasadowym	Wytrącone w II grupie jako
	Sb^{3+} (bezbarwny)	–	SbO_3^{3-} (bezbarwny)	Sb_2S_3 (pomarańczowy)
Sn	Sn^{4+} (bezbarwny)	–	SnO_3^{2-} (bezbarwny)	SnS_2 (żółty)
	**Sn^{2+} (bezbarwny)	–	SnO_2^{2-} (bezbarwny)	SnS (brunatny)

* Powstaje tylko w roztworze azotanów.
** Łatwo utleniający się na powietrzu.

10.1. Ołów

Własności ołowiu i jego związków omówiono w pkt. 8.1 i 8.2. Ołów należy zarówno do I grupy jak i do II grupy, ponieważ chlorek ołowiu(II) jest zbyt dobrze rozpuszczalny, aby ołów został całkowicie wytrącony w I grupie. Jony ołowiu pozostałe po wytrąceniu I grupy wytrącają się całkowicie w postaci siarczku w II grupie.

10.2. Rtęć

Własności rtęci i jonu rtęci(I) omówiono w rozdziale dotyczącym I grupy. Jon rtęci(I) wytrąca się w I grupie, ponieważ jego chlorek jest nierozpuszczalny. Jednak chlorek rtęci(II) jest rozpuszczalny i pozostaje w roztworze. W obecności nadmiaru jonów chlorkowych jon rtęci(II) tworzy jony kompleksowe $HgCl_4^{2-}$. Jon rtęci(II) wytrącony jest w postaci siarczku w II grupie.

10.3. Reakcje jonu Hg^{2+}

1. Siarkowodór wytrąca z roztworów zawierających jony Hg^{2+} czarny siarczek rtęci(II), HgS.

$$Hg^{2+} + S^{2-} \longrightarrow \downarrow HgS$$

Jest to jeden z najtrudniej rozpuszczalnych osadów. Wykorzystuje się to w trakcie analizy do oddzielenia siarczku rtęci(II) do pozostałych siarczków II grupy (porównaj pkt. 11.3.1).

2. Wodorotlenek sodu lub potasu NaOH, KOH wytrąca z roztworów zawierających jony Hg^{2+} żółty osad tlenku rtęci(II), HgO.

$$Hg^{2+} + 2\,OH^- \longrightarrow \downarrow HgO + H_2O$$

3. Chlorek rtęci(II), $HgCl_2$ reaguje z amoniakiem tworząc biały, nierozpuszczalny amido chlorek rtęci(II).

$$Hg^{2+} + 2Cl^- + 2(NH_3 \cdot H_2O) \longrightarrow \downarrow HgNH_2Cl + NH_4^+ + Cl^- + 2H_2O$$

4. Jodek potasu, KJ tworzy z jonami rtęci(II) pomarańczowo-czerwony osad jodku rtęci(II), HgJ_2, który rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika z wytworzeniem jonu kompleksowego $[HgJ_4]^{2-}$

$$Hg^{2+} + 2\,J^- \longrightarrow \downarrow HgJ_2$$

$$HgJ_2 + 2\,J^- \longrightarrow [HgJ_4]^{2-}$$

Jeżeli do roztworu zawierającego jony $[HgJ_4]^{2-}$ dodamy niewielką ilość stężonego roztworu zasady, to otrzymamy układ zwany odczynnikiem Nesslera, stosowany do wykrywania jonów amonowych. W obecności jonów amonowych odczynnik Nesslera wytrąca brunatny osad.

$$NH_4Cl + 2K_2[HgJ_4] + 4KOH \longrightarrow \left[O\begin{matrix}Hg\\ \diagup\quad\diagdown\\ Hg\end{matrix}NH_2\right]J + KCl + 7KJ + 3H_2O$$

5. Po dodaniu chlorku cyny(II), $SnCl_2$ do roztworu soli rtęci(II) tworzy się początkowo biały osad chlorku rtęci(I), który w obecności nadmiaru odczynnika szarzeje wskutek wydzielania się metalicznej rtęci.

$$2\ HgCl_2 + SnCl_2 \longrightarrow Hg_2Cl_2 + SnCl_4$$

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \longrightarrow 2\ Hg + SnCl_4$$

6. Metale położone w szeregu elektrochemicznym przed rtęcią np: Cu, Zn powodują redukcję jonów rtęci do rtęci metalicznej

$$Hg^{2+} + Zn \longrightarrow \downarrow Hg + Zn^{2+}$$

10.4. Bizmut

Bizmut jest błyszczącym, srebrzystym metalem o czerwonym zabarwieniu. Bizmut nie reaguje z rozcieńczonym kwasem solnym i siarkowym, natomiast w reakcji z kwasem azotowym tworzy rozpuszczalny w wodzie azotan bizmutu, $Bi(NO_3)_3$. W większości swoich związków bizmut jest trójwartościowy. Znanych jest tylko kilka związków, w których bizmut występuje na +5 stopniu utlenienia jak np: bizmutan(V) sodu, $NaBiO_3$, silny czynnik utleniający.

Większość soli bizmutu hydrolizuje tworząc związki nierozpuszczalne w wodzie.

10.5. Reakcje jonu Bi^{3+}

1. Siarkowodór wytrąca z roztworów zawierających jony Bi^{3+} czarny siarczek bizmutu, Bi_2S_3

$$Bi^{3+} + 3\ H_2S \longrightarrow \downarrow Bi_2S_3 + 6H^+$$

Siarczek bizmutu rozpuszcza się na gorąco w rozcieńczonym HNO_3.

2. Sole bizmutu ulegają hydrolizie. Spośród soli bizmutu (III) najłatwiej hydrolizuje chlorek, następnie azotan a najtrudniej siarczan. Wydziela się wówczas biały, kłaczkowaty osad soli zasadowej.

$$BiCl_3 + H_2O \rightleftharpoons \downarrow BiOCl + 2\,HCl$$

Reakcje powstawania soli zasadowych są odwracalne. Po wprowadzeniu kwasu solnego osad soli zasadowej rozpuszcza się

$$BiOCl + 2\,HCl \rightleftharpoons BiCl_3 + H_2O$$

Podczas rozcieńczania roztworu wodą ponownie wytrąca się sól zasadowa.

3. Mocne zasady, NaOH i KOH oraz amoniak, $NH_3 \cdot H_2O$ wytrącają z roztworów zawierających jony Bi^{3+} biały osad wodorotlenku bizmutu $Bi(OH)_3$, nierozpuszczalny w nadmiarze zasad i amoniaku, a rozpuszczalny w kwasach

$$Bi^{3+} + 3\,OH^- \longrightarrow \downarrow Bi(OH)_3$$

4. W obecności cynianów(II) sodu lub potasu, Na_2SnO_2 lub K_2SnO_2, zachodzi redukcja jonów bizmutu do metalicznego bizmutu. Tę ważną reakcję jakościową opisano w pkt. 11.3.3.

5. Bi_2S_3 rozpuszcza się w rozcieńczonym HNO_3 na gorąco.

$$Bi_2S_3 + 2NO_3^- + 8H^+ \longrightarrow 2Bi^{3+} + 2NO + \downarrow 3S + H_2O$$

10.6. Miedź

Miedź jest metalem żółtawo-czerwonym. W suchym powietrzu nie zmienia się. W obecności wilgoci i dwutlenku węgla pokrywa się warstwą zasadowych węglanów o zabarwieniu zielonym (patyna). Miedź nie roztwarza się w HCl i rozcieńczonym H_2SO_4. W reakcji kwasu azotowego z metaliczną miedzią powstaje niebieski azotan miedzi(II), $Cu(NO_3)_2$. Uwodnione sole miedzi mają również kolor

niebieski. Lotne sole miedzi barwią płomień na zielono. Miedź w związkach może występować na +1 i +2 stopniu utlenienia, przy czym związki miedzi(I) są przeważnie trudno rozpuszczalne w wodzie i wykazują tendencję do przechodzenia w związki miedzi(II). Jony miedzi wykazują zdolność do tworzenia jonów kompleksowych, np: $[CuCl_4]^{2-}$, $[Cu(CN)_4]^{3-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

10.7. Reakcje jonu Cu^{2+}

1. Siarkowodór wytrąca z roztworów zawierających jony Cu^{2+} czarny osad siarczku miedzi(II).

$$Cu^{2+} + H_2S \longrightarrow \downarrow CuS + 2H^+$$

Siarczek ten rozpuszcza się na gorąco w rozcieńczonym HNO_3.

2. Amoniak $NH_3 \cdot H_2O$ dodany w małej ilości do roztworu zawierającego jony Cu^{2+} tworzy niebieskawy osad soli zasadowej. Osad ten łatwo rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika z utworzeniem ciemnoniebieskiego kationu tetraaminamiedzi(II), $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

$$2Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 2NH_3 \cdot HOH \longrightarrow \downarrow (CuOH)_2SO_4 + 2NH_4^+$$

$$(CuOH)_2SO_4 + 8NH_3 \cdot HOH \longrightarrow 2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-} + 2OH^- + 8H_2O$$

3. Mocne zasady, NaOH i KOH, tworzą z jonami Cu^{2+} błękitny osad wodorotlenku miedzi, czerniejący podczas ogrzewania wskutek przekształcania się w tlenek miedzi.

$$Cu^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow Cu(OH)_2 \longrightarrow \downarrow CuO + H_2O$$

4. Tiosiarczan sodu $Na_2S_2O_3$, wprowadzony do zakwaszonych roztworów soli miedzi wytrąca po ogrzaniu brunatny osad siarczku miedzi(I) Cu_2S

$$2Cu^{2+} + 2S_2O_3^{2-} + 2H_2O \longrightarrow \downarrow Cu_2S + \downarrow S + 4H^+ + 2SO_4^{2-}$$

5. Metaliczny Al, Fe, Zn redukują jony Cu^{2+} do metalu, wydzielającego się w postaci czerwonej gąbczastej masy.

$$3Cu^{2+} + 2Al \longrightarrow \downarrow 3Cu + 2Al^{3+}$$

10.8. Kadm

Kadm jest srebrzystym metalem, z uwagi na wiele swoich własności podobnym do cynku. Nie jest jednak tak aktywny chemicznie jak cynk i reaguje wolno z rozcieńczonym kwasem siarkowym i solnym. Najlepiej roztwarza się w rozcieńczonym kwasie azotowym na gorąco. Kadm we wszystkich swoich związkach występuje na +2 stopniu utlenienia. Jon kadmu jest bezbarwny. Wykazuje on zdolności tworzenia jonów kompleksowych: z amoniakiem $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, z kwasem solnym $[CdCl_4]^{2-}$, z cyjankami $[Cd(CN)_4]^{2-}$.

10.9. Reakcje jonu Cd^{2+}

1. Siarkowodór wytrąca na zimno z roztworów zasadowych, obojętnych lub słabokwaśnych jasno-żółty osad siarczku kadmu

$$Cd^{2+} + H_2S \longrightarrow \downarrow CdS + 2H^+$$

Przy zakwaszeniu większym niż 1M HCl CdS może się nie wytrącać, ze względu na powstawanie dość trwałego jonu kompleksowego $CdCl_4^{2-}$. Siarczek kadmu rozpuszcza się w 2M HCl na gorąco, a także w stężonych roztworach chlorków, bromków i jodków

$$CdS + 4Cl^- \longrightarrow CdCl_4^{2-} + S^{2-}$$

Siarczek kadmu rozpuszcza się też łatwo w rozcieńczonym kwasie azotowym.

$$3CdS + 2NO_3^- + 8H^+ \longrightarrow 3Cd^{2+} + 2NO + 3S + 4H_2O$$

2. Wodorotlenek sodu i potasu, NaOH i KOH wytrącają biały osad wodorotlenku kadmu, rozpuszczalny w kwasach i w amoniaku

$$Cd^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow Cd(OH)_2$$

3. Amoniak $NH_3 \cdot H_2O$ tworzy z jonami Cd^{2+} osad $Cd(OH)_2$, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika

$$Cd(OH)_2 + 4NH_3 \cdot H_2O \longrightarrow [Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- + 4H_2O$$

10.10. Arsen

Metaliczny arsen jest ciałem stałym o wyglądzie srebrzystym. Z uwagi na własności fizyczne, arsen należałoby zaliczyć do metali lecz własności chemiczne, a szczególnie kwasowy charakter tlenków zbliżają go raczej do niemetali. W szeregu elektrochemicznym arsen zajmuje pozycję za wodorem, nie reaguje więc z rozcieńczonymi kwasami. Reagując z kwasem azotowym tworzy kwas arsenowy(V), H_3AsO_4, w którym arsen występuje na +5 stopniu utlenienia. Znane są również związki arsenu trójwartościowego, z których najbardziej powszechny jest tlenek arsenu(III), As_2O_3, bezwodnik kwasu o-arsenowego(III), H_3AsO_3. W roztworze wodnym obok kwasu o-arsenowego(III) może wystąpić kwas m-arsenowy(III), $HAsO_2$

$$H_3AsO_3 \rightleftharpoons H_2O + HAsO_2$$

Kwasy o- i m-arsenowy(III) mają silne własności redukujące.

Pomimo, że arsen wykazuje czasami własności amfoteryczne, kationy As^{3+} i As^{5+} tworzy tylko w roztworach bardzo silnie kwaśnych.

$$AsO_3^{3-} + 6H^+ \rightleftharpoons As^{3+} + 3H_2O$$

10.11. Reakcje jonu As^{3+} (AsO_3^{3-})

1. Wodny roztwór jodu ulega odbarwieniu pod wpływem arsenianów(III) redukując się do jodków.

$$AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O \longrightarrow AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+$$

Ponieważ reakcja jest odwracalna, aby przesunąć równowagę reakcji w prawo należy dodać nieco stałego $NaHCO_3$, któy wiąże jony wodorowe na słabo zdysocjonowany kwas H_2CO_3.

2. Azotan srebra, $AgNO_3$ wytrąca w środowisku obojętnym żółty osad arsenianu(III) srebra Ag_3AsO_3, rozpuszczalny w kwasie azotowym i amoniaku

$$AsO_2^- + 3Ag^+ + H_2O \rightleftharpoons \downarrow Ag_3AsO_3 + 2H^+$$

3. Tioacetamid z roztworów arsenianów(III) zakwaszonych kwasem solnym wytrąca żółty osad As_2S_3

$$2AsO_3^{3-} + 3H_2S + 6H^+ \longrightarrow \downarrow As_2S_3 + 6H_2O$$

Siarczek asenu (III) wykazuje własności kwasowe, co ma wpływ na jego rozpuszczalność.

As_2S_3 nie rozpuszcza się w stężonym gorącym HCl (w odróżnieniu od siarczków antymonu i cyny, co stanowi istotę tzw. „kwasowej metody" rozdziału siarczków podgrupy arsenu). Rozpuszcza się natomiast:

a) w gorącym stężonym HNO_3

$$3As_2S_3 + 28HNO_3 + 4H_2O \longrightarrow 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO\uparrow$$

b) w roztworze wodorotlenku sodu i potasu

$$As_2S_3 + 6OH^- \longrightarrow AsO_3^{3-} + AsS_3^{3-} + 3H_2O$$

Dodanie kwasu powoduje ponowne wytrącenie się siarczków (reakcja odwracalna)

c) w roztworze amonu $(NH_4)_2S$ z utworzeniem tritioarsenianu(III)

$$As_2S_3 + 3S^{2-} \rightleftharpoons 2AsS_3^{3-}$$

d) w roztworze wielosiarczku amonu $(NH_4)_2S_2$, przy czym początkowo As_2S_3 utlenia się do As_2S_5, który z kolei tworzy odpowiednią tiosól:

$$As_2S_3 + 2(NH_4)_2S_2 \longrightarrow As_2S_5 + (NH_4)_2S$$

$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2 \rightarrow 2(NH_4)_3AsS_4$$

e) w roztworze węglanu amonu (w odróżnieniu od siarczków antymonu i cyny – tzw. „zasadowa metoda" rozdziału siarczków podgrupy arsenu)

$$As_2S_3 + 3CO_3^{2-} \longrightarrow 3CO_2\uparrow + AsO_3^3 + AsS_3^{3-}$$

Siaczek arsenu(III) posiada silniejsze własności kwasowe niż siarczki amonu i cyny i dlatego rozpuszcza się nawet w odczynniku o tak słabych własnościach zasadowych jak węglan amonu.

10.12. Reakcje jonu As^{5+} (AsO_4^{3-})

1. Tioacetamid ze słabo zakwaszonych roztworów arsenianu(V) wytrąca powoli żółty osad, który jest mieszaniną siarczków As_2S_5 i As_2S_3 oraz wolnej siarki. Mieszanina ta jest wynikiem następujących reakcji:

$$2AsO_4^{3-} + 5H_2S + 6H^+ \longrightarrow \downarrow As_2S_5 + 8H_2O$$

Jednocześnie siarkowodór redukuje arseniany(V) do arsenianów(III), z których w efekcie końcowym wytrąca siarczek arsenu(III)

$$2AsO_4^{3-} + 6H^+ + 5H_2S \longrightarrow \downarrow As_2S_3 + \downarrow 2S + 8H_2O$$

Podobnie jak siarczek arsenu(III), siarczek arsenu(V) As_2S_5 nie rozpuszcza się w stężonym kwasie solnym, lecz rozpuszcza się:

a) w stężonym kwasie azotowym

$$3As_2S_5 + 4H_2O\ 40NO_3^- \longrightarrow 6AsO_4^{3-} + 15SO_4^{3-} + 8H^+ + 40\,NO$$

b) w roztworach NaOH, KOH i NH_4OH, przy czym powstają tetratioarseniany(V) i oksotioarseniany(V) rozpuszczalne w wodzie

$$As_2S_5 + 6OH^- \longrightarrow AsS_4^{3-} + AsO_3S^{3-} + 3H_2O$$

Z roztworu tego kwasy wytrącają ponownie siarczek arsenu(V)

$$AsS_4^{3-} + AsO_3S^{3-} + 6H^+ \longrightarrow \downarrow As_2S_5 + 3H_2O$$

c) w roztworze siarczku amonu, $(NH_4)_2S$

$$As_2S_5 + 3S^{2-} \longrightarrow 2AsS_4^{3-}$$

Zakwaszenie roztworu siarkosoli powoduje ponowne wytrącenie siarczku, As_2S_5

$$2AsS_4^{3-} + 6H^+ \longrightarrow \downarrow As_2S_5 + 3H_2S$$

d) w roztworze węglanu amonu, $(NH_4)_2CO_3$

$$As_2S_5 + 3CO_3^{2-} \longrightarrow AsS_4^{3-} + AsO_3S^{3-} + 3CO_2$$

2. Azotan srebra, $AgNO_3$ wytrąca z obojętnych roztworów arsenianów(V) czekoladowobrunatny osad arsenianu(V) srebra, rozpuszczalny w kwasach i amoniaku

$$AsO_4^{3-} + 3Ag^+ \longrightarrow \downarrow Ag_3AsO_4$$

3. Reakcję arsenianów(V) z mieszaniną magnezową omówiono w pkt. 11.4.2.

4. Molibdenian amonu, $(NH_4)_2MoO_4$ dodany w dużym nadmiarze do roztworu zawierającego arsenian(V) i kwas azotowy, wytrąca na gorąco żółty osad $(NH_4)_3As(Mo_3O_{10})_4$.

$$AsO_4^{3-} + 3NH_4^+ + 12MoO_4^{3-} + 24H^+ \longrightarrow$$
$$\downarrow (NH_4)_3As(Mo_3O_{10})_4 + 12H_2O$$

Osad ten rozpuszcza się w nadmiarze arsenianu(V), w amoniaku i w mocnych zasadach. Analogiczny osad tworzą z molibdenianem jony fosforanowe PO_4^{3-}, z tą tylko różnicą, że osad ten wytrąca się już na zimno.

5. Jodek potasu KI, w reakcji z arsenianami(V) w środowisku kwaśnym ulega utlenieniu do jodu, o czym świadczy brunatne zabarwienie roztworu.

$$AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+ \rightleftharpoons AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$$

6. Redukcje związków arsenu(III) i arsenu(V).

Próba ta służy do wykrywania minimalnych ilości arsenu. Polega ona na redukcji związków arsenu wodorem in statu nascendi (otrzymywanym np. w reakcji Zn i H_2SO_4). Reakcja przebiega zarówno w środowisku kwaśnym jak i zasadowym.

$$AsO_4^{3-} + 4Zn + H^+ \longrightarrow AsH_3\uparrow + Zn^{2+} + H_2O$$

Powstający AsH_3 można wykryć dzięki czernieniu bibuły zwilżonej roztworem $AgNO_3$. Sczernienie to jest wynikiem redukcji Ag^+ do metalicznego srebra pod wpływem AsH_3

$$AsH_3 + 6Ag^+ + 3H_2O \longrightarrow \downarrow 6Ag + H_3AsO_3 + 6H^+$$

Reakcji tej przeszkadza obecność antymonu, który w tych samych warunkach tworzy SbH_3 powodujący również redukcję jonów Ag^+. Ponadto nie można jej przeprowadzać w obecności siarczków, które pod wpływem kwasu wydzielałyby siarkowodór, wywołujący czernienie bibuły wskutek powstawania Ag_2S.

10.13. Antymon

Antymon jest srebrzystoszarym metalem zaliczonym do V Grupy układu okresowego, razem z fosforem, arsenem i bizmutem. Ma on bardziej metaliczny charakter niż arsen. Podobnie jak arsen, w szeregu

elektrochemicznym zajmuje pozycję za wodorem, nie reaguje więc z większością rozcieńczonych kwasów. W reakcji z kwasem azotowym tworzy nierozpuszczalny tlenek Sb_2O_3, roztwarza się w stężonym kwasie siarkowym na gorąco tworząc rozpuszczalny siarczan $Sb_2(SO_4)_3$. Woda królewska również roztwarza metaliczny antymon tworząc rozpuszczalny chlorek, $SbCl_3$. Znane są również związki antymonu pięciowartościowego, lecz nie są one zbyt powszechne.

10.14. Reakcje jonu Sb^{3+}

1. Siarkowodór, H_2S wytrąca ze słabo kwaśnych roztworów zawierających jony Sb^{3+} pomarańczowo-czerwony siarczek Sb_2S_3.

$$2Sb^{3+} + H_2S \rightarrow \downarrow Sb_2S_3 + 6H^+$$

Siarczek ten rozpuszcza się:

a) w stężonym HCl (w odróżnieniu od As_2S_3 i As_2S_5)

$$Sb_2S_3 + 6H^+ \longrightarrow 3H_2S + Sb^{3+}$$

b) w roztworze wielosiarczku amonu

$$Sb_2S_3 + 3S_2^{2-} \longrightarrow 2SbS_4^{3-} + \downarrow S^o$$

Zakwaszenie roztworu tiosoli powoduje ponowne wytrącenie się siarczku.

c) w roztworze wodorotlenku sodu i potasu, NaOH i KOH

$$Sb_2S_3 + 2OH^- \longrightarrow SbS_2^- + SbOS^- + H_2O$$

Powstają tioantymonian(III) i oksytioantymonian(III). Po zakwaszeniu kwasem solnym ponownie wytrąca się osad siarczku

$$SbS_2^- + SbOS^- + 2H^+ \longrightarrow \downarrow Sb_2S_3 + H_2O$$

Siarczek antymonu(III) Sb_2S_3 nie rozpuszcza się w roztworze węglanu amonu (odróżnienie od siarczku arsenu).

2. Wodorotlenki NaOH, KOH i NH_4OH wytrącają biały osad wodorotlenku antymonu(III)

$$Sb^{3+} + 3OH^- \longrightarrow \downarrow Sb(OH)_3$$

Wodorotlenek ten ma własności amfoteryczne tworząc w środowisku silnych zasad antymonian(III) (SbO_2^- lub SbO_3^{3-})

$$Sb(OH)_3 + 3OH^- \longrightarrow SbO_3^{3-} + 3H_2O$$

3. Sole antymonu podobnie jak sole bizmutu ulegają hydrolizie. I tak np.: chlorek antymonu(III) hydrolizując w wodzie tworzy nierozpuszczalny oksychlorek antymonu(III).

$$Sb^{3+} + 3Cl^- + H_2O \longrightarrow \downarrow SbOCl + 2H^+ + 2Cl^-$$

Podczas ogrzewania z kwasem solnym lub kwasem winowym osad oksysoli rozpuszcza się:

$$SbOCl + 2HCl \longrightarrow BiCl_3 + H_2O$$

$$SbOCl + H_2C_4H_4O_6 \longrightarrow SbOHC_4H_4O_6 + HCl$$

4. Cynk, żelazo i cyna – wydzielają z roztworów soli antymonu(III) metaliczny antymon w postaci czarnego osadu.

$$2Sb^{3+} + 3Fe^o \longrightarrow 3Fe^{2+} + \downarrow 2Sb^o$$

10.15. Reakcje jonu Sb^{5+}

1. Siarkowodór wytrąca z zakwaszonych roztworów czerwono-pomarańczowy siarczek antymonu(V), Sb_2S_5 (w roztworach zakwaszonych kwasem solnym antymon występuje w postaci jonu zespolonego $SbCl_6^-$).

$$2SbCl_6^- + 5H_2S \rightleftharpoons \downarrow Sb_2S_5 + 10H^+ + 12Cl^-$$

Wzrost stężenia jonów H^+ przesuwa równowagę reakcji w lewo a osad ulega rozpuszczeniu.

Siarczek antymonu(V), Sb_2S_5 rozpuszcza się:

a) w stężonym HCl, przy czym następuje redukcja Sb^{5+} do Sb^{3+}

$$Sb_2S_5 + 6H^+ \longrightarrow 2Sb^{3+} + \downarrow 2S + 3H_2S$$

b) w roztworach NaOH, KOH i NH_4OH

$$Sb_2S_5 + 6OH^- \rightleftharpoons SbS_4^{3-} + SbO_3S^{3-} + 3H_2O$$

c) w roztworach siarczku i wielosiarczku amonu

$$Sb_2S_5 + 3S^{2-} \rightleftharpoons 2\,SbS_4^{3-}$$

Po zakwaszeniu roztworów zawierających tiosole lub oksytiosole wytrąca się ponownie siarczek Sb_2S_5.

$$2SbS_4^{3-} + 6H^+ \longrightarrow \downarrow Sb_2S_5 + 3H_2S$$

Siarczek antymonu w odróżnieniu od siarczków arsenu.

2. Podczas rozcieńczania wodą roztworów soli antymonu(V) wytrąca się biały osad soli zasadowej SbO_2Cl.

$$SbCl_6^- + 2H_2O \rightleftharpoons \downarrow SbO_2Cl + 5Cl^- + 4H^+$$

Osad ogrzewany z nadmiarem HCl rozpuszcza się.

3. Mocne zasady i amoniak wytrącają biały osad kwasu metaantymonowego(V):

$$SbCl_6^- + 5OH^- \longrightarrow \downarrow HSbO_3 + 6Cl^- + 2H_2O$$

4. Metaliczne Mg, Al, Zn, Fe reagują z roztworami soli antymonu(V) tak samo jak z solami antymonu(III), powodując wydzielanie się metalicznego antymonu.

10.16. Cyna

Cyna jest miękkim metalem, srebrzystobiałym. Jest odporna na działanie powietrza. Z rozcieńczonym kwasem solnym reaguje wolno, tworząc chlorek cyny(II).

$$Sn + 2HCl \longrightarrow SnCl_2 + H_2\uparrow$$

Związki cyny (II) w kontakcie z powietrzem ulegają powolnemu utlenianiu do związków cyny (IV).

Kwas azotowy reaguje z metaliczną cyną tworząc nierozpuszczalny tlenek cyny(IV), SnO_2. Natomiast w reakcji z wodą królewską powstaje chlorek cyny(IV). Zarówno jony cyny(II) jak i cyny (IV) tworzą stabilne chlorokompleksy, $[SnCl_4]^{2-}$ i $[SnCl_6]^{2-}$. Sole cyny(IV), a w mniejszym stopniu, sole cyny(II) hydrolizują tworząc nierozpuszczalne sole zasadowe. Chlorek cyny(IV), na przykład, hydrolizuje do nierozpuszczalnego oksychlorku cyny(IV), $SnOCl_2$.

10.17. Reakcje jonu Sn^{2+}

1. Siarkowodór wytrąca z umiarkowanie kwaśnych roztworów brunatny siarczek SnS.

$$Sn^{2+} + H_2S \longrightarrow \downarrow SnS + 2H^+$$

Siarczek SnS rozpuszcza się:

a) w stężonym HCl (w odróżnieniu od siarczków arsenu)

$$SnS + 2H^+ \longrightarrow Sn^{2+} + H_2S\uparrow$$

b) w roztworze wielosiarczku amonu $(NH_4)_2S_2$

$$SnS + S_2^{2-} \longrightarrow SnS_3^{2-}$$

Po zakwaszeniu kwasem solnym wytrąca się żółty siarczek cyny (IV), SnS_2

$$SnS_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow \downarrow SnS_2 + H_2S\uparrow$$

SnS nie rozpuszcza się w KOH, NaOH, $(NH_4)_2S$, NH_4OH i $(NH_4)_2CO_3$ (w odróżnieniu od siarczków arsenu, antymonu i cyny(IV)). Ażeby rozpuścić SnS w KOH lub NaOH należy go przedtem utlenić np: nadtlenkiem wodoru, H_2O_2

$$3SnS + 6OH^- + H_2O_2 \longrightarrow SnS_3^{2-} + 2SnO_3^{2-} + 6H_2O$$

2. Zasady NaOH, KOH, NH_4OH i węglan sodu Na_2CO_3 wytrącają z roztworów zawierających jony Sn^{2+} biały osad wodorotlenku cyny(II)

$$Sn^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow Sn(OH)_2$$

$$Sn^{2+} + CO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow \downarrow Sn(OH)_2 + CO_2\uparrow$$

Wodorotlenek ten jest zawsze amfoteryczny z przewagą właściwości zasadowych, rozpuszcza się więc zarówno w kwasie jak i w nadmiarze zasad

$$Sn(OH)_2 + 2H^+ \longrightarrow Sn^{2+} + 2H_2O$$

$$Sn(OH)_2 + OH^- \longrightarrow Sn(OH)_3^-$$

3. Bardzo charakterystyczną reakcją soli cyny(II) z chlorkiem rtęci(II) prowadzącą do otrzymania metalicznej rtęci opisano w pkt. 10.3.

Podobnie, wykorzystanie redukujących własności soli cyny(II) do otrzymania wolnego bizmutu opisano w pkt. 11.3.3.

10.18. Reakcje jonu Sn^{4+}

Cyna czterowartościowa występuje przeważnie w postaci anionu kompleksowego $SnCl_6^{2-}$ lub $Sn(OH)_6^{2-}$.

1. Siarkowodór wytrąca ze słabo kwaśnych roztworów soli cyny (IV) jasnożółty osad siarczku cyny(IV), SnS_2.

$$SnCl_6^{2-} + 2H_2S \longrightarrow \downarrow SnS_2 + 4H^+ + 6Cl^-$$

Siarczek ten rozpuszcza się:
a) w stężonym HCl (w odróżnieniu od siarczku arsenu)

$$SnS_2 + 4H^+ + 6Cl^- \longrightarrow 2H_2S + SnCl_6^{2-}$$

b) w roztworach KOH i NaOH

$$3SnS_2 + 6OH^- \longrightarrow Sn(OH)_6^{2-} + 2SnS_3^{2-}$$

c) w roztworach siarczku i wielosiarczku amonu

$$SnS_2 + S^{2-} \longrightarrow SnS_3^{2-}$$

2. Wodorotlenki sodu i potasu NaOH i KOH oraz amoniak $NH_3 \cdot H_2O$ wytrącają ze związków cyny(IV) biały galaretowaty osad wodorotlenku cyny(IV)

$$SnCl_6^{2-} + 4OH^- \longrightarrow \downarrow Sn(OH)_4 + 6Cl^-$$

Wodorotlenek cyny(IV) jest amfoteryczny. Rozpuszcza się w kwasach i w nadmiarze zasad.

$$Sn(OH)_4 + 6HCl \longrightarrow H_2SnCl_6 + 4H_2O$$

$$Sn(OH)_4 + 2OH^- \longrightarrow Sn(OH)_6^{2-}$$

3. Reakcję redukcji związków cyny(IV) pod wpływem metalicznego żelaza omówiono w pkt. 11.4.3.

11. DYSKUSJA ANALIZY II GRUPY

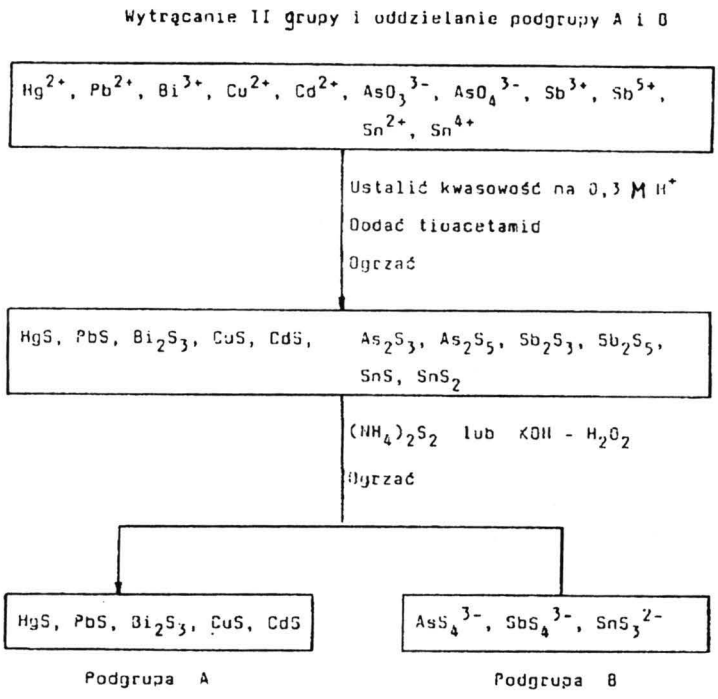
11.1. Przygotowanie do wytrącenia: ustawienie kwasowości

Aby zapewnić całkowite wytrącanie wszystkich siarczków II grupy, roztwór przygotowany do wytrącenia musi być około 0,3 M względem kwasu solnego. Jeżeli roztwór będzie zbyt słabo kwaśny arsen może nie wytrącać się całkowicie, a dodatkowo może zostać przekroczony iloczyn rozpuszczalności siarczku cynku ($Ir_{ZnS} = 1{,}2\ 10^{-23}$) i nastąpi wytrącenie ZnS. Jeżeli roztwór będzie zbyt silnie kwaśny głównie kadm ($Ir_{CdS} = 3{,}6\ 10^{-29}$) a także ołów i cyna mogą się wytrącić niecałkowicie.

Niekiedy jony Cd^{2+} mogą całkowicie pozostać w roztworze. Pożądaną kwasowość ustala się na drodze zneutralizowania roztworu wodorotlenkiem amonu lub kwasem solnym (w zależności od sytuacji) a następnie dodania do obojętnego roztworu określonej ilości HCl.

Najdogodniejsze jest zakwaszenie roztworu kwasem solnym. Zastosowanie do tego celu kwasu siarkowego mogłoby spowodować wytrącenie nierozpuszczalnych w kwasach siarczanów baru, strontu czy wapnia. Kwas azotowy także nie powinien być stosowany z uwagi na swoje własności utleniające. Kwas octowy z kolei jest kwasem zbyt słabym, aby ustalić w roztworze takie stężenie jonów H^+ które umożliwi wytrącenie się siarczku cynku z III grupy.

Osad, który powstanie w wyniku czynności ustawiania kwasowości roztworu należy zachować; nie stanowi on przeszkody w dalszej analizie. Osad ten może zawierać chlorek ołowiu lub zasadowe sole bizmutu, antymonu i cyny. Sole te pod wpływem tioacetamidu przekształcą się w siarczki.



Rys. 10. Schemat analizy II grupy

11.2. Wytrącanie siarczków II grupy tioacetamidem

Siarczki II grupy wytrąca się dodając roztwór tioacetamidu do zakwaszonego roztworu badanego. Jeżeli obecne są w nim jony miedzi i rtęci (II) osad powstaje natychmiast, ponieważ jony te tworzą z tioacetamidem nierozpuszczalne związki kompleksowe, które następnie przechodzą w siarczki. Aby wytrącić osad siarczków należy po dodaniu tioacetamidu ogrzać mieszaninę na łaźni wodnej (z wrzącą wodą) przez około 5 minut. Następnie po dodaniu kolejnej porcji tioacetamidu ponownie ogrzewać roztwór przez 5 minut. Czynność tę można jeszcze raz powtórzyć. Na koniec ogrzewaną mieszaninę należy oziębić pod zimną wodą, wstrząsnąć energicznie i pozostawić na 15

minut do całkowitego wytrącenia osadu. Siarczki arsenu wytrącają się najlepiej na gorąco z roztworów silnie kwaśnych, podczas gdy siarczki kadmu, ołowiu i cyny wytrącają się całkowicie na zimno, z roztworów słabo kwaśnych.

W zapisie reakcji wytrącania siarczków tioacetamidem siarkowodór uważa się za faktyczny czynnik wytrącający. W przypadku jonów bizmutu, na przykład, można to zapisać następująco:

$$2Bi^{3+} + 3H_2S \longrightarrow \downarrow Bi_2S_3 + 6H^+$$

Wszystkie pozostałe kationy II Grupy, a również arseniany reagują w sposób analogiczny.

Siaczki II grupy są nierozpuszczalne (z wyjątkiem CdS) w rozcieńczonych kwasach (HCl, H_2SO_4), ponieważ wartości iloczynów rozpuszczalności tych soli są tak małe, że wiązanie jonów S^{2-} pochodzących z nasyconych roztworów siarczków przez jony H^+ (z kwasów) praktycznie nie zachodzi. Jednak w rozcieńczonym HNO_3, utleniającym jony S^{2-} do wolnej siarki, siarczki te (z wyjątkiem HgS) rozpuszczają się łatwo np:

$$3CuS + 2NO_3^- + 8H^+ \longrightarrow 3Cu^{2+} + \downarrow S + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Reakcję tę należy przeprowadzać na gorąco.

Jeden z najłatwiej rozpuszczających się siarczków II grupy siarczek kadmu CdS ($Ir = 3{,}6 \cdot 10^{-29}$) rozpuszcza się nie tylko w HNO_3, ale również w dostatecznie stężonych roztworach HCl. Tak np: już 1M roztwór HCl rozpuszcza na gorąco znaczne ilości CdS; można to wykorzystać w kontrolnych reakcjach na obecność kadmu w tych przypadkach, kiedy barwa siarczku kadmu jest zamaskowana osadami innych siarczków.

W przeciwieństwie do CdS najtrudniej rozpuszczalny jest siarczek rtęci(II) ($Ir = 4 \cdot 10^{-53}$), który nie rozpuszcza się nie tylko w HCl ale i w HNO_3. Sposób oddzielenia siarczku rtęci(II) i jego rozpuszczenia omówiono w pkt. 11.3.1.

11.2.1. Podział siarczków II grupy na podgrupę A i B

Odczynniki stosowane do oddzielenia A i B.

Siarczki arsenu, antymonu i cyny (podgrupa B) różnią się od pozostałych siarczków II grupy tym, że rozpuszczają się w mocnych zasadach lub w roztworach siarczków oraz wielosiarczków. W procesie tym siarczki przekształcają się w rozpuszczalne tiozwiązki typu kompleksowego. Do oddzielenia podgrupy A i B stosuje się wodorotlenek sodu, wodorotlenek potasu, siarczek sodu, siarczek potasu, wielosiarczek sodu, wielosiarczek potasu oraz wielosiarczek amonu. Jedynie zasadowy siarczek cyny(II), SnS, nie tworzy tiosoli z siarczkami sodu i potasu i z tych względów należy go wstępnie utlenić do siarczku cyny (IV), SnS_2.

Zatem oddzielenie podgrupy A i B II grupy osiąga się przez ogrzewanie osadu siarczków II grupy np: z wodorotlenkiem potasu z dodatkiem wody utlenionej. Siarczki arsenu, antymonu i cyny rozpuszczają się. Nierozpuszczona w tych warunkach część osadu zawiera siarczki podgrupy A. Nie zaleca się przy tym zbyt długiego ogrzewania mieszaniny z uwagi na możliwość częściowego rozpuszczania się siarczku rtęci (II).

Najprostsze równanie ilustrujące reakcję rozpuszczania się siarczków podgrupy B to:

$$As_2S_5 + 6\,OH^- \longrightarrow AsS_4^{3-} + AsO_3S^{3-} + 3H_2O$$

Siarczki cyny i antymonu ulegają podobnym reakcjom:

$$3SnS + 6OH^- + H_2O_2 \longrightarrow SnS_3^{2-} + 2SnO_3^{2-} + 6H_2O$$

Otrzymany roztwór należy analizować tak szybko jak to możliwe, gdyż w roztworze pozostawionym na kilka dni mogą zachodzić procesy utleniania i rozkładu.

11.3. Analiza podgrupy A — podgrupy miedzi

11.3.1. Oddzielenie i identyfikacja rtęci

Osad pozostały po działaniu wodorotlenku potasu lub wielosiarczku amonu na mieszaninę siarczków II Grupy zawiera nierozpuszczalne siarczki rtęci, ołowiu, bizmutu, miedzi i kadmu. Osad ten poddaje się działaniu rozcieńczonego kwasu azotowego i ogrzewa do wrzenia przez kilka minut. Siarczek rtęci (II) pozostaje nierozpuszczony, podczas gdy inne siarczki reagują z gorącym HNO_3 tworząc rozpuszczalne azotany np:

$$3PbS + 2NO_3^- + 8H^+ \longrightarrow 3Pb^{2+} + 3S^o + 2NO + 4H_2O$$

Osad pozostały po działaniu HNO_3 może być czarnym siarczkiem rtęci lub żółto-brązową, nierozpuszczalną solą podwójną $HgS \cdot 2Hg(NO_3)_2$ lub też wolną siarką zabarwioną przez ślady ciemnych, nierozpuszczalnych siarczków.

Wolna siarka ma tendencję do tworzenia zawiesin, podczas gdy siarczek rtęci jest ciężki i opada na dno probówki. Test potwierdzający wykonuje się rozpuszczając osad w wodzie królewskiej ($HCl + HNO_3$).

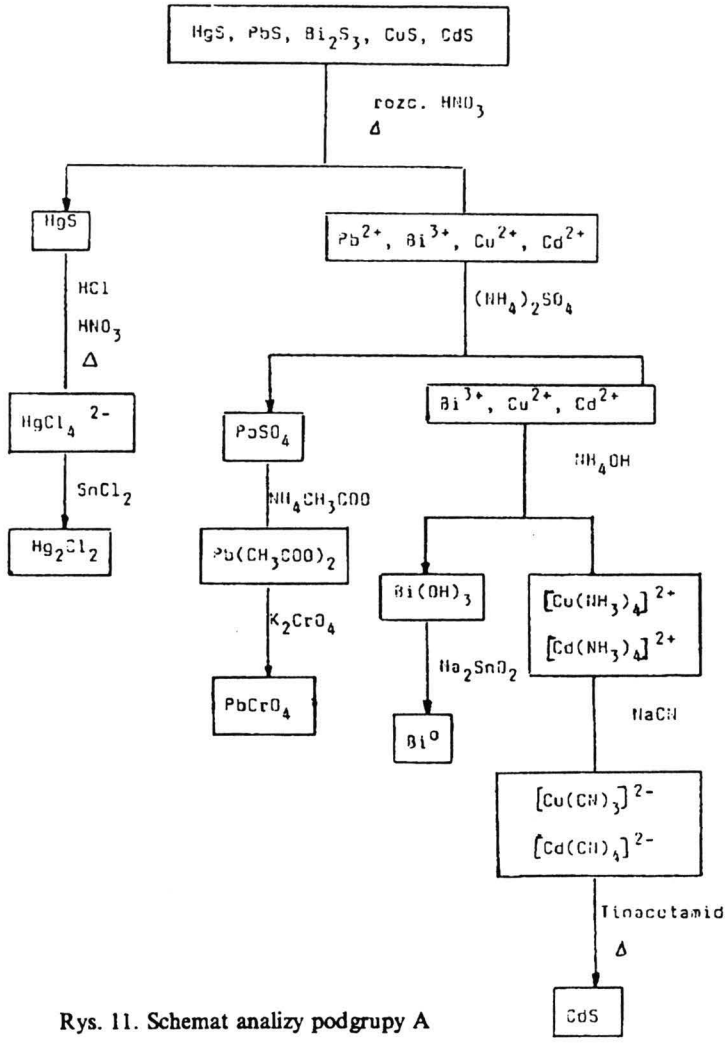
$$3HgS + 2NO_3^- + 12Cl^- + 8H^+ \longrightarrow 3[HgCl_4]^{2-} + 2NO\uparrow + \downarrow 3S^o + 4H_2O$$

Do powstałego roztworu dodaje się chlorku cyny(II), $SnCl_2$ i wówczas tworzy się biały lub szarzejący osad chlorku rtęci(I).

$$2[HgCl_4]^{2-} + Sn^{2+} \longrightarrow \downarrow Hg_2Cl_2 + Sn^{4+} + 6Cl^-$$

Jeżeli osad nie powstaje należy w celu upewnienia się dodać jeszcze jeden mililitr roztworu $SnCl_2$.

Uwaga: Roztwór $SnCl_2$ w kontakcie z powietrzem ulega utlenieniu i po dłuższym okresie przechowywania traci swoje własności redukujące. Odczynnik ten można sprawdzać dodając go do niewielkiej ilości (1 ml) roztworu $HgCl_2$. Powstający natychmiast biały osad potwierdza redukujące własności roztworu $SnCl_2$.



Rys. 11. Schemat analizy podgrupy A

11.3.2. Oddzielenie i identyfikacja ołowiu

Roztwór po oddzieleniu siarczku rtęci(II) zawiera jony: ołowiu, bizmutu, miedzi i kadmu. Do tego roztworu dodaje się siarczanu

amonu, który wytrąca ołów w postaci trudnorozpuszczalnego siarczanu ołowiu:

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow PbSO_4$$

Pozostałe jony w niezmienionej postaci pozostają w roztworze. Aby zapewnić całkowite wytrącenie siarczanu ołowiu, należy wprowadzić nadmiar siarczanu amonu a roztwór pozostawić przed odsączeniem na 5 minut lub dłużej. Próbę potwierdzającą wykonuje się rozpuszczając osad siarczanu ołowiu w octanie amonu na gorąco. Otrzymany roztwór zawiera octan ołowiu

$$PbSO_4 + 2CH_3COO^- \longrightarrow Pb(CH_3COO)_2 + SO_4^{2-}$$

Pod działaniem chromianu potasu z roztworu tego wytrąca się żółty osad chromianu ołowiu

$$Pb(CH_3COO)_2 + CrO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow PbCrO_4 + 2CH_3COO^-$$

11.3.3. Oddzielenie i identyfikacja bizmutu

Do roztworu pozostałego po oddzieleniu siarczanu ołowiu należy dodać amoniaku w ilościach pozwalających na uzyskanie odczynu zasadowego. Wytrąca się wówczas wodorotlenek bizmutu

$$Bi^{3+} + 3NH_3 \cdot H_2O \longrightarrow \downarrow Bi(OH)_3 + 3NH_4^+$$

Miedź i kadm pozostają w roztworze w postaci związków kompleksowych np:

$$Cd^{2+} + 4NH_3 \cdot H_2O_{(nadmiar)} \longrightarrow [Cd(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$$

Podczas wprowadzania amoniaku należy kontrolować pH roztworu papierkiem wskaźnikowym, aby upewnić się, że roztwór ma rzeczywiście odczyn zasadowy. Jeżeli roztwór nie będzie dostatcznie zasadowy, wodorotlenek bizmutu może się nie wytrącić i bizmut pozostanie nie wykryty. Identyfikację osadu przeprowadza się za pomocą cynianu(II)

sodu. Odczynnik ten natychmiast redukuje biały osad wodorotlenku bizmutu do czarnego, wolnego bizmutu.

$$2Bi(OH)_3 + 3SnO_2^{2-} \longrightarrow \downarrow 2Bi^o + 3SnO_3^{2-} + 3H_2O$$

Cynian(II) sodu otrzymuje się w reakcji chlorku cyny(II) z nadmiarem wodorotlenku sodu.

$$SnCl_2 + 2NaOH \longrightarrow \downarrow Sn(OH)_2 + 2NaCl$$

$$Sn(OH)_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SnO_2 + 2H_2O$$

Cynian(II) sodu jest odczynnikiem nietrwałym i przechowywany rozkłasię, przy czym powstaje ciemnoszary osad cyny; z tych względów do przeprowadzenia testu na obecność bizmutu należy go świeżo przygotować.

11.3.4. Oddzielenie i identyfikacja miedzi

Roztwór pozostały po oddzieleniu bizmutu zawiera miedź i kadm w postaci rozpuszczalnych związków kompleksowych. Pojawiające się w tym momencie intensywne niebieskie zabarwienie roztworu jest wystarczającym dowodem na obecność miedzi (porównaj pkt. 10.7).

11.3.5. Oddzielenie i identyfikacja kadmu

Jeżeli miedź jest nieobecna (roztwór bezbarwny) można bezpośrednio do roztworu dodać tioacetamidu. Powstawanie zielonkawo-żółtego osadu wskazuje na obecność kadmu.

Jeżeli miedź jest w roztworze obecna (roztwór niebieski) powszechnie stosowana metoda sprowadza się do skompleksowania miedzi cyjankiem sodu, co zabezpiecza przed reakcją jonów miedzi z tioacetamidem lub siarkowodorem. W reakcji z cyjankiem sodu miedź (II) ulega redukcji do miedzi(I), której połączenie kompleksowe z jonem cyjankowym jest bezbarwne:

$$2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 7CN^- + H_2O \longrightarrow$$

$$2[Cu(CN)_3]^{2-} + CNO^- + 6NH_3 + 2NH_4^+$$

Miedź jest tak silnie związana w jon tricyjanomiedzianu(I), $[Cu(CH)_3]^{2-}$, że nie reaguje z tioacetamidem i siarczek miedzi nie wytrąca się.

Kadm tworzy również połączenie kompleksowe z jonem cyjankowym:

$$[Cd(NH_3)_4]^{2+} + 4CN^- + 4H_2O \longrightarrow [Cd(CN)_4]^{2-} + 4NH_4OH$$

Jon tetracyjanokadmianu(II) rozkłada się podczas ogrzewania z tioacetamidem, tworząc nierozpuszczalny, żółty siarczek kadmu:

$$[Cd(CN)_4]^{2-} + H_2S \longrightarrow \downarrow CdS + 2HCN + 2CN^-$$

Ponieważ reakcja zachodzi w środowisku zasadowym nie wydziela się w tym przypadku cyjanowodór.

Pomimo oczywistych zalet tej metody, z uwagi na wysoką toksyczność nie stosuje się cyjanków w naszej pracowni i tą bardzo wygodną metodę trzeba zastąpić inną, niestety nie dającą całkowitej pewności (z uwagi na znaczne rozcieńczenie roztworu).

Do roztworu zawierającego kationy tetraaminamiedzi(II) i kadmu(II) należy dodać kwasu solnego aż do uzyskania odczynu kwaśnego, a następnie wytącić tioacetamidem siarczek miedzi. Po oddzieleniu siarczku miedzi, roztwór należy rozcieńczyć (ewentualnie nieco zneutralizować zasadą). W tych warunkach powinien wytrącić się żółty osad siarczku kadmu.

Jeżeli w wyniku próby na obecność kadmu otrzymuje się osad czarny świadczy to o złym oddzieleniu pierwiastków II grupy, w szczególności rtęci i ołowiu, które w postaci siarczków wytrącają się wówczas z siarczkiem kadmu. Należy w takiej sytuacji powtórzyć analizę, zwracając szczególną uwagę na całkowitość oddzielania kolejnych pierwiastków.

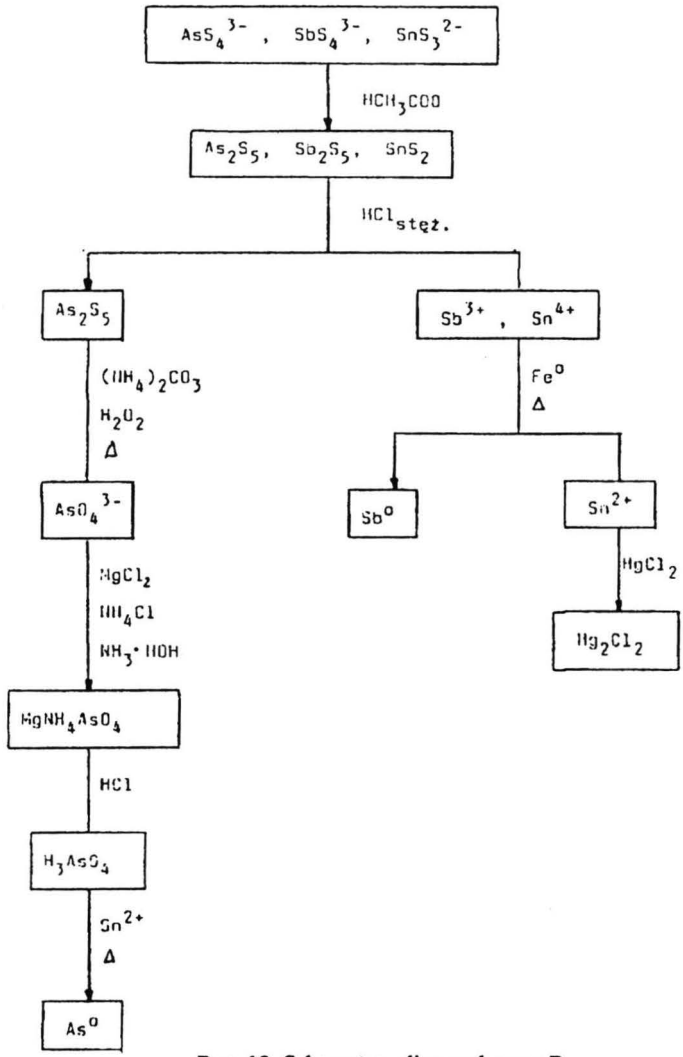
11.4.Analiza podgrupy B — podgrupy arsenu

11.4.1. Ponowne wytrącenie siarczków podgrupy B

Roztwór, otrzymany w wyniku oddzielenia podgrupy A i podgrupy B np: wielosiarczkiem amonu zawiera rozpuszczalne tioaniony arsenu,

antymonu i cyny. Pod wpływem kwasu tiosole ulegają rozkładowi i ponownie wytrącają się siarczki:

$$2AsS_4^{3-} + 6HCH_3COO \longrightarrow \downarrow As_2S_5 + 3H_2S + 6CH_3COO^-$$



Rys. 12. Schemat analizy podgrupy B

$$SnS_3^{2-} + 2HCH_3COO \longrightarrow \downarrow SnS_2 + H_2S + 2CH_3COO^-$$

$$2SbS_4^{3-} + 6HCH_3COO \longrightarrow \downarrow Sb_2S_5 + 3H_2S + 6CH_3COO^-$$

Roztwór powinien być sprawdzony papierkiem wskaźnikowym, aby mieć pewność, że rzeczywiście jest kwaśny. Nadmiar kwasu octowego nie szkodzi, podczs gdyby roztwór nie był dostatecznie kwaśny wytrącenie siarczków będzie niecałkowite.

Osad, który zawiera siarczki arsenu, antymonu, cyny oraz wolną siarkę, poddaje się analizie na obecność podgrupy B (zgodnie z załączonym wyżej schematem – rys. 12).

11.4.2. Oddzielenie i identyfikacja arsenu

Powyższy osad poddaje się działaniu gorącego stężonego kwasu solnego, który rozpuszcza siarczki antymonu i cyny, pozostawiając nierozpuszczony siarczek arsenu.

Osad, w którym może znajdować się siarczek arsenu lub wolna siarka rozpuszcza się po ogrzaniu z roztworem węglanu amonu i nadtlenku wodoru.

$$As_2S_5 + 8(NH_4)_2CO_3 + 20\ H_2O_2 \longrightarrow$$

$$2AsO_4^{3-} + 5SO_4^{2-} + 16\ NH_4^+ + 8CO_2 + 20\ H_2O$$

Powstały roztwór poddaje się działaniu „mieszaniny magnezowej", która tworzy biały osad arsenianu(V), magnezu i amonu

$$AsO_4^{3-} + Mg^{2+} + NH_4^+ \longrightarrow \downarrow MgNH_4AsO_4$$

„Mieszanina magnezowa" jest roztworem chlorku amonu i chlorku magnezu, zalkalizowanym wodorotlenkim amonu.

Zdarza się tak, że w reakcji z „mieszaniną magnezową" powstaje biały osad, pomimo że roztwór nie zawierał arsenu. Osad ten mogą tworzyć ślady innych kationów z podgrupy arsenu. Aby potwierdzić obecność arsenu osad rozpuszcza się w kwasie solnym i dodaje

chlorku cyny(II). Po ogrzaniu, z tego silnie kwaśnego roztworu powinien wytrącić się brązowo-czarny osad wolnego arsenu. Zachodzą reakcje:

$$MgNH_4AsO_4 + 3H^+ \longrightarrow Mg^{2+} + NH_4^+ + H_3AsO_4$$

$$2H_3AsO_4 + 5Sn^{2+} + 10\,H^+ \longrightarrow \downarrow 2As^o + 5Sn^{4+} + 8H_2O$$

11.4.3. Oddzielenie i identyfikacja antymonu

Mieszaninę siarczków podgrupy B II grupy, tj. As_2S_5, Sb_2S_5, SnS_2 należy poddać działaniu kwasu solnego. Siarczki antymonu i cyny rozpuszczają się, przy czym jony antymonu(V) ulegają redukcji do jonów antymonu(III)

$$SnS_2 + 4H^+ \longrightarrow Sn^{4+} + 2H_2S\uparrow$$

$$Sb_2S_5 + 6H^+ \longrightarrow 2Sb^{3+} + 3H_2S\uparrow + \downarrow 2S$$

Klarowny roztwór należy ogrzać przez kilka minut z metalicznym żelazem (najlepsze do tego celu są czyste błyszczące blaszki; nie zaleca się stosować żelaza w stanie proszku lub żelaza skorodowanego).

Jeżeli antymon jest obecny, powstaje czarny osad wolnego antymonu:

$$2Sb^{3+} + 3Fe^o \longrightarrow 2Sb^o + 3Fe^{2+}$$

Jednocześnie jon cyny (IV) ulega redukcji do jonu cyny (II)

$$Sn^{4+} + Fe^o \longrightarrow Sn^{2+} + Fe^{2+}$$

11.4.4. Oddzielenie i identyfikacja cyny

W przypadku stwierdzenia obecności antymonu, osad antymonu należy odwirować i oddzielić. Do roztworu dodaje się chlorku rtęci(II), który tworzy biały osad chlorku rtęci(I) o ile w roztworze obecna

jest cyna:

$$Sn^{2+} + 2\,HgCl_2 \longrightarrow \downarrow Hg_2Cl_2 + Sn^{4+} + 2Cl^-$$

Jeżeli jony Sn^{2+} zawarte są w roztworze w nadmiarze w stosunku do wprowadzonych jonów rtęci, Hg^{2+} to osad stopniowo szarzeje w wyniku dalszej redukcji, aż do metalicznej rtęci:

$$Sn^{2+} + Hg_2Cl_2 \longrightarrow \downarrow 2Hg^o + Sn^{4+} + 2Cl^-$$

11.5. Ustalenie składu badanego roztworu

W odpowiedzi określającej skład badanego roztworu jony powinny być podane w takiej postaci w jakiej rzeczywiście występują w tym roztworze. Postać ta może całkowicie różnić się od postaci, w której jony te zostały wykryte. Na przykład, cyna wykrywana jest ostatecznie na drodze jej redukcji do chlorku cyny(II) i dalszej reakcji z chlorkiem rtęci(II). Jeżeli badany roztwór był silnie zasadowy, cyna znajdowała się w nim w postaci cynianu(IV), SnO_3^{2-} i w takiej postaci powinna być podana w odpowiedzi.

W tym celu należy ustalić czy badany roztwór jest kwaśny, amoniakalny czy silnie zasadowy i dopiero wówczas, konfrontując odpowiedź, z tabelą 13 podać właściwy skład roztworu.

12. SPOSÓB ANALIZY II GRUPY

A.Przygotowanie do wytrącenia

(1) Sprawdzić odczyn badanego roztworu

a) jeżeli roztwór jest kwaśny należy go zneutralizować 6M wodorotlenkiem amonu, aby był w przybliżeniu obojętny względem lakmusu;

b) jeżeli roztwór ma odczyn zasadowy należy go zobojętnić 6M HCl aż do odczynu lekko kwaśnego względem lakmusu.

(2) Do 1 ml obojętnego lub lekko kwaśnego roztworu z (1) dodać 3 krople 6M HCl.

8. Wytrącenie II grupy tioacetamidem

(1) 1 ml 2M tioacetamidu należy dodać do kwaśnego roztworu z etapu A(2). Wymieszać i ogrzewać na łaźni wodnej przez 5 minut.

(2) Dodać 10 kropli 2M tioacetamidu, wymieszać i ponownie ogrzewać przez 5 minut. Etap ten należy powtórzyć.

(3) Zawartość probówki ostudzić i pozostawić na 15 minut do całkowitego wytrącenia osadu. Osad odsączyć.

C. Oddzielenie podgrupy A i B II grupy

(1) Przenieść osad z etapu B(3) do probówki. Dodać 2 ml roztworu $(NH_4)_2S_2$ lub KOH z dodatkiem H_2O_2; zamieszać i ogrzać do wrzenia. Odwirować osad i zdekantować przesącz do czystej probówki. Zachować przesącz do analizy podgrupy B.

(2) Dodać 1 ml $(NH_4)_2S_2$ lub KOH z H_2O_2 do osadu, zamieszać i ponownie ogrzać do wrzenia. Odwirować osad, a przesącz dołączyć do probówki zawierającej roztwór z etapu C(1).

(3) Przeprowadzić analizę roztworu według schematu dla podgrupy B (tabela 15) i analizę osadu według schematu dla podgrupy A (tabela 14).

Tabela 14

Analiza podgrupy A (podgrupy miedzi)

Osad: HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CuS
(1) Wymieszać osad z 2 ml 1M azotanu amonu. Ogrzać do wrzenia, odwirować i odsączyć.
(2) Dodać 2 ml 6M kwasu azotowego do osadu. Ogrzać do wrzenia około 1 minuty; następnie odwirować. Oddzielić osad od roztworu. Roztwór i osad zachować do dalszej analizy.

Osad: HgS
(1) Dodać 1 ml 6M HCl i 5 kropli 6M HNO_3. Ogrzać do wrzenia na łaźni wodnej przez 5-10 minut.
(2) Jeżeli pozostał jakiś osad, odwirować go. Do czystego przesączu dodać 2 ml 2M $SnCl_2$. Biało szary osad Hg_2Cl_2 potwierdza obecność rtęci.

Roztwór: Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}
(1) Dodać 2 ml 2M roztworu siarczanu amonu. Wymieszać i pozostawić na 5 minut. Odwirować osad i zdekantować roztwór do czystej probówki.
(2) Osad wymieszać z 10 kroplami wody. Odwirować, roztwór połączyć z tym z etapu (1).

Osad: $PbSO_4$
(1) Dodać kilka kropli CH_3COOH oraz 2 ml 2M octanu amonu. Ogrzać do wrzenia.
(2) Dodać 1 ml chromianu potasu. Żółty osad $PbCrO_4$ potwierdza obecność ołowiu.

Roztwór: Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}
(1) Dodać stężonego wodorotlenku amonu aż do otrzymania roztworu zasadowego; następnie 10 kropli nadmiaru NH_4OH.
(2) Osad odwirować i oddzielić od amoniakalnego roztworu.

Osad: $Bi(OH)_3$
(1) Dodać kilka kropli $SnCl_2$ oraz 2 ml 6 M NaOH
(2) Zamieszać. Czarny osad Bi^0 potwierdza obecność bizmutu.

Roztwór: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$
Niebieski kolor potwierdza obecność miedzi.
(1) Do roztworu dodać HCl aż o odczynu kwaśnego a następnie tioacetamidu i ogrzać.
(2) Oddzielić osad do roztworu.

Osad: CuS nie badamy.

Roztwór: Cd^{2+}(HCl)
(1) Roztwór należy zneutralizować.
(2) Wytrącający się wówczas żółty CdS świadczy o obecności kadmu.

Tabela 15

Analiza podgrupy B (podgrupy arsenu)

<table>
<tr><td colspan="3">Roztwór: AsS_4^{3-}, SbS_4^{3-}, SnS_3^{2-}
(1) Dodać stężony CH_3COOH aż do odczynu kwaśnego. Ogrzać do wrzenia, następnie odwirować i odsączyć osad.
(2) Dodać 2 ml 1M chlorku amonu do osadu. Ogrzać do wrzenia. odwirować osad.
(3) Dodać 2 ml stężonego HCl do osadu. Zamieszać, ogrzać ostrożnie przez kilka minut. Następnie odwirować osad, a przesącz zdekantować do czystej probówki.</td></tr>
<tr><td>Osad: As_2S_5
(1) Osad ogrzać z kilku ml węglanu amonu i wody utlenionej przez kilka minut. Osad który pozostał, ewentualnie, należy odwirować do czystej probówki.
(2) Do roztworu dodać 1 ml mieszaniny magnezowej i zamieszać; zawartość probówki należy ochłodzić ziomną wodą i pozostawić na 5 minut. Biały osad $MgNH_4AsO_4$ wskazuje na obecność arsenu.
(3) Rozpuścić osad w 3 ml stężonego HCl. Dodać 5 kropli 1M $SnCl_2$, następnie ogrzać przez 5 minut na łaźni wodnej. Brązowo czarny osad As^0 potwierdza obecność arsenu.</td><td colspan="2">Roztwór: Sb^{3+}, Sn^{4+}
(1) Do roztworu dodać 2 blaszki żelaza. Ogrzać w ciągu kilku minut. Jeżeli pojawi się osad, odwirować go i zdekantować przesącz do czystej probówki.
<table><tr><td>Osad: Sb^0 czarny osad świadczy o obecności antymonu</td><td>Roztwór: Sn^{2+}
(1) Do roztworu dodać 2 ml 1M $HgCl_2$. Biały osad Hg_2Cl_2 potwierdza obecność cyny.</td></tr></table></td></tr>
</table>

Tabela 16

Porównanie reakcji kationów II grupy

Odczynnik	Hg^{2+}	Bi^{3+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}
H_2S w roztworze HCl	HgS czarny	Bi_2S_3 brązowo-czarny	CuS czarny	CdS żółty
NaOH (ilości równoważne)	osad czerwono-brązowy	$Bi(OH)_3$ biały	$Cu(OH)_2$ niebieski	$Cd(OH)_2$ biały
NaOH (nadmiar)	HgO żółty	$Bi(OH)_3$ biały	$Cu(OH)_2$ niebieski	$Cd(OH)_2$ biały

Tabela 16 (cd.)

NH_4OH (ilości równoważne)	(z $HgCl_2$) $Hg(NH_2)Cl$ biały	$Bi(OH)_3$ biały	$Cu(OH)_2$ niebieski	$Cd(OH)_2$ biały
NH_4OH (nadmiar)	$[Hg(NH_3)_4]^{2+}$ bezbarwny rozpuszczalny (z azotanem)	$Bi(OH)_3$ biały	$Cu(NH_3)_4^{2+}$ ciemnoniebieski (rozpuszczalny)	$Cd(NH_3)_4^{2+}$ bezbarwny (rozpuszczalny)
H_2O (jeżeli dodawana jest do stęż. prawie obojętnego roztworu).	nie ma reakcji	(z $BiCl_2$) BiOCl biały	nie ma reakcji	nie ma reakcji
$Zn^0 + H^+$ (kwas)	Hg_2^{2+} bezbarwny Hg^0 czarny	Bi^0 czarny	Cu^0 pomarańczowy	nie ma reakcji

Odczynnik	AsO_3^{3-}	AsO_4^{3-}	Sb^{3+}	Sn^{2+}	Sn^{4+}
H_2S w roztworze HCl	As_2S_3 żółty	As_2S_5 żółty	Sb_2S_3 pomarańczowy	SnS brązowy	SnS_2 żółty
NaOH (ilości równe noważne)	nie ma reakcji	nie ma reakcji	$Sb(OH)_3$ biały	$Sn(OH)_2$ biały	$SnO(OH)_2$ biały
NaOH (nadmiar)	nie ma reakcji	nie ma reakcji	SbO_3^{3-} bezbarwny (rozpuszczalny)	SnO_2^{2-} bezbarwny (rozpuszczalny)	SnO_3^{2-} bezbarwny (rozpuszczalny)
NH_4OH (ilości równoważne)	nie ma reakcji	nie ma reakcji	$Sb(OH)_3$ biały	$Sn(OH)_2$ biały	$SnO(OH)_2$ biały
NH_4OH (nadmiar)	nie ma reakcji	nie ma reakcji	$Sb(OH)_3$ biały	$Sn(OH)_2$ biały	$SnO(OH)_2$ biały

H_2O (jeżeli dodawana jest do stęż. prawie obojętnego roztworu)	nie ma reakcji	nie ma reakcji	(z $SbCl_3$) SbOCl biały	(z $SnCl_2$) SnO_2Cl biały	(z $SnCl_4$) $SnOCl_2$ biały
$Zn^0 + H^+$ (kwas)	$AsH_3\uparrow$	$AsH_3\uparrow$	$SbH_3\uparrow$ i Sb^0 czarny	Sn^0 czarny rozpusz. w nadmiarze kwasu	Sn^{2+} bezbarwny Sn^0 czarny

Pytania

1. Uzupełnij i zbilansuj następujące równania analityczne:

Rtęć

$Hg^{2+} + H_2S \longrightarrow$

$HgS + NO_3^- + H^+ + Cl^- \longrightarrow$

$[HgCl_4]^{2-} + Sn^{2+} \longrightarrow$

$HgS + HCl + KI \longrightarrow$

$Hg^{2+} + NH_4OH \longrightarrow$

Ołów

$Pb^{2+} + H_2S \longrightarrow$

$PbS + NO_3^- + H^+ \longrightarrow$

$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow$

$PbSO_4 + C_2H_3O_2^- \longrightarrow$

$Pb(C_2H_3O_2)_2 + CrO_4^{2-} \longrightarrow$

Miedź

$Cu^{2+} + H_2S \longrightarrow$

$CuS + NO_3^- + H^+ \longrightarrow$

$Cu^{2+} + NH_4OH \longrightarrow$

$Cu^{2+} + S_2O_3^{2-} + H_2O \longrightarrow$

Bizmut

$Bi_2S_3 + NO_3^- + H^+ \longrightarrow$

$Bi^{3+} + NH_4OH \longrightarrow$

$Sn^{2+} + OH^-_{(nadmiar)} \longrightarrow$

$Bi(OH)_3 + SnO_2^{2-} \longrightarrow$

Kadm

$Cd^{2+} + NH_4OH \longrightarrow$

$CdS + Cl^- \longrightarrow$

$CdS + NO_3^- + H^+ \longrightarrow$

$Cd^{2+} + OH^- \longrightarrow$

Aresen

$AsO_4^{3-} + H_2S \longrightarrow$

$As_2S_3 + OH^- \longrightarrow$

$As_2S_3 + (NH_4)_2S_2 \longrightarrow$

$As_2S_3 + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow$

$As_2S_3 + H^+ + NO_3^- \longrightarrow$

$As_2S_3 + H_2O_2 + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow$

$MgNH_4AsO_4 + H^+ \longrightarrow$

$H_3AsO_4 + Sn^{2+} + H^+ \longrightarrow$

Antymon

$Sb_2S_3 + HCl \longrightarrow$

$Sb_2S_3 + OH^- \longrightarrow$

$Sb^{3+} + Cl^- + H_2O \longrightarrow$

$Sb^{3+} + OH^-_{(nadmiar)} \longrightarrow$

Cyna

$Sn^{4+} + H_2S \longrightarrow$

$SnS_2 + HCl \longrightarrow$

$SnS_2 + S^{2-} \longrightarrow$

$SnS + S^{2-} \longrightarrow$

$Sn^{4+} + Fe^o \longrightarrow$

$Sn^{2+} + HgCl_2 \longrightarrow$

2. Wyjaśnij dlaczego ważne jest ustawienie odpowiedniej kwasowości roztworu podczas wytrącania II grupy. Jaka jest prawidłowa kwasowość? Czy do zakwaszania można użyć kwasu siarkowego zamiast solnego?
3. Wyjaśnij na czym polegają trudności, gdy roztwór jest zbyt kwaśny? Jeżeli jest zbyt mało kwaśny?
4. Jakie substancje przeszkadzają w wytrąceniu II grupy?

5. Podaj, które z pierwiastków należących do II grupy są amfoteryczne. Podaj formę kationową i anionową tych pierwiastków.
6. Podaj formę amino kompleksów tworzonych przez jony II grupy.
7. Podaj 4 odczynniki, które można stosować do oddzielenia podgrupy A i B. Jakie są zalety i wady użycia każdego z nich?
8. Wyjaśnij dlaczego siarczan ołowiu rozpuszcza się w octanie amonu. Czy można użyć octanu sodu w miejsce octanu amonu?
9. Jak przygotowuje się cynian(II) sodu?
10. Student otrzymał roztwór bezbarwny, o odczynie kwasowym. Pod wpływem wodorotlenku amonu dodawanego po kropli wytrąca się osad, który następnie rozpuszcza się w nadmiarze wodorotlenku amonu. Jakie jony są na pewno nieobecne w roztworze?
11. Kwas solny dodano do ciemno-niebieskiego, amoniakalnego roztworu badanego. Ciemnoniebieska barwa zmienia się najpierw na jasnobłękitną a następnie na zielonożółtą. Jaki jon jest obecny w roztworze?
12. Po dodaniu tioacetamidu do badanego roztworu, natychmiast wytrąca się jasnożółty osad. Po ogrzaniu zmienia on kolor na czarny. Jaka jest tego przyczyna?
13. Podczas wytrącania II grupy tioacetamidem po ogrzaniu otrzymano żółty osad siarczków. Jakie jony mogły być obecne w roztworze?
14. Podczas rozdzielania siarczków podgrupy B za pomocą kwasu solnego otrzymano czarny nierozpuszczony osad, w miejsce żółtego, charakterystycznego dla siarczku arsenu. Co to oznacza i jaki błąd popełnił student?
15. Nazwij następujące jony kompleksowe stosując system I.U.P.A.C.
    a) $[SnCl_6]^{2-}$ b) $[Cu(NH_3)_4]^{2-}$ c) $[SbS_3]^{3-}$
    d) $[HgCl_4]^{2-}$ e) $[Cu(CN)_3]^{2-}$ f) $[HgI_4]^{2-}$
16. Silnie kwaśny roztwór zawierający tylko kationy II grupy rozcieńczono wodą. Pojawił się biały osad, który rozpuścił się z kolei pod wpływem dodania kwasu solngo. Jakie kationy mogą być w roztworze? Napisz równanie ilustrujące przebieg reakcji wytrącania i rozpuszczania osadu wychodząc z soli chlorkowych tych kationów.

13. ANALIZA GRUPY III

W skład grupy III wchodzą kationy, których siarczki lub wodorotlenki wytrącają się pod wpływem siarczku amonu lub tioacetamidu z roztworów słabo zasadowych (w obecności wodorotlenku amonu i chlorku amonu). Własności tych pierwiastków i ich jonów omówiono w następnych rozdziałach.

Tabela 17

Pierwiastki i jony grupy III

Pierwiastki	Jony w roztworze kwaśnym lub zasadowym	Jony w roztworze amoniakalnym	Jony w roztworze silnie zasadowym	Strącone w grupie III jako
Mn	Mn^{2+} (bezbarwny) MnO_4^- (fioletowo-(czerwony)	$*Mn^{2+}$	–	MnS (cielisty)
Fe	Fe^{2+} (zielony) Fe^{3+} (żółty)	–	–	FeS (czarny) Fe_2S_3 (czarny)
Al	Al^{3+} (bezbarwny)	–	AlO_2^- (bezbarwny)	$Al(OH)_3$ (biały)
Cr	Cr^{3+} (fioletowy) $Cr_2O_7^{2-}$ (pomarańczowy)	– CrO_4^{2-} (żółty)	CrO_2^- (zielony) CrO_4^{2-} (żółty)	$Cr(OH)_3$ (szarozielony)

Tabela 17(cd.)

Pierwiastki	Jony w roztworze kwaśnym lub zasadowym	Jony w roztworze amoniakalnym	Jony w roztworze silnie zasadowym	Strącone w grupie III jako
Zn	Zn^{2+} (bezbarwny)	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ (bezbarwny)	ZnO_2^{2-} (bezbarwny)	ZnS (biały)
Ni	Ni^{2+} (zielony)	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	–	NiS (czarny)
Co	Co^{2+} (różowy)	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$ (różowy) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (brązowy)	–	CoS (czarny)

*Jon ten występuje w tej postaci w środowisku amoniakalnym jedynie w obecności soli amonowych. W roztworach pozostających w kontakcie z powietrzem wytrąca się nierozpuszczalny MnO_2.

13.1. Glin

Glin jest metalem lekkim, miękkim, białym i reaktywnym. Jednak nie ulega korozji, ponieważ zabezpiecza go cienka, twarda, niereaktywna powłoka tlenku tworząca się na powierzchni metalu na powietrzu. Glin roztwarza się szybko w rozcieńczonych kwasach solnym i siarkowym, z wydzieleniem wodoru

$$2\,Al + 6\,H^+ \longrightarrow 2\,Al^{3+} + 3\,H_2\uparrow$$

Kwas azotowy i stężony siarkowy powodują powstawanie na powierzchni glinu warstewki tlenku, która chroni metal przed dalszym działaniem kwasu (pasywacja).

We wszystkich związkach glin występuje na trzecim stopniu utlenienia (3+).

Jest metalem amfoterycznym, tworzącym z silnymi zasadami jony glinianowe, AlO_2^-.

$$2\,Al + 2\,OH^- + 2H_2O \longrightarrow 2\,AlO_2^- + 3H_2\uparrow$$

Wszystkie pospolite sole glinu są bezbarwne i rozpuszczalne w wodzie oraz w rozcieńczonych roztworach kwasów.

13.2. Reakcje jonu Al^{3+}

1. Siarczek glinu, Al_2S_3 jest nietrwały w roztworach wodnych, dlatego glin wytrąca się w grupie III jako wodorotlenek (porów. pkt. 15.2).

$$2Al^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O \longrightarrow \downarrow Al(OH)_3 + 3H_2S\uparrow$$

2. Wodorotlenek sodu i potasu wytrącają z roztworów zawierających jony Al^{3+} biały, amfoteryczny osad wodorotlenku glinu $Al(OH)_3$, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika

$$Al^{3+} + 3OH^- \longrightarrow \downarrow Al(OH)_3$$

$$Al(OH)_3 + OH^- \longrightarrow AlO_2^- + 2H_2O$$

Po zakwaszeniu wytrąca się ponownie $Al(OH)_3$, który rozpuszcza się w nadmiarze kwasu.

$$AlO_2^- + 4H^+ \longrightarrow Al^{3+} + 2H_2O$$

Podobnie chlorek amonu, NH_4Cl powoduje wytrącanie się osadu $Al(OH)_3$ z roztworów glinianów; poprzez zmniejszenie stężenia jonów wodorotlenowych w roztworze:

$$AlO_2^- + NH_4^+ + H_2O \longrightarrow \downarrow Al(OH)_3 + NH_3\uparrow$$

3. Amoniak wytrąca galaretowaty osad wodorotlenku glinu, nieznacznie rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika. Aby całkowicie wytrącić wodorotlenek glinu amoniakiem należy dodać soli amonowej

$$Al^{3+} + 3NH_4OH \longrightarrow \downarrow Al(OH)_3 + 3NH_4^+$$

4. Octan sodu CH_3COONa z rozcieńczonych, obojętnych roztworów soli glinu wytrąca po zagotowaniu biały osad hydroksosoli

$$Al_2(SO_4)_3 + 6CH_3COONa \longrightarrow 2Al(CH_3COO)_3 + 3Na_2SO_4$$

$$Al(CH_3COO)_3 + 2H_2O \longrightarrow \downarrow Al(OH)_2CH_3COO + 2CH_3COOH$$

5. Wodoro-fosforan(V) sodu, Na_2HPO_4 wytrąca jon glinu w postaci białego osadu $AlPO_4$, rozpuszczalnego w mocnych kwasach. a nierozpuszczalnego w kwasie octowym

$$Al^{3+} + HPO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow AlPO_4 + H^+$$

6. Sole słabych kwasów, np. węglany zawierające wskutek hydrolizy dostateczne stężenie jonów OH^-, wytrącają z roztworów soli glinu, biały osad wodorotlenku glinu

$$2Al^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O \longrightarrow \downarrow 2Al(OH)_3 + 3CO_2\uparrow$$

7. Odczynniki ograniczne, alizaryna i aluminon tworzą z wodorotlenkiem glinu barwne „laki" (porów. pkt. 17.3).

13.3. Żelazo

Czyste żelazo jest srebrzystobiałe. Zanieczyszczone (C, Si, P, S) szybko koroduje w wilgotnym powietrzu. Jest metalem ciężkim i twardym. Żelazo roztwarza się szybko w rozcieńczonym kwasie solnym lub siarkowym z wydzieleniem wodoru i utworzeniem soli żelaza (II). Pod wpływem kwasu azotowego powstaje azotan żelaza (III) i tlenki azotu. Zarówno związki żelaza (II) jak żelaza (III) są rozpowszechnione w przyrodzie. Jon żelaza(II), Fe^{2+} ma barwę jasnozieloną, podczas gdy jony żelaza (III), Fe^{3+} są żółto-brązowe. Związki żelaza (II) w roztworach w kontakcie z powietrzem utleniają się. Roztwór siarczanu żelaza (II), na przykład, po kilku dniach kontaktu z powietrzem ulega niemal całkowitemu utlenieniu.

13.4. Reakcje jonu Fe^{2+}

1. Siarczek amonu, $(NH_4)_2S$, wytrąca z roztworów zawierających jony żelaza (II), czarny osad siarczku żelaza (II), łatwo rozpuszczalny w kwasach.

$$Fe^{2+} + S^{2-} \longrightarrow \downarrow FeS$$

2. Wodorotlenki: sodu i potasu wytrącają z roztworów soli żelaza (II) biały lub zielonkawy osad wodorotlenku żelaza (II)

$$Fe^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow Fe(OH)_2$$

Na powietrzu osad ten utlenia się do czerwonobrunatnego wodorotlenku żelaza (III).

$$4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4Fe(OH)_3$$

3. Amoniak podobnie jak wodorotlenek sodu wytrąca biały lub brudnozielonkawy osad wodorotlenku żelaza (II). Strącanie to jest jednak niecałkowite. W obecności chlorku amonu osad nie powstaje, ponieważ nadmiar jonów amonowych , NH_4^+, cofa dysocjację wodorotlenku amonu i stężenie jonów OH^- jest za małe, aby został przekroczony iloczyn rozpuszczalności wodorotlenku żelaza(II).

4. Heksacyjanożelazian(III) potasu, $K_3[Fe(CN)_6]$, w środowisku kwaśnym lub obojętnym wytrąca z roztworów soli żelaza(II) ciemnobłękitny osad tzw. błękitu Turnbulla

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \longrightarrow \downarrow Fe_3[Fe(CN)_6]$$

5. Dimetyloglioksym daje z solami żelaza (II), w środowisku amoniakalnym, czerwono zabarwiony związek kompleksowy.

13.5. Reakcje jonu Fe^{3+}

1. Siarczek amonu, $(NH_4)_2S$ wytrąca z zasadowych roztworów soli żelaza(III), czarny osad siarczku żelaza(III). Osad ten łatwo rozpuszcza się w kwasach, przy czym następuje redukcja jonów Fe^{3+} do Fe^{2+}

$$2Fe^{3+} + 3S^{2-} \longrightarrow \downarrow Fe_2S_3$$

2. Wodorotlenek sodu i potasu, NaOH i KOH wytrąca z roztworów zawierających jony Fe^{3+}, czerwonobrunatny osad wodorotlenku żelaza (III)

$$Fe^{3+} + 3OH^- \longrightarrow \downarrow Fe(OH)_3$$

3. Amoniak, $NH_3 \cdot H_2O$, wytrąca również czerwonobrunatny osad wodorotlenku żelaza(III), nawet w obecności soli amonowych, z uwagi na mały iloczyn rozpuszczalności $Fe(OH)_3$

$$Fe^{3+} + 3NH_3 \cdot H_2O \longrightarrow \downarrow Fe(OH)_3 + 3NH_4^+$$

4. Heksacyjanożelazian(II) potasu, $K_4[Fe(CN)_6]$ wytrąca z roztworów soli żelaza (III) w środowisku obojętnym lub słabo kwaśnym ciemnoniebieski osad tzw. błękitu pruskiego

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow \downarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

5. Tiocyjanian potasu, KSCN powoduje czerwone zabarwienie roztworów soli żelaza (III). Tą bardzo czułą reakcję wykorzystano w toku analizy mieszaniny kationów grupy III (pkt. 17.1).

6. Octan sodu, CH_3COONa daje z jonami żelaza (III) octan żelaza(III) o zabarwieniu czerwonobrunatnym. Po rozcieńczeniu tego roztworu i ogrzaniu go do wrzenia wytrąca się osad wodorotlenooctanu żelaza(III)

$$Fe(CH_3COO)_3 + 2H_2O \longrightarrow \downarrow Fe(OH)_2CH_3COO + 2CH_3COOH$$

13.6. Chrom

Chrom jest twardym, błyszczącym metalem o barwie srebrzystoszarej. Reaguje z rozcieńczonym kwasem solnym i siarkowym tworząc jony Cr^{2+}, czemu towarzyszy wydzielanie się wodoru. Jon chromu Cr^{2+} jest natychmiast utleniany na powietrzu do jonu Cr^{3+}. Jony te, na najbardziej popularnym stopniu utlenienia chromu (3+) uwodnione mają barwę szarofioletową lub zieloną. Chrom podobnie jak glin, jest chroniony przez szczelnie przylegającą do powierzchni metalu cienką warstwę tlenku, Cr_2O_3. Z uwagi na zabezpieczające działanie tej warstwy chrom nie reaguje z kwasem azotowym. Podobnie jak glin wytrącany jest w III grupie, w postaci wodorotlenku chromu, $Cr(OH)_3$. Wodorotlenek ten ma własności amfoteryczne. Rozpuszczony w mocnych zasadach tworzy jony CrO_2^-, o barwie ciemnozielonej. Występują dwa aniony, w których stopień utlenienia chromu wynosi +6. Są to jony chromianowe(VI) CrO_4^{2-} i jony dwuchromianowe $Cr_2O_7^{2-}$. Oba te jony występują w roztworach wodnych; w roztworach zasadowych przeważają jony chromianowe(VI), podczas gdy w roztworach kwaśnych jony dwuchromianowe(VI).

$$\underset{\text{żółty}}{2CrO_4^{2-}} + 2H^+ \rightleftharpoons 2HCrO_4^- \rightleftharpoons \underset{\text{pomarańczowy}}{Cr_2O_7^{2-}} + H_2O$$

Oczywiście jeżeli stężenie jonów wodorowych w roztworze jest duże powyższa równowaga przesuwa się na prawo, w kierunku tworzenia się jonów dwuchromianowych. Z drugiej strony dodatek zasady zmniejsza stężenie jonów wodorowych i powoduje przesunięcie równowagi w lewą stronę, czego wynikiem jest powstawanie jonów chromianowych(VI). Jony chromianowe(VI) mają barwę żółtą, podczas gdy jony dwuchromianowe(VI) pomarańczową.

13.7. Reakcje jonu Cr^{3+}

1. Siarczek amonu wytrąca z roztworów soli chromu (III) szarozielony lub szarofioletowy osad wodorotlenku chromu.

$$2Cr^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O \longrightarrow \downarrow 2Cr(OH)_3 + 3H_2S$$

Siarczek chromu ulega w roztworze wodnym natychmiastowej hydrolizie.

2. Wodorotlenki sodu i potasu, wytrącają z roztworów zawierających jony Cr^{3+}, szarofioletowy osad wodorotlenku chromu $Cr(OH)_3$, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika wytrącającego

$$Cr^{3+} + 3OH^- \longrightarrow \downarrow Cr(OH)_3$$

$$Cr(OH)_3 + OH^- \rightarrow CrO_2^- + 2H_2O$$

Z roztworu tego po rozcieńczeniu i ogrzaniu ponownie wytrąca się wodorotlenek chromu.

3. Zielony roztwór chromianu(III) utleniony wodą utlenioną w środowisku zasadowym do chromianu(VI) zmienia barwę na żółtą

$$2CrO_2^- + 3H_2O_2 + 2OH^- \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + 4H_2O$$

Roztwór ten można zakwasić; wówczas barwa roztworu zmienia się na pomarańczową od powstającego dwuchromianu(VI), a następnie przeprowadzić test według pkt. 18.1.

4. Jony chromianowe(VI), CrO_4^{2-} tworzą trudno rozpuszczalne osady z jonami Pb^{2+}, Ag^+ i Ba^{2+}, co możemy wykorzystać w celu ich wykrycia i oddzielenia (porów. pkt. 17.2)

$$CrO_4^{2-} + Pb^{2+} \longrightarrow \downarrow PbCrO_4 \quad \text{(żółty)}$$

$$CrO_4^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow \downarrow BaCrO_4 \quad \text{(żółty)}$$

$$CrO_4^{2-} + 2Ag^+ \longrightarrow \downarrow Ag_2CrO_4 \text{ (ceglastoczerwony)}$$

Wskazane reakcje należy wykonywać w roztworach zakwaszonych kwasem octowym.

3. Amoniak, $NH_3 \cdot H_2O$ wytrąca z roztworów zawierających jony Cr^{3+} szarozielony osad wodorotlenku chromu. Osad ten nieznacznie rozpuszcza się w nadmiarze amoniaku, a prawie nie rozpuszcza się w solach amonowych.

$$Cr^{3+} + 3(NH_3 \cdot H_2O) \longrightarrow \downarrow Cr(OH)_3 + 3NH_4^+$$

6. Octan sodu, CH_3COONa, nie daje osadu z jonami Cr^{3+}, nawet po podgrzaniu, wskutek tworzenia się rozpuszczalnego w wodzie związku kompleksowego (w odróżnieniu od jonów Fe^{3+} i Al^{3+}). Niekiedy jednak w obecności dużego stężenia jonów Al^{3+} i Fe^{3+} następuje współstrącanie chromu.

7. Silne utleniacze, $KMnO_4$, $(NH_4)_2S_2O_8$, $KClO_3$, utleniają jony Cr^{3+} do dwuchromianu(VI), $Cr_2O_7^{2-}$. Reakcję należy prowadzić w środowisku kwaśnym. Obecność jonów $Cr_2O_7^{2-}$ sygnalizuje pomarańczowa barwa roztworu.

$$2Cr^{3+} + 2MnO_4^- + 5H_2O \longrightarrow \downarrow 2MnO(OH)_2 + Cr_2O_7^{2-} + 6H^+$$

Reakcji tej towarzyszy powstawanie brunatnego osadu $MnO(OH)_2$. Osad ten należy odsączyć, a obecność jonów dwuchromianu(VI) potwierdzić wykonując test według pkt. 18.1. Utlenianie za pomocą $KClO_3$ należy prowadzić w obecności stężonego kwasu azotowego.

$$ClO_3^- + 2Cr^{3+} + 4H_2O \longrightarrow Cl^- + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+$$

8. Redukcję soli chromu (VI) do chromu (III) można przeprowadzić w środowisku kwaśnym za pomocą różnych reduktorów np: alkoholu etylowego, C_2H_5OH (porów. pkt. 15.1), soli żelaza (II) lub siarczanu(IV) sodu, Na_2SO_3

$$Cr_2O_7^{2-} + 3SO_3^{2-} + 8H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 4H_2O$$

13.8. Mangan

Mangan jest szarym metalem z wyglądu przypominającym żelazo. Reaguje z rozcieńczonymi kwasami tworząc jony manganu, Mn^{2+}, uwalniając wodór z kwasów siarkowego i solnego oraz tlenki azotu z kwasu azotowego. Mangan występuje w związkach najczęściej na stopniu utleniania (+2), o bladoróżowym kolorze. Zasadowe roztwory, w których znajdują się jony Mn^{2+}, utleniają się na powietrzu tworząc

ciemnobrązowy osad dwutlenku manganu, MnO_2, w którym mangan występuje na stopniu utlenienia (+4). Równie często spotykany jest malinowo-fioletowy jon MnO_4^-. W tym jonie mangan występuje na stopniu utlenienia +7. $KMnO_4$ jest silnym czynnikiem utleniającym.

Jon nadmanganianowy należy przed wytrąceniem grupy III zredukować do jonu manganu, Mn^{2+}.

13.9. Reakcje jonu Mn^{2+}

1. Siarczek amonu, $(NH_4)_2S$, wytrąca z roztworów zawierających jony Mn^{2+} cielisty osad siarczku MnS, rozpuszczalny w kwasach mineralnych i w kwasie octowym.

$$Mn^{2+} + S^{2-} \longrightarrow \downarrow MnS$$

2. Wodorotlenek sodu i potasu, NaOH i KOH wytrącają z roztworów zawierających jony Mn^{2+} biały osad wodorotlenku manganu(II), rozpuszczalny w kwasach i w solach amonowych

$$Mn^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow Mn(OH)_2$$

$$Mn(OH)_2 + 2NH_4^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 2NH_4OH$$

Wodorotlenek manganu(II) na powietrzu utlenia się i przechodzi w ciemnobrunatny osad $MnO(OH)_2$.

3. Amoniak, $NH_3 \cdot H_2O$ wytrąca biały osad wodorotlenku manganu(II)

$$Mn^{2+} + 2(NH_3 \cdot H_2O) \longrightarrow \downarrow Mn(OH)_2 + 2NH_4^+$$

W obecności soli amonowych osad ten nie wytrąca się wskutek znacznego zmniejszenia się stężenia jonów OH^-.

4. Wodorofosforan(V) disodu, Na_2HPO_4 wytrąca biały osad $Mn_3(PO_4)_2$, rozpuszczalny w kwasach mineralnych i w kwasie octowym, (w odróżnieniu od fosforanów glinu, chromu i żelaza (III)

$$3Mn^{2+} + 2HPO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow Mn_3(PO_4)_2 + 2H^+$$

5. Utlenianie jonów Mn^{2+} do MnO_4^-, można przeprowadzić za pomocą różnych utleniaczy.

a) Utlenianie dwutelenkiem ołowiu, PbO_2 (reakcja Crumma)
Dwutlenek ołowiu należy ogrzać do wrzenia z kwasem azotowym a następnie wprowadzić bardzo małą ilość soli manganu (II) (1 kroplę). Ciemnofioletowe zabarwienie roztworu świadczy o obecności jonów nadmanganianowych

$$2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 4H^+ \longrightarrow 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O$$

Nadmiar soli manganu (II) powodowałby redukcję jonów MnO_4^-

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 7H_2O \longrightarrow \downarrow 5MnO(OH)_2 + 4H^+$$

Z tego samego względu obecność innych reduktorów w roztworze, a w szczególności obecność chlorków przeszkadza w tej reakcji

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10Cl^- \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5Cl_2$$

b) Utlenianie nadtlenodisiarczanem(VI) amonu, $(NH_4)_2S_2O_8$ przeprowadza się w obecności azotanu srebra, $AgNO_3$, jako katalizatora, w środowisku kwasu siarkowego (lub azotowego)

$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \longrightarrow 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$$

Reakcji tej również przeszkadza nadmiar soli manganu i obecność chlorków.

13.10. Cynk

Cynk jest srebrzystobiałym metalem o odcieniu niebieskawym. W reakcji z kwasem solnym i rozcieńczonym siarkowym uwalnia wodór i tworzy jony cynku, Zn^{2+}. Kwas azotowy również reaguje z cynkiem,

tworząc azotan cynku i tlenki azotu. Cynk reaguje także z wodorotlenkami sodu i potasu, tworząc cynkany i uwalniając wodór.

13.11. Reakcje jonu Zn^{2+}

1. Tioacetamid lub siarkowodór H_2S, wytrąca biały osad siarczku cynku ZnS przy pH = 2. Reakcja ta może służyć do wykrywania jonów cynku w obecności innych kationów grupy III i została omówiona wyczerpująco w pkt. 17.4.

2. Siarczek amonu $(NH_4)_2S$, wytrąca również biały osad siarczku cynku

$$Zn^{2+} + S^{2-} \longrightarrow \downarrow ZnS$$

3. Wodorotlenek sodu i potasu, NaOH lub KOH, wytrąca z roztworów zawierających jony Zn^{2+} biały osad wodorotlenku cynku o własnościach amfoterycznych.

$$Zn^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow Zn(OH)_2$$

$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \longrightarrow ZnO_2^{2-} + 2H_2O$$

$$Zn(OH)_2 + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + 2H_2O$$

4. Amoniak wytrąca biały osad wodorotlenku cynku, łatwo rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika i w solach amonowych

$$Zn(OH)_2 + 6(NH_3 \cdot H_2O) \longrightarrow [Zn(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^- + 6H_2O$$

5. Wodorofosforan(V) disodu, Na_2HPO_4, wytrąca biały osad $Zn_3(PO_4)_2$, rozpuszczalny w kwasach mineralnych, w kwasie octowym i w amoniaku

$$3Zn^{2+} + 2HPO_4^{2-} \rightleftharpoons \downarrow Zn_3(PO_4)_2 + 2H^+$$

6. Tetratiocyjanortęcian(II) amonu lub potasu, $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ wytrąca z roztworów zawierających jony Zn^{2+} biały, krystaliczny osad tetratiocyjanianortęcianu(I) cynku.

$$Zn^{2+} + Hg(SCN)_4^{2-} \longrightarrow \downarrow Zn[Hg(SCN)_4]$$

Jony Al^{3+} + Cr^{3+} w reakcji tej nie przeszkadzają. Jon Fe^{3+} bezpośrednio nie wytrąca osadu, ale wobec soli cynku następuje współstrącanie i tworzą się kryształy mieszane o zabarwieniu fioletowym.

13.12. Kobalt

Kobalt jest szarym metalem, pod wieloma względami podobnym do żelaza. Reaguje on z rozcieńczonymi kwasami: siarkowym, solnym i azotowym tworząc związki kobaltu(II). Jon kobaltu, Co^{2+}, w formie uwodnionej ma kolor różowy, natomiast w postaci bezwodnej lub związku kompleksowego niebieski. W związkach kompleksowych kobalt występuje na +3 stopniu utleniania

13.13. Reakcje jonu Co^{2+}

1. Siarczek amonu wytrąca z roztworów obojętnych lub zasadowych czarny osad siarczku CoS

$$Co^{2+} + S^{2-} \longrightarrow \downarrow CoS$$

Siarczek kobaltu występuje w dwóch odmianach α i β, przy czym odmiana α powstaje w pierwszej chwili po wytrąceniu i jest rozpuszczalna w rozcieńczonych kwasach. Po pewnym czasie przechodzi w odmianę β, trudno rozpuszczalną w 2M HCl, a rozpuszczalną w wodzie królewskiej lub w kwasie solnym z dodatkiem utleniacza tj. H_2O_2 lub $KClO_3$.

$$CoS + 2H^+ + H_2O_2 \longrightarrow Co^{2+} + \downarrow S^o + 2H_2O$$

2. Wodorotlenek sodu lub potasu, NaOH lub KOH wytrąca z roztworów soli kobaltu(II) niebieski osad hydroksosoli, z której po ogrzaniu powstaje wodorotlenek o barwie różowej.

$$Co^{2+} + OH^- + Cl^- \longrightarrow \downarrow Co(OH)Cl$$

$$Co(OH)Cl + OH^- \longrightarrow \downarrow Co(OH)_2 + Cl^-$$

Wodorotlenek kobaltu(II) na powietrzu czernieje utleniając się do wodorotlenku kobaltu(III)

$$4Co(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow \downarrow 4Co(OH)_3$$

Jeżeli na roztwór so,li kobaltu(II) podziałamy jednocześnie zasadą i nadtlenkiem wodoru to od razu wytrąca się wodorotlenek kobaltu(III).

$$2Co^{2+} + 4OH^- + H_2O_2 \longrightarrow \downarrow 2Co(OH)_3$$

Osad ten rozpuszcza się w kwasie siarkowym z dodatkiem substancji redukujących np. $NaNO_2$.

3. Amoniak, $NH_3 \cdot H_2O$ wytrąca niebieski osad hydroksosoli

$$Co^{2+} + 2NO_3^- + NH_3 \cdot H_2O \longrightarrow \downarrow Co(OH)NO_3 + NH_4^+ + NO_3^-$$

Osad ten rozpuszcza się w nadmiarze amoniaku tworząc jon kompleksowy heksaaminakobaltu(II), $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ o barwie różowej

$$Co(OH)NO_3 + 7(NH_3 \cdot H_2O) \longrightarrow [Co(NH_3)_6](OH)_2 + NH_4NO_3 + 6H_2O$$

Jon $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ szybko absorbuje tlen z powietrza, ulegając utlenienu do czerwonobrązowego jonu heksaaminakobaltu(III), $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

4. Tiocyjanian potasu, KSCN, tworzy niebieski związek kompleksowy, który służy często do identyfikacji jonów kobaltu (porów. pkt. 16.1).

5. Wodorofosforan(V) disodu, Na_2HPO_4 wytrąca różowofioletowy osad, rozpuszczalny w kwasach mineralnych i w kwasie octowym

$$3Co^{2+} + 2HPO_4^{2-} \rightleftharpoons \downarrow Co_3(PO_4)_2 + 2H^+$$

13.14. Nikiel

Nikiel jest metalem srebrzystobiałym. Ma własności podobne do kobaltu. Reagując ze wszystkimi rozcieńczonymi kwasami mineralnymi tworzy związki niklu(II). Jon niklu(II), Ni^{2+} ma kolor zielony.

13.15. Reakcje jonu Ni^{2+}

1. Siarczek amonu, $(NH_4)_2S$, wytrąca z roztworów obojętnych lub zasadowych czarny osad siarczku niklu

$$Ni^{2+} + S^{2-} \longrightarrow \downarrow NiS$$

Podobnie jak w przypadku siarczku kobaltu, świeżo wytrącony osad jest rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach. Po pewnym czasie osad przechodzi w odmianę trudniej rozpuszczalną, która rozpuszcza się dobrze w wodzie królewskiej lub w kwasie solnym z dodatkiem $KClO_3$ lub H_2O_2 podczas ogrzewania

$$3NiS + 2NO_3^- + 8H^+ \longrightarrow 3Ni^{2+} + \downarrow 3S^o + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

2. Wodorotlenek sodu i potasu, NaOH i KOH, wytrąca z roztworów zawierających jony Ni^{2+}, zielony osad wodorotlenku niklu, rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach, amoniaku i solach amonowych

$$Ni^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow Ni(OH)_2$$

W przeciwieństwie do wodorotlenku kobaltu(II), wodorotlenek niklu(II) nie utlenia się na powietrzu, a dopiero pod wpływem utleniaczy przechodzi w czarny wodorotlenek niklu(III)

$$2Ni(OH)_2 + Br_2 + 2OH^- \longrightarrow \downarrow 2Ni(OH)_3 + 2Br^-$$

3. Amoniak, $NH_3 \cdot H_2O$, wytrąca zielony osad wodorotlenosoli, rozpuszczalny w nadmiarze amoniaku, z utworzeniem szafirowofioletowego jonu kompleksowego $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

$$Ni^{2+} + Cl^- + NH_3 \cdot H_2O \longrightarrow \downarrow Ni(OH)Cl + NH_4^+$$

$$Ni(OH)Cl + 6(NH_3 \cdot H_2O) \longrightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+} + OH^- + Cl^- + 6H_2O$$

W obecności soli amonowych, wskutek cofnięcia dysocjacji amoniaku nie powstają ani osady hydroksosoli ani wodorotlenku.

4. Dwumetyloglioksym jest najważniejszym odczynnikiem potwierdzającym obecność jonów Ni^{2+}. W środowisku słabo zasadowym wytrąca różowy osad. Reakcję tą wykorzystano w toku analizy mieszaniny kationów grupy III (pkt. 16.2).

5. Wodorofosforan(V) disodu, Na_2HPO_4, wytrąca z roztworów zawierających jony Ni^{2+}, jasnozielony osad fosforanu niklu(II), rozpuszczalny w kwasach mineralnych i w kwasie octowym.

$$3Ni^{2+} + 2HPO_4^{2-} \rightleftharpoons \downarrow Ni_3(PO_4)_2 + 2H^+$$

14. METODY ANALIZY MIESZANINY KATIONÓW III GRUPY

Metody analizy kationów III grupy różnią się początkowym sposobem rozdziału kationów tej grupy na podgrupy.

a) W metodzie amoniakalnej rozdział oparty jest na działaniu amoniaku w obecności soli amonowych. Kationy żelaza, glinu i chromu wytrącają się w postaci wodorotlenków:
$Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$
Inne jony zostają w roztworze w postaci: Mn^{2+}, $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

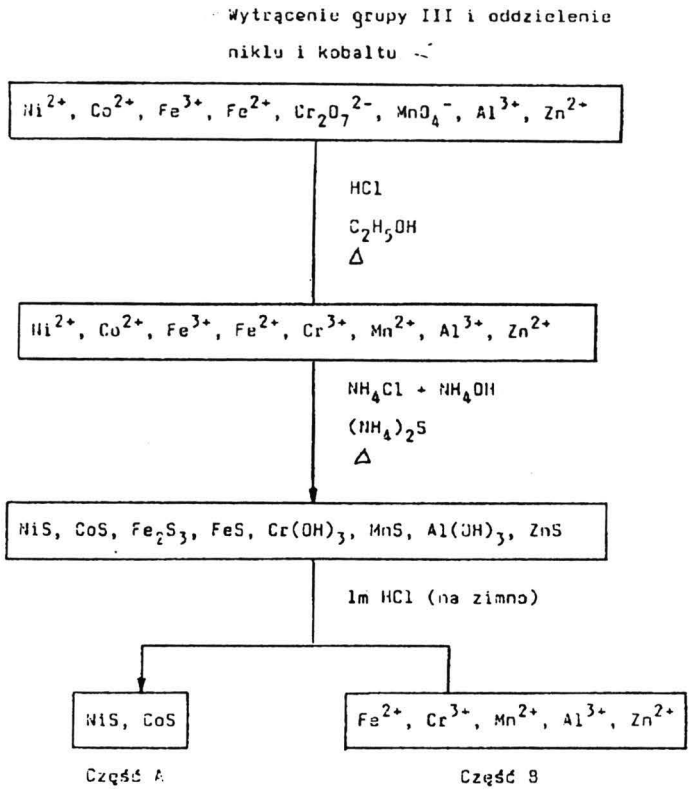
b) W metodzie z zastosowaniem mocnych zasad rozdział kationów przeprowadza się za pomocą NaOH. Po ogrzaniu roztworu do wrzenia kationy glinu i cynku tworzą jony: AlO_2^-, ZnO_2^{2-}, znajdujące się w roztworze; pozostałe zaś kationy III grupy wytrącają się w postaci wodorotlenków:
$\downarrow Cr(OH)_3$, $\downarrow Mn(OH)_2$, $\downarrow Co(OH)_2$, $\downarrow Ni(OH)_2$

c) W metodzie z zastosowaniem nadtlenków wodoru w obecności nadmiaru mocnych zasad (H_2O_2, NaOH) w roztworze pozostają jony glinu, cynku i chromu w postaci: AlO_2^-, ZnO_2^{2-}, CrO_4^{2-}.
Pozostałe zaś kationy wytrącają się jako:
$\downarrow Fe(OH)_3$, $\downarrow MnO(OH)_2$, $\downarrow Co(OH)_3$, $\downarrow Ni(OH)_2$

d) W metodzie octanowej (stosowanej tylko w przypadku nieobecności chromu), badany roztwór ogrzewa się do wrzenia z octanem sodu, $NaCH_3COO$.
Glin i żelazo wytrącają się w postaci:
$\downarrow Al(OH)_2CH_3COO$, $\downarrow Fe(OH)_2CH_3COO$
Pozostałe kationy pozostają w roztworze.

Zwykle przed zastosowaniem jednej z wymienionych metod oddziela się nikiel i kobalt, wykorzystując fakt, że siarczki NiS i CoS (w przeciwieństwie do pozostałych siarczków III grupy) nie rozpuszczają w rozcieńczonym HCl.

Należy pamiętać, że omówione metody rozdziału kationów III grupy nie są idealne, z uwagi na możliwość współstrącania się osadów, co prowadzi do niecałkowitego rozdziału kationów.



Rys. 13. Schemat analizy III grupy

Analiza kationów III grupy komplikuje się dodatkowo w przypadku obecności jonów fosforanowych(V), PO_4^{3-} w roztworze. Trudność polega na tym, że fosforany kationów III grupy i magnezu nierozpuszczalne w wodzie ale rozpuszczalne w kwasach, wytrącają się, jeżeli początkowo kwaśny roztwór zalkalizujemy za pomocą amoniaku, przygotowując warunki do wytrącania siarczków III grupy za pomocą $(NH_4)_2S$. W tej sytuacji wytrącenie kationów III grupy siarczkiem amonu nie jest możliwe. Tok analizy kationów III grupy w obecności fosforanów(V) omówiono w pkt. 34.IV.

Porównanie reakcji kationów III grupy

Odczynnik	Al^{3+}	Cr^{3+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}
NaOH (ilości równoważne)	$Al(OH)_3$ biały galaretowaty	$Cr(OH)_3$ zielony galaretowaty	$Zn(OH)_2$ biały	$Fe(OH)_3$ czerwono-brązowy
NaOH (nadmiar)	AlO_2^- bezbarwny (rozpuszczalny)	CrO_2^- zielony (rozpuszczalny)	ZnO_2^{2-} bezbarwny (rozpuszczalny)	$Fe(OH)_3$ czerwono-brązowy
NH_4OH (nadmiar)	$Al(OH)_3$ biały galaretowaty	$Cr(OH)_3$ zielony galaretowaty	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ bezbarwny (rozpuszczalny)	$Fe(OH)_3$ czerwono-brązowy
$(NH_4)_2S$	$Al(OH)_3$ biały galaretowaty	$Cr(OH)_3$ zielony galaretowaty	ZnS biały	Fe_2S_3 czarny
Silne utleniacze (roztwór kwaśny)	nie ma reakcji	$Cr_2O_7^{2-}$ pomarańczowy	nie ma reakcji	nie ma reakcji
Silne utleniacze (roztwór zasadowy)	nie daje reakcji	CrO_4^{2-} żółty	nie daje reakcji	$Fe(OH)_3$ czerwono-brązowy

Odczynnik	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
NaOH (ilości równoważne)	$Fe(OH)_2$ zielony	$Mn(OH)_2$ biały	$Co(OH)_2$ różowy	$Ni(OH)_2$ zielony
NaOH (nadmiar)	$Fe(OH)_2$ zielony	$Mn(OH)_2$ biały	$Co(OH)_2$ różowy	$Ni(OH)_2$ zielony
NH_4OH (nadmiar)	$Fe(OH)_2$ zielony	nie daje reakcji	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$ czerwonawy (rozpuszczalny)	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ niebieski (rozpuszczalny)
$(NH_4)_2S$	FeS czarny	MnS cielisty	CoS czarny	NiS czarny
Silne utleniacze (roztwór kwaśny)	Fe^{3+} żółto-brązowy	MnO_4^- malinowo-fioletowy	nie ma widocznej reakcji	nie ma widocznej reakcji
Silne utleniacze (roztwór zasadowy)	$Fe(OH)_3$ czerwono-brązowy	MnO_2 czarny	$Co(OH)_3$ czarny	NiO_2 czarny

15. DYSKUSJA ANALIZY GRUPY III

15.1. Przygotowanie do wytrącenia

(a) Redukcja manganianu(VII) (nadmanganianu), dichromianu(VI) i chromianu(VI).

Aby zapewnić całkowitość strącenia odczynnikiem grupowym, siarczkiem amonu lub tioacetamidem w obecności NH_4OH wszystkie metale III grupy muszą występować w formie kationów. Jeżeli mangan występuje w formie jonu manganianowego(VII) i (lub) chrom jako jon dwuchromianowy(VI) lub chromianowy(VI), wymaga to wstępnego etapu redukcji w celu przeprowadzenia tych anionów w kationy. Aby to osiągnąć roztwór należy silnie zakwasić kwasem solnym a następnie dodać odczynnik redukujący, alkohol etylowy. Roztwór należy ogrzać do wrzenia przez minutę lub dwie, aby zapewnić całkowitą redukcję oraz usunąć nadmiar czynnika redukującego. Jony manganianowy(VII) i dwuchromianowy(VI) ulegają redukcji odpowiednio do jonów manganu(II) i chromu(III), a alkohol etylowy ulega utlenieniu do kwasu octowego w procesie:

$$4MnO_4^- + 5C_2H_5OH + 12H^+ \longrightarrow 4Mn^{2+} + 5CH_3COOH + 11H_2O$$

Gdyby powyższe jony nie zostały zredukowane, nie można by ich wytrącić wraz z III grupą, a dodatkowo rozkładałyby one tioacetamid (lub siarkowodór) utleniając go do wolnej siarki i jonów siarczanowych.

Przed przystąpieniem do analizy III grupy należy wykonać wstępny test sprawdzający obecność jonów manganianowych(VII) i dwuchro-

mianowych(VI) lub chromianowych(VI) (patrz pkt. 18.1). W przypadku stwierdzenia, że aniony te nie występują w badanym roztworze, można pominąć etap redukcji.

(b) Ustawienie pH roztworu

Jony III grupy ulegają całkowitemu wytrąceniu pod wpływem odczynnika grupowego $(NH_4)_2S$, tylko z roztworów słabo zasadowych. Gdy roztwory są zbyt silnie zasadowe należy je wstępnie zneutralizować kwasem solnym, aby usunąć nadmiar mocnej zasady. Analogicznie, roztwory kwaśne należy zobojętnić za pomocą amoniaku.

15.2. Wytrącenie III grupy

Jeżeli badany roztwór oprócz kationów III grupy zawiera I i II grupę, należy najpierw usunąć kationy I i II grupy, w sposób poprzednio opisany. Przesącz po wytrąceniu II grupy należy zobojętnić amoniakiem. Ten ostatni jest również niezbędny do zahamowania hydrolizy odczynnika grupowego, siarczku amonu, przebiegającej zgodnie z równaniem:

$$(NH_4)_2S + H_2O \rightleftharpoons NH_4HS + NH_4OH$$

W przeciwnym razie nie osiągnie się całkowitego wytrącenia III grupy. Oprócz amoniaku należy dodać do roztworu zawierającego kationy III grupy chlorku amonu, NH_4Cl. Z jednej strony zapobiega to strącaniu się wodorotlenku magnezu, $Mg(OH)_2$ pod wpływem amoniaku, a z drugiej przeszkadza w powstawaniu koloidalnych roztworów siarczków i wodorotlenków III grupy, pod warunkiem, że proces strącania prowadzony jest z roztworu ogrzanego uprzednio do wrzenia

Pod wpływem siarczku amonu z roztworów soli żelaza(II), żelaza(III), manganu, cynku, kobaltu i niklu wytrącają się osady siarczków, np:

$$2Fe^{3+} + 3S^{2-} \longrightarrow \downarrow Fe_2S_3$$

$$Mn^{2+} + S^{2-} \longrightarrow \downarrow MnS$$

Barwy osadów siarczków są ważną wskazówką. Osady siarczków żelaza (II) i (III), kobaltu i niklu są czarne, siarczek manganu, MnS – cielisty, a siarczek cynku, ZnS – biały.

W przypadku roztworów soli glinu i chromu zamiast siarczków strącają się osady wodorotlenków: biały $Al(OH)_3$ i szarofioletowy $Cr(OH)_3$. Jest to spowodowane procesem hydrolizy, której ulega $(NH_4)_2S$. Proces ten powoduje, że w roztworze siarczku amonu znajdują się jony wodorotlenkowe OH^-, w stężeniu dostatecznym by iloczyny rozpuszczalności wodorotlenków glinu i chromu zostały przekroczone wcześniej niż iloczyny odpowiednich siarczków:

$$2Cr^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O \longrightarrow \downarrow 2Cr(OH)_3 + 3H_2S\uparrow$$

Osady wodorotlenków glinu i chromu są rozpuszczalne w rozcieńczonych kwasach.

15.3. Oddzielenie siarczków niklu i kobaltu (część A)

Wszystkie siarczki III grupy, oprócz siarczków niklu i kobaltu rozpuszczają się w rozcieńczonych kwasach: solnym i siarkowym.

$$MnS + 2H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + H_2S\uparrow$$

$$FeS + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2S\uparrow$$

$$Fe_2S_3 + 4H^+ \longrightarrow 2Fe^{2+} + \downarrow S + 2H_2S\uparrow$$

Podczas rozpuszczania siarczku żelaza(III) wydzielający się siarkowodór redukuje jon Fe^{3+} do jonu Fe^{2+}. Nierozpuszczalność siarczków NiS i CoS w rozcieńczonych kwasach jest wynikiem stopniowego przekształcania się tych osadów w odmiany trudniej rozpuszczalne. Jednak natychmiast po wytrąceniu znaczne ilości tych siarczków rozpuszczają się w kwasie; dlatego też w celu oddzielenia siarczków nilku i kobaltu zaleca się nie odsączać od razu wytrąconych osadów siarczków, a proces ich rozpuszczania wykonać na zimno, stosując rozcieńczony, 1M HCl.

16. ANALIZA CZĘŚCI A

16.1. Oddzielenie i identyfikacja kobaltu

Całkowite rozpuszczenie NiS i CoS osiąga się przez jednoczesne działanie na osad siarczków kwasu i utleniacza. Reakcja wymaga ogrzewania

$$CoS + 2H^+ + H_2O_2 \longrightarrow Co^{2+} + 2H_2O + \downarrow S$$

Siarczki te można również rozpuścić ogrzewając je z wodą królewską ($HCl + HNO_3$)

$$3CoS_{\downarrow} + 2NO_3^- + 8H^+ \longrightarrow 3Co^{2+} + \downarrow 3S^o + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

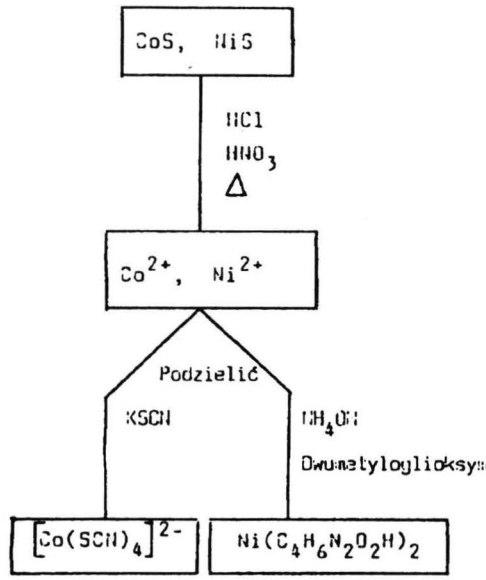
Po usunięciu nierozpuszczalnej wolnej siarki, roztwór rozcieńcza się i dzieli na dwie porcje (porów. rys. 14). Do jednej porcji roztworu należy dodać tiocyjanian potasu. Jony tiocyjanianowe tworzą z jonami kobaltu związek kompleksowy o barwie niebieskiej.

$$Co^{2+} + 4SCN^- \longrightarrow [Co(SCN)_4]^{2-}$$

Jeżeli do otrzymanego roztworu dodamy alkoholu amylowego, w którym związek ten jest lepiej rozpuszczalny niż w wodzie, warstwa alkoholu zabarwi się na niebiesko. Reakcję należy prowadzić wobec nadmiaru jonów tiocyjanianowych, gdyż zwiększa to trwałość kompleksu, zapobiegając jego dysocjacji. Czułość reakcji można zwiększyć stosując tiocyjanian potasu rozpuszczony nie w wodzie, ale w rozpusz-

czalniku organicznym. Jon tetratiocyjanokobaltanowy(II) powstaje łatwiej wobec niewielkiej ilości wody w roztworze, co jest wynikiem współzawodnictwa pomiędzy cząsteczkami wody i jonami tiocyjanianowymi, koordynowanymi przez jon kobaltu (II):

$$Co^{2+} + 6H_2O \rightleftharpoons [Co(H_2O)_6]^{2+}$$



Rys. 14. Schemat analizy siarczków kobaltu i niklu

W przypadku nieobecności kobaltu roztwór pod wpływem KCNS może zabarwiać się na różowo. Jest to spowodowane obecnością śladów żelaza. Jedna lub dwie krople $SnCl_2$ mogą usunąć to zabarwienie przez redukcję jonów żelaza (III) do jonów żelaza (II). W przypadku obecności większych ilości jonów żelaza (III), dających z KCNS związek o barwie krwistoczerwonej, należy związać jony Fe^{3+} w trwały zespół $[FeF_6]^{3-}$ dodając fluorku sodu lub amonu.

16.2. Wytrącanie niklu

Drugą porcję roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie siarczków niklu i kobaltu, należy zalkalizować amoniakiem. Po dodaniu dimetyloglioksymu powstaje w tych warunkach różowoczerwony osad dimetyloglioksymu niklu:

$$Ni^{2+} + 2C_4H_6N_2O_2H_2 \longrightarrow Ni(C_4H_6N_2O_2H)_2 + 2H^+$$

Dimetyloglioksym w obecności jonów kobaltu wywołuje brązowe zabarwienie roztworu, lecz nie przeszkadza to w przeprowadzeniu testu na obecność niklu. Reakcji tej przeszkadza natomiast obecność jonów żelaza(II), tworzących z dimetylogliksymem rozpuszczalny związek zespolony o barwie czerwonej. Nie mogą również być obecne w roztworze kationy tworzące z amoniakiem barwne osady wodorotlenków (np. Fe^{3+}), które powstając mogą maskować wynik reakcji.

17. ANALIZA CZĘŚCI B

17.1. Oddzielenie i identyfikacja żelaza i manganu

Analiza części B dotyczy analizy roztworu otrzymanego po rozpuszczeniu siarczków żelaza, manganu, chromu, glinu i cynku w kwasie solnym. Po dodaniu do tego roztworu wodorotlenku sodu i nadtlenku wodoru żelazo wytrąca się z roztworu jako brązowy wodorotlenek żelaza(III), $Fe(OH)_3$, mangan jako ciemnobrunatny osad, $MnO(OH)_2$. Glin, cynk i chrom pozostaje w roztworze jako rozpuszczalne gliniany, cynkany i chromiany(VI).

Roztwór poddaje się analizie zgodnie z pkt. 17.2–17.4.

$$2Fe^{2+} + H_2O_2 + 4OH^- \longrightarrow \downarrow 2Fe(OH)_3$$

$$Mn^{2+} + H_2O_2 + 2OH^- \longrightarrow \downarrow MnO(OH)_2 + H_2O$$

$$Al^{3+} + 4OH^- \longrightarrow AlO_2^- + 2H_2O$$

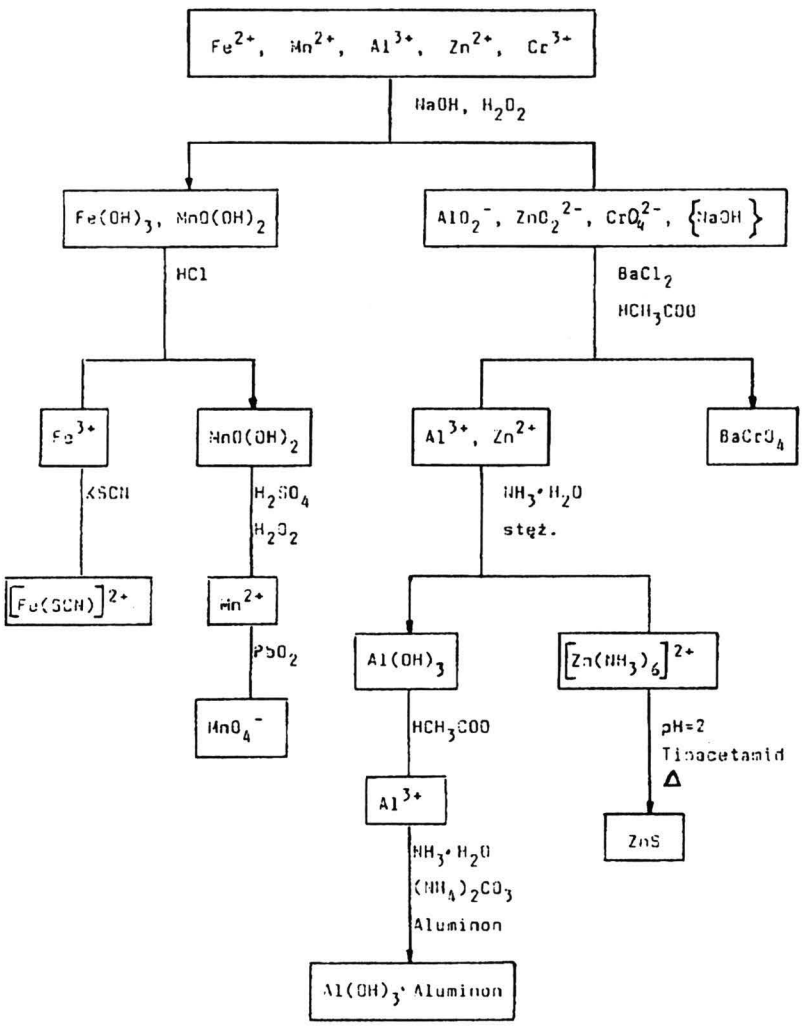
$$2Cr^{3+} + 3H_2O_2 + 10OH^- \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$$

Po rozpuszczeniu wodorotlenku żelaza(III) w rozcieńczonym kwasie solnym należy wykonać test potwierdzający obecność żelaza. Test polega na dodaniu do roztworu tiocyjanianu potasu, który z jonem żelaza(III) tworzy związek kompleksowy o barwie ciemnoczerwonej

$$Fe^{3+} + SCN^- \longrightarrow [Fe(SCN)]^{2+}$$

lub w obecności znacznego nadmiaru jonu tiocyjanianowego.

$$Fe^{3+} + 6SCN^- \longrightarrow [Fe(SCN)_6]^{3-}$$



Rys. 15. Schemat analizy części B

Oba związki kompleksowe mają kolor ciemnoczerwony. Słaby wynik testu na obecność żelaza (kolor jasnoczerwony) należy traktować podejrzliwie, ponieważ śladowe ilości żelaza stanowią częste zanieczyszczenie wielu substancji, a test ten odznacza się bardzo dużą czułością.

Osad pozostały po rozpuszczeniu wodorotlenku żelaza w kwasie solnym to $MnO(OH)_2$. Osad ten rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie siarkowym z dodatkiem nadtlenku wodoru lub azotynu

$$MnO(OH)_2 + H_2O_2 + 2H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 3H_2O + O_2\uparrow$$

lub

$$MnO(OH)_2 + NO_2^- + 2H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + NO_3^- + 2H_2O$$

Tlenek ołowiu (IV) PbO_2 lub bizmutan sodu, Na_3BiO_3 w obecności kwasu azotowego utleniają jony manganu(II) do jonów MnO_4^- o zabarwieniu fioletowoczerwonym. Reakcję tę opisano w pkt. 13.9.

17.2. Oddzielenie i identyfikacja chromu

Roztwór otrzymany po oddzieleniu wodorotlenków żelaza i manganu zawiera rozpuszczalne sole: gliniany, cynkany i chromiany(VI) oraz nadmiar wodorotlenku sodu. O obecności chromu może świadczyć żółte zabarwienie roztworu. Roztwór bezbarwny wskazuje na nieobecność w nim chromu.

Aby wykonać test sprawdzający należy zakwasić roztwór kwasem octowym. Wówczas żółte zabarwienie roztworu zmienia się w pomarańczowe w wyniku przejścia jonów chromianowych(VI) w jony dwuchromianowe(VI).

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Z roztworu tego po dodaniu chlorku baru wytrąca się żółty chromian(VI) baru:

$$Cr_2O_7^{2-} + 2Ba^{2+} + H_2O \longrightarrow \downarrow 2BaCrO_4 + 2H^+$$

17.3. Oddzielenie i identyfikacja glinu

Do kwaśnego roztworu pozostałego po oddzieleniu chromu należy dodać stałego chlorku amonu (wprowadzenie soli amonowych zapobiega wytrąceniu się wodorotlenku cynku, który jest w nich rozpuszczalny) oraz stężonego amoniaku aż do uzyskania odczynu zasadowego. Roztwór należy ogrzać do wrzenia. W tych warunakch glin wytrąci się jako wodorotlenek glinu, $Al(OH)_3$, a cynk pozostanie w roztworze w postaci rozpuszczalnego jonu kompleksowego $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ (porów. pkt. 13.11).

Uzyskanie prawidłowego wyniku zależy od tego czy roztwór zawierający początkowo gliniany, cynkany i chromiany(VI) został starannie zakwaszony kwasem octowym a następnie zalkalizowany amoniakiem. Jeżeli wprowadzono zbyt mało kwasu glin pozostanie w roztworze w postaci jonów AlO_2^-, z których amoniak nie wytrąca wodorotlenku. Jeżeli wprowadzono za mało amoniaku roztwór pozostanie kwaśny i wodorotlenek glinu również nie wytrąci się.

Test potwierdzający obecność glinu przeprowadza się rozpuszczając wodorotlenek glinu w kwasie (solnym lub octowym), dodając „aluminon" i ponownie wytrącając wodorotlenek glinu za pomocą wodorotlenku amonu.

$$Al(OH)_3 + 3H^+ \longrightarrow Al^{3+} + 3H_2O$$

$$Al^{3+} + 3NH_4OH + \text{aluminon} \longrightarrow Al(OH)_3 \cdot \text{aluminon} + 3NH_4^+$$

„Aluminon" jest adsorbowany przez wytrącony wodorotlenek glinu i tworzy czerwono zabrwiony „lak". Test ten może być uznany za specyficzny tylko dla glinu, ponieważ podobną reakcję dają wodorotlenki $Cr(OH)_3$ i $Fe(OH)_3$, które jednak w toku analizy zostały uprzednio oddzielone.

17.4. Identyfikacja cynku

Do amoniakalnego roztworu pozostałego po oddzieleniu wodorotlenku glinu należy dodać tioacetamidu i ogrzewać przez kilka minut na

łaźni wodnej. Wytrącający się biały osad siarczku cynku, ZnS, może świadczyć o obecności cynku. Całkowitą pewność uzyskuje się prowadząc wytrącenie siarczku cynku z roztworu o pH = 2, ponieważ ze wszystkich siarczków jonów III grupy tylko siarczek cynku wytrąca się w tych warunkach. Takie pH można uzyskać zakwaszając roztwór amoniakalny kwasem solnym i stosując dodatek roztworu buforowego zawierającego mieszaninę cytrynianu sodu i kwasu cytrynowego, $H_3C_6H_5O_7$. Aby uzyskać bufor należy dodać nadmiar cytrynianu sodu do powyższego roztworu zawierającego kwas solny. Powstaje wówczas słabo zdysocjonowany kwas cytrynowy, który daje roztwór o żądanym pH i wówczas siarczek siarczek cynku ulega wytrąceniu:

$$Na_3C_6H_5O_7 + 3H^+ \longrightarrow H_3C_6H_5O_7 + 3Na^+$$

$$Zn^{2+} + H_2S \longrightarrow \downarrow ZnS + 2H^+$$

18. OKREŚLENIE SKŁADU BADANEGO ROZTWORU

W roztworze badanym jony III grupy mogą występować w różnej postaci. W roztworach obojętnych i kwaśnych wszystkie jony są w postaci prostych kationów. Kobalt, nikiel i cynk w roztworach amoniakalnych tworzą związki kompleksowe. Mangan i chrom, z kolei mogą występować na różnych stopniach utleniania. W celu stwierdzenia obecności jonów manganianowych VII) lub chromianowych(VI) (dwuchromianowych(VI)) należy wykonać specjalny test wstępny.

18.1. Test na obecność jonów chromianowych(VI) i manganianowych(VII) (nadmanganianowych)

W roztworach obojętnych lub kwaśnych mangan występuje w postaci kationu Mn^{2+} oraz jonu manganianowego(VII), MnO_4^-. Jon MnO_4^- ma brawę malinowo-fioletową. Wprowadzenie czynnika redukującego do zakwaszonego roztworu manganianu(VII) powoduje odbarwienie się roztworu, sposowodowane redukcją jonu MnO_4^-. Jon manganianowy(VII) jest bardzo silnym utleniaczem, zatem w jego obecności wszystkie pozostałe jony występują w postaci o maksymalnym stopniu utlenienia.

W celu stwierdzenia obecności jonu chromianowego(VI) (dichromianowego(VI)) stosuje się nadtlenek wodoru. W tym celu porcję badanego roztworu zakwasza się kwasem azotowym i ostrożnie schładza. Do zimnego roztworu dodaje się octanu etylu lub alkoholu amylowego, a następnie wody utlenionej. W przypadku obecności chromianu(VI) powstaje błękitny nadtlenek chromu, CrO_5; związek ten nie powstaje z jonu chromu(III), Cr^{3+}. Po wstrząśnięciu roztworu

niebieskie zabarwienie przechodzi do (górnej) warstwy octanu etylu, w którym to rozpuszczalniku nadtlenek chromu rozpuszcza się lepiej niż w wodzie.

Nadtlenek chromu jest związkiem nietrwałym i rozkłada się, szczególnie w ciepłych roztworach. Błękitny kolor wówczas zanika. Zatem test należy przeprowadzać na ochłodzonym roztworze. Przebiegające wówczas reakcje ilustrują równania:

$$Cr_2O_7^{2-} + 4H_2O_2 + 2H^+ \longrightarrow 2CrO_5 + 5H_2O$$

$$4CrO_5 + 12H^+ \longrightarrow 4Cr^{3+} + 7O_2\uparrow + 6H_2O$$

19. SPOSÓB ANALIZY III GRUPY

A. Przygotowanie do wytrącenia.

(1) Sprawdzić odczyn badanego roztworu.

(a) Jeżeli roztwór jest kwaśny lub obojętny, dodać kilka kropel 6M HCl.

(b) Jeżeli roztwór jest zasadowy, należy zobojętnić go 6M HCl, a następnie dodać kilka kropel nadmiaru HCl.

(2) Dodać 10 kropel alkoholu etylowego i ogrzewać roztwór na łaźni wodnej przez około 5 minut.

Jeżeli specjalny test wykaże nieobecność jonów nadmanganianowych i chromianowych(VI) etap A można pominąć.

B. Wytrącenie siarczków i wodorotlenków III grupy.

(1) Do 1 ml badanego roztworu należy dodać stężonego amoniaku, aż do uzyskania roztworu zasadowego a następnie około 0,1 g NH_4Cl oraz 20 kropel $(NH_4)_2S$. Ogrzewać na łaźni wodnej przez 5 minut. Sprawdzić całkowitość strącenia.

(2) Usunąć łaźnię wodną i pozostawić osad na 15 minut lub dłużej, aby umożliwić „starzenie się" osadu.

(3) Odwirować i odsączyć osad.

(4) Do osadu dodać 1-2 ml HCl, mieszać bagietką przez kilka minut (nie ogrzewając!).

(5) Osad odwirować i odsączyć, zachować do analizy (część A); roztwór zachować również do analizy (część B).

Analiza części A (osadu)

Osad: CoS, NiS

(1) Do osadu dodać 1 ml 6M HCl i 10 kropel 6M HNO_3 lub 3% H_2O_2. Zamieszać i ogrzewać na łaźni wodnej przez około 5 minut, aż do rozpuszczenia osadu. Oddzielić roztwór od wydzielonej siarki.
(2) Dodać 2 ml wody, zamieszać i podzielić roztwór na dwie porcje.

Porcja I	Porcja II
Dodać 6M NH_4OH aż do odczynu zasadowego; następnie dodać 10 kropel roztworu dimetyloglioksymu. Zamieszać. Różowy osad $Ni(C_4N_2O_2H)_2$ świadczy o obecności niklu.	Dodać 3 ml 1M KCNS i kilka kropel alkoholu amylowego oraz 2 krople 1M $SnCl_2$. Zamieszać. Niebieska barwa $[Co(SCN)_4]^{2-}$ potwierdza obecność kobaltu.

Analiza części B (roztworu)

Roztwór: Fe^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}

(1) Dodać 6M NaOH aż do uzyskania odczynu zasadowego oraz 2-3 krople nadmiaru NaOH i kilka kropel 3% H_2O_2. Zamieszać, ogrzewać na łaźni wodnej przez kilka minut. Oddzielić osad.

Osad: $Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$
(1) Osad podzielić na dwie porcje.

Porcja I
(1) Dodać 2 ml 6M HCl do części osadu, rozpuścić osad na gorąco. Odwirować i odsączyć nierozpuszczoną pozostałość.
(2) Do roztworu dodać 5 kropli 1M KSCN. Ciemnoczerwony kolor $Fe(SCN)^{2+}$, potwierdza obecność żelaza.

Porcja II
(1) Do osadu dodać 5 kropli 3% H_2O_2 i 2ml 6M HNO_3. Zamieszać i ogrzewać na łaźni wodnej przez 5 minut.

Roztwór: AlO_2^-, ZnO_2^{2-}, CrO_4^{2-}
(1) Dodać 6M CH_3COOH aż do odczynu kwaśnego. Jeżeli roztwór ma zabarwienie pomarańczowe zbadać na obecność jonu $Cr_2O_7^{2-}$.
(2) Dodać 10 kropel $BaCl_2$. Żółty osad $BaCrO_4$ potwierdza obecność chromu.
(3) Oddzielić osad $BaCrO_4$ od roztworu.

Roztwór: Al^{3+}, Zn^{2+}
(1) Dodać NH_4Cl stęż. amoniaku aż do odczynu zasadowego i kilka kropli nadmiaru.
(2) Oddzielić osad od roztworu.

Osad: $Al(OH)_3$
(1) Dodać 1 ml 6M HCl i ogrzać do rozpuszczenia.
(2) Dodać 5 kropli aluminonu, następnie dodać 6M NH_4OH aż do odczynu zasadowego i ogrzać.

Roztwór: $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$
(1) Do roztworu dodać CH_3COOH i bufor (pH = 2) oraz kilka kropli tioacetamidu.
(2) Ogrzewać na łaźni wodnej przez 2 minuty. Biały osad ZnS potwierdza obecność cynku.

(2) Szczyptę PbO_2 ogrzać z kilku kroplami HNO_3. Dodać 2-3 krople roztworu (1). Fioletowe zabarwienie roztworu MnO_4^- potwierdza obecność manganu.	Czerwony osad $Al(OH)_3$ · aluminon potwierdza obecność glinu.	

Pytania

1. Uzupełnij i zbilansuj następujące równania analityczne:

Glin

$Al^{3+} + NH_4OH \longrightarrow$

$Al(OH)_3 + OH^- \longrightarrow$

$AlO_2^- + NH_4^+ + H_2O \longrightarrow$

$Al(OH)_3 + H^+ \longrightarrow$

Żelazo

$Fe^{3+} + NH_4OH \longrightarrow$

$Fe(OH)_3 + OH^- \longrightarrow$

$Fe(OH)_3 + H^+ \longrightarrow$

$Fe^{3+} + SCN^- \longrightarrow$

$Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow$

Chrom

$CrO_4^{2-} + H^+ \longrightarrow$

$Cr^{3+} + NH_4OH \longrightarrow$

$Cr(OH)_3 + H_2O_2 + OH^- \longrightarrow$

$Cr_2O_7^{2-} + Pb^{2+} + H_2O \longrightarrow$

$Cr^{3+} + MnO_4^- + H_2O \longrightarrow$

Mangan

$MnO_4^- + C_2H_5OH + H^+ \longrightarrow$

$Mn^{2+} + NH_4OH \longrightarrow$

$Mn^{2+} + (NH_4)_2S \longrightarrow$

$Mn^{2+} + PbO_2 + H^+ \longrightarrow$

$Mn^{2+} + NaBiO_3 + H^+ \longrightarrow$

Cynk

$ZnO_2^{2-} + H^+ \longrightarrow$

$Zn^{2+} + NH_4OH \longrightarrow$

$[Zn(NH_3)_4]^{2+} + (NH_4)_2S \longrightarrow$

$ZnS + CH_3COOH \longrightarrow$

$ZnS + H^+ \longrightarrow$

$Zn^{2+} + NH_4OH + NH_4Cl \longrightarrow$

Kobalt

$Co^{2+} + NH_4OH \longrightarrow$

$[Co(NH_3)_6]^{2+} + (NH_4)_2S \longrightarrow$

$CoS + H^+(2M) \longrightarrow$

$CoS + NO_3^- + Cl^- + H^+ \longrightarrow$

$Co^{2+} + SCN^- \longrightarrow$

Nikiel

$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + H^+ \longrightarrow$

$Ni^{2+} + NH_4OH \longrightarrow$

$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + (NH_4)_2S \longrightarrow$

$NiS + H^+(2M) \longrightarrow$

$NiS + NO_3^- + H^+ \longrightarrow$

2. Wymień wszystkie jony grupy III, które mogą występować w roztworach kwaśnych oraz określ ich barwę.
3. Wymień jony grupy III, które występują w roztworach amoniakalnych, określ ich barwę.
4. Wymień jony grupy III, które mogą występować w roztworach silnie zasadowych, określ ich barwę.
5. Wymień cztery czynniki utleniające, które można użyć do utlenienia Mn^{2+} do MnO_4^- w roztworze kwaśnym.
6. Wytłumacz co się dzieje, kiedy osad „starzeje się".
7. Wyjaśnij, w jaki sposób można oddzielić siarczki niklu i kobaltu od pozostałych pierwiastków grupy III wytrąconych odczynnikiem grupowym. Czy można tą metodę zastosować w analizie ilościowej? Wyjaśnij.

8. Cynk można oddzielić od innych jonów grupy III poprzez wytrącenie jako siarczek cynku w roztworze słabo kwaśnym (pH = 2). Sprawdź w tablicach stałe dysocjacji i podaj trzy różne mieszaniny które mogą być użyte jako bufor, ustalający takie pH.
9. Roztwór kwaśny o barwie pomarańczowej, zawierający jony grupy III, przeprowadzono w amoniakalny. Otrzymano wówczas roztwór o barwie jasnożółtej, nie zawierający osadu. Które jony grupy III są zdecydowanie nieobecne w tym roztworze? Które jony grupy III, o ile takie są, mogą być obecne w roztworze?
10. Kwaśny roztwór zawierający kationy grupy III, o barwie jasnożółtej przeprowadzono w roztwór amoniakalny. Nie powstał żaden osad, ale stopniowo roztwór przybrał barwę ciemnobrązową, a w końcu wytrącił się ciemnobrązowy osad. Które jony są obecne w roztworze? zbilansuj zachodzące zmiany równaniami chemicznymi.
11. Student stwierdził obecność w roztworze następujących jonów MnO_4^-, Cr^{3+}, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$. Dlaczego nie jest to możliwe?
12. Do bezbarwnego, kwaśnego roztworu zawierającego jony grupy III wprowadzono nadmiar wodorotlenku sodu. Otrzymano klarowny roztwór. Które jony są definitywnie nieobecne? Dlaczego? Które jony mogą być obecne w tym roztworze?

20. ANALIZA IV GRUPY

20.1. Pierwiastki i jony IV grupy

Kationy IV grupy wytrącane są z roztworu amoniakalnego jako nierozpuszczalne węglany, po usunięciu grup I, II i III. Pierwiastki należące do IV grupy to bar, stront i wapń. Wszystkie te pierwiastki znajdują się w II grupie układu okresowego i stąd podobieństwo ich własności i reakcji. Są one lekkimi, srebrzystymi metalami, reagującymi z wodą i rozcieńczonymi kwasami, co prowadzi do powstawania wodorotlenków dwuwartościowych jonów i wodoru:

$$Ba^{o} + 2H_2O \longrightarrow Ba(OH)_2 + H_2\uparrow$$

$$Ca^{o} + 2H^{+} \longrightarrow Ca^{2+} + H_2\uparrow$$

Bar jest pierwiastkiem najbardziej aktywnym w tej grupie. Metale: bar, stront i wapń szybko utleniają się w wilgotnym powietrzu, tworząc mieszaninę tlenków i wodorotlenków. Te pierwiastki muszą być przechowywane w szczelnie zamkniętych pojemnikach lub pokrywane olejem mineralnym zabezpieczającym je przed działaniem powietrza.

Wszystkie pierwiastki tej grupy są dwuwartościowe w swoich związkach. Ich jony są bezbarwne. Wykazują niewielką tendencję do tworzenia jonów kompleksowych. Wszystkie tworzą nierozpuszczalne węglany i fosforany. Bar i stront tworzą nierozpuszczalne siarczany, siarczan wapnia jest częściowo rozpuszczalny (2,0 g w 1 litrze w 25°C).

Chociaż jony pierwiastków IV grupy są bezbarwne bar, stront i wapń odparowywane w płomieniu gazowym lub w łuku elektrycznym, wykazują cherakterystyczne zabarwienie. Te własności użyto do identyfikacji tych i innych jonów za pomocą techniki znanej jako „test płomieniowy".

Tabela 19

Pierwiastki i jony* IV grupy

Pierwiastki	Jony w roztworze kwaśnym i obojętnym	Jony w roztworze amoniakalnym	Jony w roztworze silnie zasadowym	Wytrącone w IV grupie jako
Ba	Ba^{2+}	Ba^{2+}	Ba^{2+}	$BaCO_3$ (biały)
Sr	Sr^{2+}	Sr^{2+}	Sr^{2+}	$SrCO_3$ (biały)
Ca	Ca^{2+}	Ca^{2+}	Ca^{2+}	$CaCO_3$ (biały)

*Wszystkie jony IV grupy są bezbarwne.

20.2. Identyfikacja pierwiastków za pomocą testu płomieniowego

Pary pewnych pierwiastków wywołują charakterystyczne zabarwienie płomienia spalanego gazu. Zabarwienie płomienia jest poprzedzone przejściem części elektronów w atomach tych pierwiastków w wyższe stany energetyczne. W przypadku określonego pierwiastka zabarwienie płomienia jest zawsze takie samo, bez względu na to czy pierwiastek jest w stanie wolnym, czy też w połączeniu z innymi pierwiastkami. Na przykład, wolny metaliczny sód, chlorek sodu, węglan sodu i siarczan sodu, wszystkie wywołują intensywne żółte zabarwienie płomienia. Podczas wykonywania testu płomieniowego najczęściej stosuje się chlorki metali, ponieważ chlorki są bardziej lotne niż inne sole. Pierwiastki, które wywołują cherakterystyczne zabarwuienia płomienia podano w tabeli 20.

Tabela 20

Pierweiastki i odpowiadające im zabarwienie płomienia

Pierwiastek	Zabarwienie płomienia	Intensywność
Bar	żółto-zielone	słaba
Lit	ciemno-czerwone	średnia
Miedź	niebiesko-zielone	średnia
Ołów	jasno szaro-niebieskie	słaba
Potas	jasno fioletowe	słaba
Sód	jasno żółte	duża
Stront	karminowo-czerwone	średnia
Wapń	ceglasto-czerwone	średnia

W mieszaninie każdy pierwiastek wywołuje charakterystyczne dla siebie zabarwienie płomienia, niezależnie od pozostałych. Zatem barwa płomienia wywołana przez mieszaninę pierwiastków jest wynikiem nałożenia się barw pochodzących od poszczególnych składników. Pewne barwy, jednakże, są bardziej intensywne i świecące i w konsekwencji zaciemniają te mniej świecące i mniej intensywne. I tak np.: żółty kolor sodu „maskuje" praktycznie wszystkie pozostałe. Zatem test płomieniowy nie jest zbyt użyteczny w identyfikacji mieszanin.

W przypadku mieszanin stosuje się techniki: spektroskopię lub filtry barwne, które eliminują przeszkadzające barwy.

W spektroskopie strumień świetlny rozkładany jest na składniki kolorystyczne za pomocą pryzmatu. Barwa płomienia wywołana przez różne pierwiastki, jest w rzeczywistości mieszaniną barw. Na podstawie badań spektroskopowych stwierdzono, że każdy pierwiastek daje charakterystyczną serię linii. Te serie nazywane są widmem pierwiastka.To widmo spektralne jest takie samo, bez względu na to czy pierwiastek występuje sam czy w mieszaninie z innymi. Zatem wszystkie pierwiastki tworzące mieszaninę można zidentyfikować za pomocą spektroskopii.

Jeże,li spektroskop jest niedostępny, maskującą barwę wywołaną przez sód można wyeliminować stosując filtr ze szkła kobaltowego. Niebieskie szkło kobaltowe absorbuje światło żółte, lecz jest przepuszczalne dla błękitu i fioletu. Stosując ten filtr można stwierdzić obecność

jasno-fioletowego zabarwienia płomienia, wywołanego np.: przez potas w obecności sodu. Szczegóły dotyczące sposobu przeprowadzenia testu płomieniowego zamieszczono na końcu rozdziału.

20.3. Reakcje jonu Ba^{2+}

1. Węglan amonu, $(NH_4)_2CO_3$ i inne rozpuszczalne węglany wytrącają z obojętnego lub zasadowego roztworu zawierającego jony Ba^{2+} biały osad węglanu baru, $BaCO_3$

$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow \downarrow BaCO_3$$

$BaCO_3$ łatwo rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach

$$BaCO_3 + 2H^+ \longrightarrow Ba^{2+} + CO_2\uparrow + H_2O$$

Do rozpuszczania nie należy używać H_2SO_4, ponieważ wytrąci się trudno rozpuszczalny $BaSO_4$.

2. Kwas siarkowy rozcieńczony, H_2SO_4 i rozpuszczalne siarczany wytrącają z roztworów zawierających Ba^{2+} biały osad siarczanu baru, $BaSO_4$. Jest on nierozpuszczalny w wodzie i w kwasach

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow BaSO_4$$

Siarczan baru gotowany ze stężonym roztworem Na_2CO_3 przechodzi w węglan baru, $BaCO_3$, który jest rozpuszczalny w kwasach (porównaj wyżej). Jest to metoda na przeprowadzenie jonu baru z siarczanu barowego do roztworu.

3. Woda gipsowa, tj. nasycony roztwór $CaSO_4$ powoduje zmętnienie roztworu zawierającego jony Ba^{2+} wskutek wytrącania się $BaSO_4$ (podobnie przebiega reakcja z jonami Sr^{2+} lecz osad wytrąca się po pewnym czasie).

4. Szczawian amonu, $(NH_4)_2C_2O_4$, powoduje wytrącanie się z roztworów zawierających jony baru białego osadu, rozpuszczalnego w HCl, HNO_3 i CH_3COOH na gorąco

$$Ba^{2+} + C_2O_4^{2-} \longrightarrow \downarrow BaC_2O_4$$

5. Wodorofosforan(V) sodu, Na_2HPO_4, wytrąca biały osad rozpuszczalny w HCl, HNO_3 i CH_3COOH

$$Ba^{2+} + HPO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow BaHPO_4$$

6. Chromian(VI) potasu i dichromian(VI) potasu, K_2CrO_4 i $K_2Cr_2O_7$, wytrącają w środowisku obojętnym lub w obecności kwasu octowego, z roztworów zawierających jony baru żółty osad chromianu(VI) baru

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow BaCrO_4$$

$$2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \longrightarrow \downarrow 2BaCrO_4 + 2H^+$$

W przypadku użycia $K_2Cr_2O_7$ należy prowadzić strącanie chromianu(VI) baru w obecności octanu sodu, dlatego że w reakcji tej może powstać silny kwas np. HCl, który mógłby rozpuścić powstający osad. Jony octanowe, pochodzące z dysocjacji octanu sodu łączą się z jonami H^+ dając kwas octowy, w którym osad $BaCrO_4$ nie rozpuszcza się.

20.4. Reakcje jonu Sr^{2+}

1. Węglan amonu, $(NH_4)_2CO_3$ i inne rozpuszczalne węglany wytrącają z roztworów soli strontu biały osad węglanu strontu, o rozpuszczalności analogicznej do $BaCO_3$.

$$Sr^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow \downarrow SrCO_3$$

2. Kwas siarkowy rozcieńczony, H_2SO_4 i rozpuszczalne siarczany np: $(NH_4)_2SO_4$ wytrącają z roztworów soli strontu biały osad $SrSO_4$

$$Sr^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow SrSO_4$$

Siarczan strontu można przeprowadzić do roztworu podobnie jak siarczan baru, gotując z Na_2CO_3.

3. Woda gipsowa tj. nasycony roztwór $CaSO_4$ powoduje po pewnym czasie zmętnienie obojętnych lub słabo kwaśnych roztworów zawierających jony Sr^{2+}. Jest to spowodowane wytrąceniem się $SrSO_4$. Chociaż siarczan wypnia jest solą trudnorozpuszczalną w wodzie jednak jego iloczyn rozpuszczalności ($6{,}1 \cdot 10^{-5}$) jest znacznie większy od iloczynu rozpuszczalności $SrSO_4$ ($3 \cdot 10^{-7}$). Dlatego też stężenie jonów SO_4^{2-} w nasyconym roztworze $CaSO_4$ jest wystarczające do przekroczenia iloczynu rozpuszczalności $SrSO_4$ (podobnie jak w przypadku $BaSO_4$).

4. Szczawian amonu $(NH_4)_2C_2O_4$, wytrąca z roztworów zawierających jony Sr^{2+} biały osad szczawianu strontu SrC_2O_4, rozpuszczalny w kwasach mineralnych i w CH_3COOH po dłuższym ogrzewaniu

$$Sr^{2+} + C_2O_4^{2-} \longrightarrow \downarrow SrC_2O_4$$

5. Wodorofosforan(V) sodu, Na_2HPO_4, wytrąca biały osad wodorofosforanu(V) strontu, $SrHPO_4$, rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach, analogicznie do $BaHPO_4$.

6. Chromian(VI) potasu, K_2CrO_4, wytrąca żółty osad chromianu(VI) strontu, $SrCrO_4$ tylko ze stężonych roztworów soli strontu. $SrCrO_4$ jest rozpuszczalny w CH_3COOH (w odróżnieniu od $BaCrO_4$) i dlatego $K_2Cr_2O_7$ w obecności CH_3COONa nie wytrąca osadu chromianu stontu.

20.5. Reakcje jonu Ca^{2+}

1. Węglan amonu, $(NH_4)_2CO_3$ i inne rozpuszczalne węglany wytrącają z roztworów zawierających jony Ca^{2+} biały osad $CaCO_3$, najtrudniej rozpuszczalny w wodzie ze wszystkich węglanów wapniowców

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow \downarrow CaCO_3$$

Osad $CaCO_3$ rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach.

2. Kwas siarkowy (rozc.) H_2SO_4 i rozpuszczalne siarczany wytrącają osad siarczanu wapnia tylko z bardzo stężonych roztworów soli wapnia

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow CaSO_4$$

Osad $CaSO_4$ rozpuszcza się w stężonym roztworze $(NH_4)_2SO_4$ na gorąco (w odróżnieniu od $SrSO_4$), z utworzeniem jonu kompleksowego.

$$CaSO_4 + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$$

3. Woda gipsowa nie daje zmętnienia z roztworami soli wapnia.

4. Szczawian amonu, $(NH_4)_2C_2O_4$ wytrąca z roztworów zawierających jony Ca^{2+} biały osad szczawianu wapnia CaC_2O_4

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \longrightarrow \downarrow CaC_2O_4$$

Szczawian wapnia ma najmniejszy iloczyn rozpuszczalności ze wszystkich szczawianów wapniowców. CaC_2O_4 rozpuszcza się w kwasach mineralnych lecz nie rozpuszcza się w kwasie octowym, nawet po ogrzaniu (w odróżnieniu od BaC_2O_4 i SrC_2O_4).

5. Wodorofosforan(V) sodu, Na_2HPO_4 w obecności wodorotlenku amonu wytrąca biały osad fosforanu(V) wapnia

$$3Ca^{2+} + 2HPO_4^{2-} + 2(NH_3 \cdot H_2O) \longrightarrow \downarrow Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2O + 2NH_4^+$$

6. Chromian(VI) potasu, K_2CrO_4 nie wytrąca osadu z rozcieńczonych, obojętnych roztworów zawierających jony wapnia.

21. METODA ANALIZY IV GRUPY

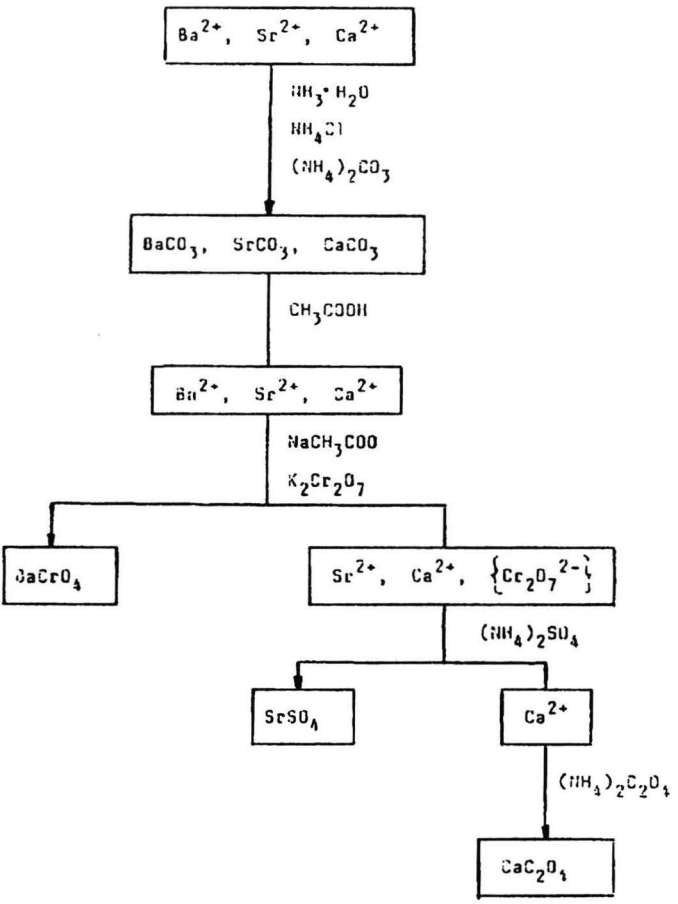
21.1. Przygotowanie do wytrącenia IV grupy

Kationy IV grupy wytrąca się z roztworu amoniakalnego, jako nierozpuszczalne węglany. Jeżeli roztwór jest kwaśny lub obojętny należy go zalkalizować wodorotlenkiem amonu. Jeżeli roztwór jest silnie zasadowy trzeba go zobojętnić kwasem solnym, a następnie dodać wodorotlenku amonu, aż do uzyskania odczynu słabo alkalicznego.

Odczynnikiem grupowym dla IV grupy kationów jest węglan amonu, $(NH_4)_2CO_3$. Ponieważ jest to sól słabego kwasu (H_2CO_3) i słabej zasady ($NH_3 \cdot H_2O$) w roztworach wodnych ulega on w znacznym stopniu hydrolizie.

$$NH_4^+ + CO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + NH_3 \cdot H_2O$$

Wodorowęglany $Ca(HCO_3)_2$, $Sr(HCO_3)_2$, $Ba(HCO_3)_2$ są znacznie łatwiej rozpuszczalne niż odpowiednie węglany $CaCO_3$ i $BaCO_3$. Zatem hydroliza odczynnika grupowego, mogłaby spowodować niecałkowite oddzielenie kationów IV grupy od kationów V grupy. Aby tego uniknąć wytrącamy IV grupę w obecności wodorotlenku amonu, który cofa hydrolizę. W tych warunkach mógłby również częściowo wytrącić się jon magnezu należący do V grupy w postaci $(MgOH)_2CO_3$. Aby temu zapobiec do roztworu dodaje się nieco chlorku amonu, NH_4Cl. ($(MgOH)_2CO_3$ rozpuszcza się w solach amonowych). Należy jednak unikać zbyt dużego nadmiaru NH_4Cl, gdyż mogłoby to przeszkadzać w całkowitym wytrąceniu kationów IV grupy.



Rys. 16. Schemat analizy kationów IV grupy

21.2. Wytrącenie IV grupy

Ze słabo alkalicznego roztworu zawierającego kationy IV grupy po dodaniu węglanu amonu (w obecności wodorotlenku amonu i chlorku

amonu) bar, stront i wapń wytrącają się jako trudnorozpuszczalne w wodzie węglany.

$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow \downarrow BaCO_3$$

Wszystkie te węglany są rozpuszczalne w kwasie solnym, azotowym a nawet w słabym kwasie octowym. Do rozpuszczania węglanów nie należy używać kwasu siarkowego, gdyż wytrącają się wówczas trudnorozpuszczalne siarczany(VI) baru, strontu i wapnia. Podczas wytrącania osadu węglanów roztwór należy ogrzać. Sprzyja to koagulacji i przemianie bezpostaciowego osadu w osad krystaliczny, co ułatwia sączenie.

21.3. Oddzielenie i identyfikacja baru

Osady węglanów baru, strontu i wapnia należy rozpuścić w kwasie octowym. Po dodaniu do roztworu dwuchromianu(VI) potasu i w obecności octanu sodu wytrąca się osad chromianu(VI) baru:

$$Cr_2O_7^{2-} + 2Ba^{2+} + H_2O \longrightarrow \downarrow BaCrO_4 + 2H^+$$

Jony strontu i wapnia pozostają w roztworze. Aby potwierdzić obecność baru, osad $BaCrO_4$ można rozpuścić w kwasie solnym, a następnie dodać octanu sodu i chromianu(VI) potasu. Wówczas ponownie wytrąca się $BaCrO_4$. To ponowne wytrącenie służy jako ostateczne potwierdzenie, gdyż w niektórych wypadkach może w miejsce $BaCrO_4$ wytrącać się częściowo $SrCrO_4$. Jednakże w etapie końcowym, po rozpuszczeniu, osad $SrCrO_4$ nie będzie się ponownie wytrącał.

21.4. Oddzielenie i identyfikacja strontu

Przesącz po oddzieleniu chromianu(VI) baru zawiera jony strontu i wapnia oraz nadmiar octanu sodu i dwuchromianu(VI) potasu. Do tej mieszaniny należy dodać $(NH_4)_2SO_4$. Wytrąca się wówczas siar-

czan(VI) strontu. Osad ma barwę białą, lecz wygląda na żółty z powodu obecności jonów chromianowych(VI). Po odwirowaniu i przemyciu wodą osad odzyskuje swój biały kolor.

21.5. Oddzielenie i identyfikacja wapnia

Po oddzieleniu siarczanu(VI) strontu w roztworze pozostają jony wapnia. Po wprowadzeniu do roztworu wodorofosforanu(V) amonu, w obecności wodorotlenku amonu wytrąca się fosforan(V) wapnia:

$$3Ca^{2+} + 2HPO_4^{2-} + 2NH_4OH \longrightarrow \downarrow Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2O + 2NH_4^+$$

Osad należy przemyć wodą w celu usunięcia nadmiaru soli amonu. Po rozpuszczeniu osadu w kwasie octowym i dodaniu szczawianu amonu, ze słabo kwaśnego roztworu wytrąca się szczawian wapnia:

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \longrightarrow \downarrow CaC_2O_4$$

Test ten można również przeprowadzić bezpośrednio w roztworze, bez wstępnego oddzielenia wapnia w postaci fosforanu wapnia, ale wytrącający się wówczas osad nie jest biały, z uwagi na obecność jonów chromianowych.

22. ANALIZA IV GRUPY – SPOSÓB WYKONANIA

A. Przygotowanie do wytrącenia

(1) Umieścić 1 ml badanego roztworu (grupy I-III są nieobecne) w probówce. Zbadać odczyn roztworu papierkiem wskaźnikowym.
   (a) Jeżeli roztwór jest kwaśny lub obojętny dodać 2M wodorotlenku amonu, aż odczyn roztworu stanie się zasadowy; następnie dodać 10 kropli nadmiaru.
   (b) Jeżeli roztwór jest zasadowy: (1) dodać 2M HCl aż roztwór stanie się lekko kwaśny; (2) Dodać 2M wodorotlenku amonu aż roztwór stanie się zasadowy; następnie dodać 10 kropli nadmiaru.

B. Wytrącenie IV grupy

(1) Do amoniakalnego roztworu z pkt. A dodać 2 ml 2M chlorku amonu oraz 2 ml 2M węglanu amonu.
(2) Ogrzewać mieszaninę na łaźni wodnej przez 3-5 minut.
(3) Ostudzić zawartość probówki i pozostawić na 5-10 minut, następnie osad odwirować i odsączyć zachowując przesącz do analizy V grupy.

C. Analiza osadu IV grupy

Osad: $BaCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$,

(1) Do osadu dodać 2 ml 1M kwasu octowego. Zamieszać i ogrzać do rozpuszczenia osadu.

(2) Do roztworu dodać 2 ml 1M octanu sodu oraz 1 ml 1M chromianu(VI) potasu, zamieszać i ogrzewać na łaźni wodnej 2-3 minuty.
(3) Osad odwirować i oddzielić, a przesącz przelać do czystej probówki.

<table>
<tr><td rowspan="2">Osad: $BaCrO_4$
(1) Dodać 1 ml wody, zamieszać i odwirować osad.
(2) Dodać 5 kropli 2M HCl. Mieszać do rozpuszczenia osadu.
(3) Dodać 1 ml 2M octanu sodu i 2 krople 1M chromianu(VI) potasu. Żółty osad $BaCrO_4$ potwierdza obecność baru.</td><td colspan="2">Roztwór: Sr^{2+}, Ca^{2+}
(1) Dodać 1 ml 1M $(NH_4)_2SO_4$. Zamieszać, następnie ogrzać do wrzenia.
(2) Odwirować osad, zachowując przesącz.</td></tr>
<tr><td>Osad: $SrSO_4$
Biały osad potwierdza obecność strontu.</td><td>Roztwór: Ca^{2+}
(1) Roztwór ogrzać i dodać 1 ml 1M $(NH_4)_2C_2O_4$.
(2) Osad odwirować, oddzielić i przemyć wodą. Biały osad potwierdza obecność wapnia.</td></tr>
</table>

Test płomieniowy

Drucik platynowy należy zanurzyć w roztworze kwasu solnego, a następnie umieszczając w intensywnym płomieniu palnika spalić zanieczyszczenia. Powtórzyć czynność aż do chwili, gdy płomień nie będzie się zabarwiał.

(1) Dla substancji stałych.
Niewielką ilość substancji umieścić na szkiełku zegarkowym. Dodać kilka kropel 2M HCl. Zamieszać czystym drucikiem platynowym. Umieścić drucik w płomieniu palnika, obserwować barwę płomienia.

(2) Dla roztworów.
Zanurzyć czysty drucik do roztworu i wykonać test w płomieniu palnika. Jeżeli roztwór jest zbyt rozcieńczony odparować 5 ml roztworu do objętości 1 ml przed przeprowadzeniem testu.
(Uwaga: ślady sodu jako zanieczyszczenia można znaleźć praktycznie we wszystkich substancjach, szczególnie w roztworach przechowywanych w szklanych naczyniach. O obecności sodu świadczy dopiero bardzo intensywnie żółty płomień. Dla porównania należy

potrzeć palcami drucik platynowy. Płomień w przypadku sodu musi mieć barwę bardziej intensywną niż ta, którą dają ślady na palcach).

Pytania

1. Uzupełnij i zbilansuj następujące równania analityczne

   Bar

   $Ba^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_4OH \longrightarrow$

   $Ba_3(PO_4)_2 + HNO_3 \longrightarrow$

   $Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \longrightarrow$

   $BaCrO_4 + H^+ \longrightarrow$

   $H^+ + CH_3COO^- \longrightarrow$

   $Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow$

   $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow$

   Stront

   $Sr^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_4OH \longrightarrow$

   $Sr_3(PO_4)_2 + HNO_3 \longrightarrow$

   $Sr^{2+} + CrO_4^{2-} \longrightarrow$

   $Sr^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow$

   Wapń

   $Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \longrightarrow$

   $Ca^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_4OH \longrightarrow$

   $Ca^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow$

2. Wyjaśnij, na czym polegają trudności w całkowitym oddzieleniu IV grupy od innych grup.
3. Podaj charakterystyczne zabarwienie płomienia dla każdego z jonów IV grupy.
4. Podaj warunki wytrącania IV grupy. Wyjaśnij rolę każdego z reagentów.
5. Jaka jest przybliżona wrtość pH, przy którym należy wytrącać chromian(VI) baru, aby oddzielić go całkowicie od strontu? Wyjaśnij jak można uzyskać taką wartość pH.
6. Porównaj rozpuszczalność siarczanów(VI) baru, strontu i wapnia oraz rozpuszczalności analogicznych wodorotlenków.
7. Porównaj rozpuszczalności szczawianów baru, strontu i wapnia oraz ich chromianów.

Tabela 21

Porównanie reakcji kationów IV grupy

Odczynnik	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
H_2SO_4 (rozc.) lub $(NH_4)_2SO_4$	nie ma reakcji	$SrSO_4$ biały	$BaSO_4$ biały
$(NH_4)_2CO_3$	$CaCO_3$ biały	$SrCO_3$ biały	$BaCO_3$ biały
K_2CrO_4	nie ma reakcji	$SrCrO_4$ żółty (jeżeli roztwór nie jest zbyt rozcieńczony)	$BaCrO_4$ żółty
$(NH_4)_2C_2O_4$	CaC_2O_4 biały	SrC_2O_4 biały	BaC_2O_4 biały
Na_2HPO_4	$CaHPO_4$ biały	$SrHPO_4$ biały	$BaHPO_4$ biały
$NH_3 \cdot H_2O$	nie ma reakcji	nie ma reakcji	nie ma reakcji
NaOH	nie ma reakcji	nie ma reakcji	nie ma reakcji

23. ANALIZA KATIONÓW V GRUPY

23.1. Pierwiastki i jony V grupy

W skład V grupy wchodzą te kationy, które pozostają po usunięciu grup I-IV. V grupę często określa się jako „grupę rozpuszczalną". Grupa ta nie posiada odczynnika grupowego. Jony należące do V grupy to jon sodu, potasu, amonu i magnezu. Sód i potas to miękkie, srebrzysto-białe metale. Są bardzo aktywne chemicznie i szybko utleniają się w wilgotnym powietrzu. Reagują energicznie z wodą i z kwasami wydzielając wodór. Znane są jako metale alkaliczne, ponieważ ich wodorotlenki są silnymi zasadami. Wszystkie ich sole (powszechnie spotykane) są rozpuszczalne w wodzie.

Tabela 22

Pierwiastki i jony* V grupy

Pierwiastek	Jony w roztworze kwaśnym	Jony w roztworze amoniakalnym	Jony w roztworze silnie zasadowym
Na	Na^+	Na^+	Na^+
K	K^+	K^+	K^+
NH_4^+	NH_4^+	NH_3^o	–
Mg	Mg^{2+}	Mg^{2+}	–

*Wszystkie jony V grupy są bezbarwne

Jon amonu, NH_4^+, przypomina jon potasu w wielu swoich reakcjach. W przeciwieństwie jednak do metali alkalicznych tworzy wodorotlenek, który jest tylko słabą zasadą. Mocne zasady wypierają z soli amonu, podczas ogrzewania, gazowy amoniak. I tym sole amonu różnią się od soli sodu i potasu. Ta własność ma istotne zastosowanie analityczne, ponieważ umożliwia oddzielenie jonu amonu od pozostałych jonów V grupy.

Jony sodu, potasu i amonu są bezbarwne, lecz sole sodu i potasu barwią płomień w sposób charakterystyczny (porów. tabela 20).

Magnez, podobnie jak wytrącone w IV grupie kationów bar, stront i wapń, znajduje się w II grupie układu okresowego. Jednak metaliczny magnez jest metalem najmniej w tej grupie aktywnym. Magnez jest silnym reduktorem. Roztwarza się w kwasach i w stężonych roztworach soli amonu wydzielając wodór. Jon magnezu, Mg^{2+}, podobnie jak pozostałe jony V grupy, jest bezbarwny. Do trudno rozpuszczalnych związków magnezu zaliczamy wodorotlenek i węglan magnezu oraz fosforan(V) i arsenian(V) magnezu i amonu ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$). Natomiast chlorek, bromek, jodek, azotan i octan magnezu łatwo rozpuszczają się w wodzie.

23.2. Reakcje jonu Mg^{2+}

1. Wodorotlenek sodu i potasu wytrącają z roztworów zawierających jony Mg^{2+}, biały galaretowaty osad wodorotlenku magnezu, nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika

$$Mg^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow Mg(OH)_2$$

Wodorotlenek magnezu rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach i w roztworach soli amonu

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4^+ \longrightarrow Mg^{2+} + 2(NH_3 \cdot H_2O)$$

2. Amoniak wytrąca z obojętnych roztworów nie zawierających jonów NH_4^+ biały, galaretowaty osad $Mg(OH)_2$. Obecność jonów NH_4^+

do tego stopnia cofa dysocjację NH_4OH, że iloczyn rozpuszczalności $Mg(OH)_2$ nie może być osiągnięty i osad wodorotlenku magnezu nie powstaje.

3. Węglan amonu $(NH_4)_2CO_3$, w pierwszej chwili nie wytrąca osadu z rozcieńczonych roztworów zawierających jony Mg^{2+}. Osad może powstać po pewnym czasie lub po podgrzaniu. W obecności nadmiaru jonów NH_4^+ (np. dodatek NH_4Cl) osad w ogóle nie powstaje i dlatego magnez nie wytrąca się w IV grupie.

4. Wodorofosforan(V) sodu, Na_2HPO_4 wytrąca z obojętnych roztworów zawierających jony Mg^{2+} biały, kłaczkowaty osad $MgHPO_4$

$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow MgHPO_4$$

Jeżeli reakcję tą prowadzimy w obecności amoniaku i soli amonu wówczas wytrąca się biały, krystaliczny osad fosforanu amonu i magnezu, $MgNH_4PO_4$

$$Mg^{2+} + NH_4^+ + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons \downarrow MgNH_4PO_4 + H^+$$

Osad $MgNH_4PO_4$ jest rozpuszczalny w kwasach, dlatego w celu związania powstających w tej reakcji jonów H^+ konieczny jest dodatek amoniaku

$$H^+ + NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$$

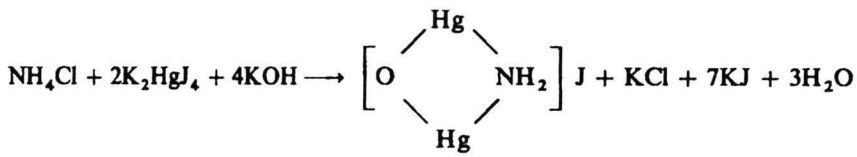
Obecność jonów amonu, NH_4^+, jest konieczna, gdyż zapobiega wytrąceniu się galaretowatego osadu $Mg(OH)_2$, który mógłby powstać przy alkalizowaniu amoniakiem

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4^+ \longrightarrow Mg^{2+} + 2(NH_3 \cdot H_2O)$$

23.3. Reakcje jonu NH_4^+

1. Wodorotlenek sodu i potasu dodane do soli amonu powodują po ogrzaniu roztworu wydzielanie się gazowego amoniaku, który można rozpoznać po zapachu.

2. Odczynnik Nesslera, K_2HgJ_4 (porów. pkt. 10.3) wytrąca z zasadowych roztworów soli amonu czerwonobrunatny osad.



Podczas wykonywnia reakcji należy użyć stężonego roztworu wodorotlenku potasu, a odczynnik Nesslera dodać w pewnym nadmiarze w stosunku do ilości soli amonu, ponieważ powstający osad jest rozpuszczalny w solach amonu.

3. Azotynokobaltan sodu, $Na_3[Co(NO_2)_6]$ wytrąca z roztworów zawierających jony amonu żółty osad. Identyczna reakcja zachodzi wówczas, gdy w roztworze obecne są jony potasu

$$Na_3Co(NO_2)_6 + 2NH_4^+ \longrightarrow \downarrow(NH_4)_2NaCo(NO_2)_6$$

23.4. Reakcje jonu K^+

1. Kwas winowy, $H_2C_4H_4O_6$ wytrąca z obojętnych lub słabo kwaśnych roztworów zawierających jony K^+, biały, krystaliczny osad

$$K^+ + HC_4H_4O_6^- \longrightarrow \downarrow KHC_4H_4O_6$$

W wyniku reakcji następuje zwiększenie stężenia jonów H^+ w roztworze, co może spowodować rozpuszczanie się osadu. Aby temu zapobiec, należy dodać pewną ilość octanu sodu.

Powstały osad wodorowinianu sodu rozpuszcza się w zasadach, kwasach mineralnych i w gorącej wodzie.

Podczas wykonywania tej reakcji nie mogą być obecne sole amonu, ponieważ jony NH_4^+ powodują wytrącenie białego osadu $NH_4HC_4O_6$. Reakcja ta nie jest zbyt czuła z uwagi na łatwe tworzenie się roztworów przesyconych.

2. Azotynokobaltan sodu, $Na_3Co(NO_2)_6$ wytrąca z roztworów zawierających jony K^+, zakwaszonych kwasem octowym, żółty osad $K_2NaCo(NO_2)_6$. Obecność zasad przeszkadza w reakcji, gdyż rozkładają one odczynnik z wydzieleniem ciemnobrunatnego osadu wodorotlenku kobaltu, $Co(OH)_3$. Sole amonu należy uprzednio usunąć, gdyż jon NH_4^+ daje reakcję podobną.

3. Kwas chlorowy(VII), $HClO_4$ wytrąca z roztworów zawierających jony K^+ biały, krystaliczny osad

$$K^+ + ClO_4^- \longrightarrow \downarrow KClO_4$$

Czułość tej reakcji nie jest jednak zbyt duża. Jon NH_4^+ daje podobną reakcję.

4. Kwas chloroplatynowy, H_2PtCl_6 wytrąca z roztworów zawierających jony K^+, żółty osad

$$2K^+ + PtCl_6^{2-} \longrightarrow \downarrow K_2PtCl_6$$

Sole amonu dają podobną reakcję.

23.5. Reakcje jonu Na^+

1. Lotne sole sodu barwią płomień na kolor intensywnie żółty. Reakcja jest bardzo czuła, wykrywająca nawet ślady sodu jako zanieczyszczenia wszystkich substancji.

2. Mieszanina octanu uranylu $UO_2(C_2H_3O_2)_2$ i octanu cynku (lub magnezu) wytrąca z obojętnych lub zakwaszonych kwasem octowym roztworów zawierających jony Na^+ żółty, krystaliczny osad. Reakcję tą omówiono w pkt. 24.1.

24. ANALIZA V GRUPY

24.1. Test na obecność jonu sodu

Wstępny test płomieniowy należy wykonać z porcją oryginalnego roztworu badanego. Nie nadaje się do tego celu przesącz otrzymany po oddzieleniu grup I-IV, ponieważ w trakcie uprzedniej analizy jony sodu mogły zostać wprowadzone do roztworu, np. podczas jego alkalizowania. Na obecność sodu wskazuje intensywne, żółte zabarwienie płomienia. Test ten jest bardzo czuły i wykazuje obecność nawet śladowych ilości sodu, które mogą występować wszędzie. Dlatego też wynik tej próby jest wiarygodny jedynie w przypadku bardzo intensywnego żółtego zabarwienia płomienia i powinien być potwierdzony testem z użyciem octanów uranylu i cynku. Przed wykonaniem tej próby należy usunąć kationy grup I-III.

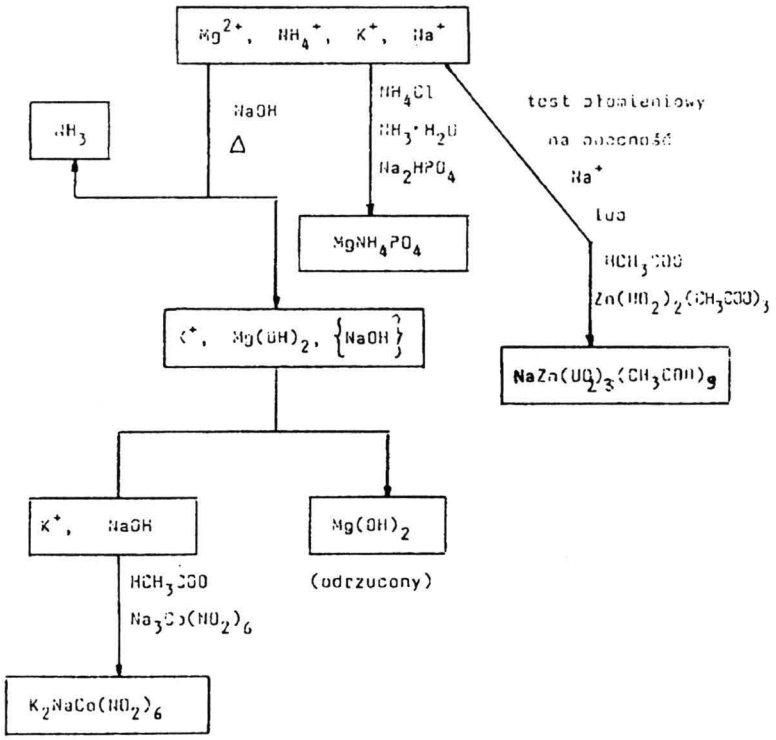
Odczynnikiem wytrącającym sód jest mieszanina octanów uranylu $UO_2(CH_3COO)_2$ i cynku rozpuszczonych w rozcieńczonym kwasie octowym. W rekacji tej mieszaniny z jonami sodu powstaje nierozpuszczalna sól potrójna, octan sodu, cynku i uranylu, $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$. Związek ten tworzy się wolno, jako jasnożółty, krystaliczny osad. Jeżeli roztwór będzie zbyt rozcieńczony lub zbyt kwaśny osad nie powstanie. W roztworze nie mogą być obecne fosforany, arseniany i szczawiany, ponieważ tworzą z tym odczynnikiem nierozpuszczalne osady.

24.2. Test na obecność jonu amonu

Test ten również przeprowadza się z porcją oryginalnego roztworu badanego, ponieważ związki amonu są wprowadzane podczas uprzed-

niej analizy. Z tych względów roztwór pozostały po oddzieleniu IV grupy nie może być użyty do tego celu.

Test jest prosty. Należy dodać do roztworu badanego wodorotlenku sodu w ilości potrzebnej do otrzymania roztworu silnie zasadowego. Roztwór ogrzewa się i wówczas amoniak ulatnia się.



Rys. 17. Schemat analizy V grupy

Obecność gazowego amoniaku można stwierdzić na podstawie jego zapachu lub zmiany barwy papierka lakmusowego z czerwonej na niebieską. Należy przy tym zwracać uwagę, aby podczas zbyt intensywnego ogrzewania roztworu jego krople nie dotykały papierka wskaźnikowego, ponieważ roztwór jest zasadowy i też mógłby wywołać charakterystyczną zmianę barwy, fałszując wynik testu. Jedynym jonem

przeszkadzającym jest jon manganianowy(VII), MnO_4^-, który może utleniać jon amonu do wolnego azotu. W przypadku stwierdzenia obecności jonu amonu należy go usunąć z roztworu, ponieważ przeszkadzałby w przeprowadzeniu testu na obecność jonu potasu. W tym celu należy gotować roztwór z NaOH aż do całkowitego usunięcia amoniaku. Jeżeli wytrąci się przy tym osad może to wskazywać na obecność jonu magnezu. Osad należy wówczas oddzielić a roztwór użyć do przeprowadzenia testu na obecność jonu potasu.

24.3. Test na obecność jonu potasu

Jon potasu tworzy z azotynokobaltem sodu, $Na_3Co(NO_2)_6$ żółtą, trudnorozpuszczalną sól

$$Na_3Co(NO_2)_6 + 2K^+ \longrightarrow \downarrow K_2NaCo(NO_2)_6 + 2Na^+$$

W przypadku dużego stężenia jonu potasu, wytrąca się sól $K_3Co(NO_2)_6$. Roztwór azotynokobaltanu sodu po dwóch, trzech tygodniach utlenia się w kontakcie z powietrzem i wówczas może nie tworzyć osadu z jonami potasu. Z tych względów odczynnik ten należy wstępnie sprawdzić używając znany roztwór soli potasu. Wytrącanie osadu należy wykonać w roztworze kwasu octowego, ponieważ silne kwasy mogą rozkładać ten odczynnik

$$2NO_2^- + 2H^+ \longrightarrow NO\uparrow + NO_2\uparrow + H_2O$$

Czynniki utleniające również przeszkadzają w tej reakcji, gdyż mogą utleniać jony NO_2^- do jonów NO_3^-. Jon amonu tworzy także żółty osad z tym odczynnikiem i dlatego należało go usunąć uprzednio z roztworu.

Można wykonać również test płomieniowy, ponieważ sole potasu barwią płomień na jasnofioletowo.

24.4. Test na obecność jonu magnezu

Test przeprowadzamy z próbką roztworu otrzymanego po oddzieleniu grup I-IV. Do roztworu należy dodać amoniaku aż do uzyskania odczynu zasadowego oraz chlorku amonu i wodorofosforanu (V) sodu. W przypadku obecności jonów magnezu wytrąca się biały osad fosforanu amonu i magnezu. Obecność magnezu można potwierdzić rozpuszczając ten osad w kwasie solnym, dodając „magnezonu" i alkalizując roztwór wodorotlenkiem sodu. Błękitny osad wskazuje na obecność magnezu. Magnezon jest barwnikiem organicznym, który w roztworze kwaśnym przyjmuje barwę żółtą, a w roztworach zasadowych różowo-purpurową. Ta zmiana koloru występuje podczas wykonywania testu.

$$MgNH_4PO_4 + 2H^+ \longrightarrow Mg^{2+} + NH_4^+ + H_2PO_4^-$$

$$Mg^{2+} + 2OH^- + \text{magnezon} \longrightarrow \downarrow Mg(OH)_2 \cdot \text{magnezon}$$

25. SPOSÓB ANALIZY V GRUPY

A. Test na obecność jonu amonu

(1) Umieścić 2 ml oryginalnego roztworu badanego w małej zlewce. Dodawać ostrożnie 6M NaOH aż roztwór stanie się zasadowy, zwracając uwagę, aby NaOH nie zwilżył brzegów zlewki.
(2) Zlewkę przykryć szkiełkiem zegarkowym umieszczając na jego spodzie wilgotny, czerwony papierek lakmusowy. Ogrzewać ostrożnie zawartość zlewki, nie dopuszczając do wrzenia roztworu, następnie odstawić na 3 minuty. Zmiana barwy papierka lakmusowego z czerwonej na niebieską wskazuje na obecność jonu amonu.
(3) W przypadku obecności jonu amonu roztwór przenieść do porcelanowej parowniczki i odparować do sucha. Suchą pozostałość wyprażyć aż do zaniku białych dymów. Osad, po ostudzeniu, rozpuścić w wodzie. Sprawdzić całkowitość usunięcia jonu amonu odczynnikiem Nesslera. W roztworze przeprowadzić test na obecność jonu potasu.

B. Test na obecność jonu potasu

(1) Do 2ml roztworu z pkt. A(3) dodać 6M CH_3COOH aż do otrzymania kwaśnego, a następnie 2 ml $Na_3Co(NO_2)_6$. Zamieszać. Żółty osad $K_2NaCo(NO_2)_6$ potwierdza obecność jonu potasu.
(2) Wykonać test płomieniowy z próbką oryginalnego roztworu badanego, stosując drucik platynowy.

C. Test na obecność jonu magnezu

(1) Do 2 ml roztworu badanego dodać 1 ml NH_4Cl, a następnie amoniak, aż do odczynu zasadowego.
(2) Dodawać po kropli Na_2HPO_4. Zamieszać. Odwirować i oddzielić osad.
(3) Rozpuścić osad dodając 5-6 kropli 6M HCl.
(4) Dodać 2 krople „magnezonu" i 2 ml 6M NaOH. Zamieszać i ogrzewać przez 1 minutę. Jasnobłękitny lak $Mg(OH)_2$ · magnezon potwierdza obecność jonu magnezu.

D. Test na obecność jonu sodu

(1) Wykonać test płomieniowy z próbką oryginalnego roztworu badanego, stosując drucik platynowy.

Tabela 23

Porównanie reakcji kationów V grupy

Odczynnik	NH_4^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}
$HClO_4$	NH_4ClO_4 biały	nie ma reakcji	$KClO_4$ biały	nie ma reakcji
kwas winowy $H_2C_4H_4O_6$	$NH_4HC_4H_4O_6$ biały	nie ma reakcji	ze stęż. rozt. $KHC_4H_4O_6$ biały	nie ma reakcji
$Na_3[Co(NO_2)_6]$	$(NH_4)_3[Co(NO_2)_6]$ żółty	nie ma reakcji	$K_2Na[Co(NO_2)_6]$ żółty	nie ma reakcji
H_2PtCl_6	$(NH_4)_2PtCl_6$ żółty	nie ma reakcji	K_2PtCl_6 żółty	nie ma reakcji
Na_2HPO_4 + + $NH_3 \cdot H_2O$ wobec NH_4Cl	nie ma reakcji	nie ma reakcji	nie ma reakcji	$MgNH_4PO_4$ biały, krystaliczny

Pytania

1. Uzupełnij następujące równania analityczne

$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow$

$NH_4^+ + K_2HgJ_4 \longrightarrow$

$NH_4^+ + Na_3Co(NO_2)_6 \longrightarrow$

$K^+ + Na_3Co(NO_2)_6 \longrightarrow$

$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_4OH \longrightarrow$

$MgNH_4PO_4 + HNO_3 \longrightarrow$

2. Dlaczego sole amonu należy usunąć przed przeprowadzeniem testu na obecność jonu potasu?
   Wyjaśnij w jaki sposób to się robi.
3. Wymień 3 odczynniki wytrącające nierozpuszczalne w wodzie związki potasu. Napisz odpowiednie równania reakcji.
4. Kwaśny roztwór zawierający jon amonu i duże ilości jonu miedzi nie daje pozytywnego wyniku testu na obecność NH_4^+ z użyciem NaOH. Wyjaśnij dlaczego.
5. Podaj nazwę azotynokobaltanu sodu, $Na_3Co(NO_2)_6$ zgodnie z nazewnictwem J.U.P.A.C.
6. W niektórych metodach analitycznych jon Mg^{2+} zaliczany jest do IV grupy analitycznej a nie do V. Dlaczego?
7. Jaki jest przybliżony chemiczny skład szkła? Wyjaśnij, dlaczego śladowe ilości sodu znajdujące się w badanych związkach mogą pochodzić ze szkła.
8. Jaką inną próbę poza lakmusem i testem zapachowym można zastosować do wykrycia par amoniaku?
9. Wyjaśnij jak można usunąć jon amonu z badanej próbki bez stosowania substancji zasadowych.

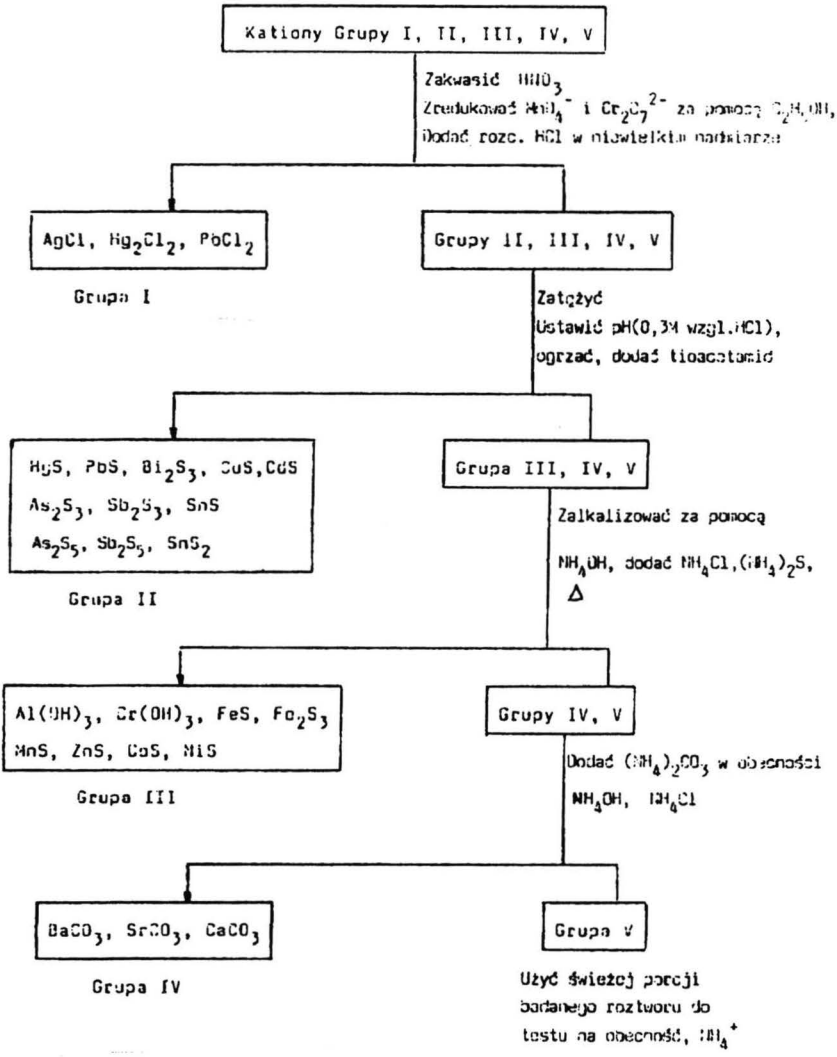
26. OGÓLNA ANALIZA MIESZANINY KATIONÓW GRUP I-V

Z przyczyn oczywistych analizy mieszaniny zawierającej kationy wszystkich pięciu grup jest znacznie bardziej skomplikowana w porównaniu z poszczególnymi analizami grup indywidualnych. Wcześniej przedyskutowano analizę poszczególnych grup kationów. Obecnie omówiony będzie jedynie wpływ jonów na przeprowadzenie ogólnej analizy.

26.1. Obserwacje wstępne

Przed przystąpieniem do ogólnej analizy wiele ważnych informacji można uzykać na podstawie wstępnych obserwacji i testów. Należy zaobserwować kolor, zapach, kwasowość (zasadowość) badanej mieszaniny i wyciągnąć stąd odpowiednie wnioski. Jeżeli, na przykład, roztwór jest bezbarwny można wykluczyć obecność jonów Cu^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, CrO_4^{2-} i MnO_4^-. Jeżeli roztwór jest amoniakalny (zapach) a nie zawiera sodu, pozwala to na wyeliminowanie wszystkich jonów tworzących w reakcji z wodorotlenkiem amonu nierozpuszczalne wodorotlenki. Jeżeli roztwór jest silnie zasadowy można wykluczyć obecność w nim wszystkich pierwiastków nieamfoterycznych, tworzących trudnorozpuszczalne wodorotlenki.

Fakt, że roztwór jest obojętny pozwala na wykluczenie obecności jonów trójwartościowych, które łatwo hydrolizują i wytrącają się (o ile roztwór nie jest kwaśny) w postaci osadów itd.



Rys. 18. Ogólny schemat analizy mieszaniny kationów grup I-V

26.2. Próby wstępne

Test płomieniowy należy przeprowadzać z próbką oryginalnego roztworu badanego. Zabarwienie płomienia pochodzące od sodu jest najbardziej intensywne i może przesłonić inne kolory. W takim przypadku należy stosować filtr ze szkła kobaltowego. Karminowo-czerwone zabarwienie płomienia pochodzące od strontu pojawia się dopiero po „wypaleniu się" innych kolorów. Test płomieniowy nie pozwala jednak na wyciągnięcie zdecydowanych wniosków.

Z próbki oryginalnego roztworu należy przeprowadzić również test na obecność jonów manganianowych(VII) i chromianowych(VI), (porów. pkt. 18.1). Aniony te muszą być zredukowane do kationów przed rozpoczęciem analizy.

W oddzielnych porcjach oryginalnego roztworu należy sprawdzić obecność jonów NH_4^+, Fe^{2+}, Fe^{3+}.

26.3. Zaplanowanie analizy

Ogólna analiza grup I-V, wymaga więcej czasu niż jedną jednostkę laboratoryjną i student może być zmuszony do przerwania pracy i pozostawienia roztworów i osadów do czasu następnych zajęć laboratoryjnych. W tej sytuacji należy próbować tak zorganizować swoją pracę, aby przerwać analizę w odpowiednim momencie. Najlepiej jest to zrobić w momencie, gdy badany roztwór ma odczyn kwaśny, ponieważ kationy są trwałe w roztworze kwaśnym, nie ulegają w nim hydrolizie i nie wytrącają się w postaci osadów.

Jeżeli zajdzie konieczność przerwania analizy w momencie, gdy otrzymano roztwór zasadowy, powinien on być przechowany w naczyniu szczelnie zamkniętym, co zabezpieczy przed kontaktem z powietrzem. Roztwór zasadowy bowiem łatwo absorbuje zanieczyszczenia i ulega utlenieniu na powietrzu.

Niekorzystne jest również pozostawienie osadu niezanalizowanego, ponieważ charakter osadu zmienia się w czasie. Jest to szczególnie istotne w przypadku osadu suchego. Jeżeli zajdzie jednak konieczność pozostawienia osadu powinien być on odwirowany, odsączony i przechowany w naczyniu zamkniętym, tak aby pozostał wilgotny.

Bardzo istotną sprawą jest, aby student przechowywał swoje roztwory i osady oznakowane. Odpowiednie oznaczenia powinny być opisane w dzienniku laboratoryjnym, ze wskazaniem momentu w którym przerwano analizę. Łatwo np. wyobrazić sobie ile czasu i wysiłku będzie zmarnowane, gdy w wyniku złego oznaczenia student podda analizie roztwór zawierający III grupę w sposób przewidziany do analizy II grupy i odwrotnie. Oznaczenie najlepiej wykonać mazakiem przeznaczonym do pisania na szkle.

26.4. Przygotowanie mieszaniny do analizy

Jeżeli próby wstępne wykażą obecność jonów manganianowych(VII) i chromianowych(VI) należy przeprowadzić ich wstępną redukcję. Jon manganianowy(VII) może ulec częściowej redukcji do tlenku manganu(IV) pod wpływem kwasu solnego wprowadzanego celem wytrącenia I grupy i osad ten może strącić się wraz z chlorkiem kationów I grupy. Z kolei jon chromianowy(VI) daje w roztworach słabo kwaśnych osady z jonami I grupy, co przeszkadza w przeprowadzeniu systematycznej analizy tej grupy.

Jony manganianowy(VII) i chromianowy(VI) łatwo ulegają redukcji do jonu manganu (II), Mn^{2+} oraz chromu (III), Cr^{3+} pod wpływem alkoholu etylowego, w środowisku kwaśnym.

$$4MnO_4^- + 5C_2H_5OH + 12H^+ \longrightarrow 4Mn^{2+} + 5CH_3COOH + 11H_2O$$

$$2Cr_2O_7^{2-} + 3C_2H_5OH + 16H^+ \longrightarrow 4Cr^{3+} + 3CH_3COOH + 11H_2O$$

Jeżeli jony manganianowy(VII) i dwuchromianowy(VI) nie są obecne etap redukcji można pominąć a z czynności wstępnych należy jedynie zakwasić analizowany roztwór kwasem azotowym, o ile jest on zasadowy.

26.5. Wytrącenie i analiza osadu I grupy

Wytrącenie I grupy przeprowadza się z roztworu kwaśnego, zawierającego niewielki nadmiar kwasu solnego. Wytrącony osad należy

przemyć niewielką ilością 6M kwasu solnego. Nastąpi wówczas rozpuszczenie hydroksychlorków bizmutu, antymonu i cyny, które mogą współstrącać się z I grupą. Otrzymany przesącz po przemyciu osadu I grupy należy zachować do analizy II grupy. Osad zawierający I grupę należy analizować w sposób wcześniej opisany na obecność jonów srebra, ołowiu i rtęci(I).

26.6. Wytrącenie i analiza osadu II grupy

Przesącz po oddzieleniu I grupy w połączeniu z roztworem HCl, którym przemywano osad I grupy należy wykorzystać do analizy II grupy. Roztwór ten przez pewien czas ogrzewamy do wrzenia. Czynność ta służy następującym celom:

1) zmniejsza objętość roztworu,
2) eliminuje nadmiar jonów chlorkowych

$$2NO_3^- + 6Cl + 8H^+ \longrightarrow 2NO\uparrow + 3Cl_2 + 4H_2O$$

Bardzo istotnym etapem analizy II grupy jest ustawienie właściwej kwasowości roztworu przed wytrąceniem tej grupy. Jeżeli roztwór będzie zbyt kwaśny (bardziej niż 0,3M) ołów, kadm i cyna wytrąca się w II grupie niecałkowicie (lub nie wytrącą się w ogóle). Oznacza to, że jony te wytrącą się wraz z III grupą, co przeszkodzi w przeprowadzeniu analizy tej grupy.

Jeżeli roztwór będzie niedostatecznie kwaśny (mniej niż 0,2M) wraz z II grupą może wytrącić się siarczek cynku. W roztworze zbyt słabo kwaśnym wytrącenie się jonu arsenianowego(V) w postaci siarczku arsenu nie będzie całkowite. Pozostający w roztworze jon arsenianowy(V) może tworzyć z jonami IV grupy nierozpuszczalne arseniany w momencie, gdy alkalizujemy roztwór, przygotowując warunki do wytrącenia III grupy, np.:

$$2H_3AsO_4 + 3Ca^{2+} + 6NH_4OH \longrightarrow \downarrow Ca_3(AsO_4)_2 + 2NH_4^+ + 6H_2O$$

W taki sposób wapń, stront i bar mogą wytrącić się w III grupie. II grupę wytrąca się za pomocą tioacetamidu w sposób opisany poprzednio

(porów. pkt. 12). Roztwór po oddzieleniu osadu II grupy służy do wytrącenia III grupy. Roztwór ten powinien być przechowywany w zamkniętym naczyniu, aby uniemożliwić utlenianie się obecnego w nim nadmiaru tioacetamidu na powietrzu. Podczas przechowywania tego roztworu może powstać niewielki osad, na który składają się śladowe ilości niewytrąconych jonów II grupy, które koagulując stopniowo tworzą osad. Osad ten powinien być odwirowany. Osad siarczków II grupy należy zanalizować bezpośrdenio po jego wytrąceniu. Jeżeli nie można w tym momencie kontynuować analizy, osad siarczków II grupy należy przemyć roztworem azotanu potasu i przechowywać w naczyniu zamkniętym, aby uniemożliwić utlenianie się osadu na powietrzu.

26.7. Wytrącenie i analiza III grupy

Z przesączu pozostałego po wytrąceniu II grupy wytrąca się III grupę. Objętość tego roztworu może być zbyt duża, dlatego powinien on być zatężony do około 3-4 ml. Jeżeli podczas zatężania roztworu wytrąci się osad to może on zawierać śladowe ilości niecałkowicie wytrąconych poprzednio jonów II grupy. Jeżeli są to ilości minimalne należy je odwirować i odrzucić. W przypadku, gdy są to ilości znaczne, osad trzeba zanalizować według toku analizy II grupy.

Po zakończeniu ogrzewania należy dodać do roztworu wodorotlenku amonu i chlorku amonu. Z tak otrzymanego amoniakalnego roztworu wytrącić siarczkiem amonu (lub tioacetamidem) III grupę. Ilości dodawanego wodorotlenku amonu nie są ściśle określone, należy jednak upewnić się przed wytrąceniem III grupy, czy roztwór jest zdecydowanie zasadowy. Ewentualny nadmiar wodorotlenku amonu nie przeszkadza w dalszej analizie. Osad III grupy należy odwirować i analizować zgodnie z opisaną wcześniej metodą.

Przesącz po oddzieleniu osadu III grupy wykorzystuje się do oddzielenia IV grupy. Roztwór ten powinien być przechowywany w naczyniu zamkniętym, co zabezpieczy go przed utleniającym działaniem powietrza, które powoduje, że z rozpuszczonego w roztworze siarczku amonu lub tioacetamidu tworzą się jony siarczkowe. To z kolei

staje się przyczyną wytrącania się jonów baru i strontu jako trudnorozpuszczalnych siarczków, które nie mogą być w prosty sposób poddane analizie na obecność jonów IV grupy.

26.8. Wytrącanie i analiza IV grupy

Przesącz po oddzieleniu osadu III grupy wykorzystuje się do wytrącenia IV grupy. Przed wytrąceniem należy sprawdzić, czy roztwór jest zasadowy. Jeżeli nie, należy dodać wodorotlenku amonu a także chlorku amonu. Dodatek chlorku amonu uniemożliwia wytrącenie się jonu magnezu z V grupy wraz z jonami IV grupy. IV grupę wytrąca się z tego zasadowego roztworu węglanem amonu, niezbyt silnie ogrzewając roztwór. Osad po odwirowaniu poddaje się analizie w posób ustalony dla IV grupy.

26.9. Analiza V grupy

W przesączu pozostałym po oddzieleniu osadu IV grupy można sprawdzić jedynie obecność jonów potasu i magnezu z V grupy, pamiętając że roztwór jest zanieczyszczony związkami amonu wprowadzonymi podczas strącania grupy III i IV. Próby na obecność jonów sodu i amonu należy przeprowadzić w oddzielnych porcjach oryginalnego roztworu badanego. Sposób przeprowadzenia tych testów podano w pkt. 25.

26.10. Określenie składu badanego roztworu

Należy określić, czy badany roztwór był obojętny, kwaśny czy zasadowy.

Po zestawieniu listy jonów obecnych w roztworze, student powinien rozważyć, czy nie zawiera ona oczywistych sprzeczności np.: występowanie obok siebie jonu manganianowego(VI), MnO_4^- i jonu rtęci (I), Hg_2^{2+} (magnanian(VII) utlenia związki rtęci (I)), lub jonu ołowiu, Pb^{2+} i jonów chromianowych, CrO_4^{2-} w klarownym roztworze (jony te tworzą osad) itd.

27. ANALIZA MIESZANINY KATIONÓW I-V GRUPY – SPOSÓB WYKONANIA

A. Przygotowanie do analizy

(1) sprawdzić papierkiem wskaźnikowym czy badany roztwór jest obojętny, kwaśny czy zasadowy. Wlać do probówki 1 ml roztworu
   (a) Jeżeli jest kwaśny lub obojętny dodać 5 kropli 2M HNO_3.
   (b) Jeżeli jest zasadowy dodawać 2M HNO_3 po kropli mieszając do otrzymania roztworu obojętnego, a potem jeszcze dodać 5 kropli nadmiaru. Jeżeli powstanie osad dodawać HNO_3, aż do rozpuszczenia osadu.
   (c) Jeżeli roztwór nie zawiera jonów MnO_4^- i CrO_4^{2-} ($Cr_2O_7^{2-}$) pominąć etap 2 i przejść do etapu 3.

(2) Do powyższego roztworu dodać 10 kropli alkoholu etylowego. Zamieszać i ogrzewać na łaźni wodnej przez 5 minut. Roztwór powinien stać się bezbarwny. Jeżeli pozostanie osad dodawać 5 kropli HNO_3 i 5 kropli alkoholu etylowego i ogrzewać przez 5 minut.

(3) Oziębić roztwór pod bieżącą wodą i użyć do oddzielenia I grupy.

B. Oddzielenie I grupy

Roztwór: kationy I, II, III, IV, V grupy.

(1) Dodać 4 krople 2M HCl do kwaśnego roztworu. Zmieszać. Jeżeli nie powstaje osad I grupa nie jest obecna; kontynuować wówczas analizę oddzielając II grupę.

(2) Jeżeli w etapie 1 otrzymano osad dodawać po kropli 2M HCl aż do całkowitego wytrącenia. Zwrócić uwagę, żeby dodawać nie więcej niż 1 lub 2 krople nadmiaru HCl. Osad odwirować, zdekantowany roztwór przelać do innej probówki i zachować do analizy II grupy.

Osad: $AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$ Analizować osad według procedury właściwej dla I grupy (porów. pkt. 10)	Roztwór: Kontynuować według pkt. C

C. Oddzielenie II grupy

Roztwór: kationy II, III, IV, V grupy.

(1) Roztwór po oddzieleniu I grupy ogrzać do wrzenia i odparować do objętości 1-2 ml, dodać 1 kroplę 2M HCl i 1 ml tioacetamidu i ogrzewać na łaźni wodnej przez 5 minut. Dodać 2 ml wody i 10 kropli tioacetamidu i ponownie ogrzewać na łaźni wodnej przez 5 minut.
(2) Dodać 10 kropli więcej tioacetamidu i ponownie ogrzewać na łaźni przez 5 minut.
(3) Wyjąć probówkę z łaźni wodnej, ostudzić wodą i pozostawić na 10 minut.
(4) Odwirować osad, a roztwór zachować do analizy III grupy.

Osad: HgS, PbS, Bi_2S, CuS, CdS, As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_3, Sb_2S_5, SnS, SnS_2 (1) Analizować osad II grupy rozpoczynając od podziału na Podgrupę A i B (porów. pkt. 12)	Roztwór: Kontynuować według pkt. D

D. Oddzielenie III grupy

Roztwór: kationy III, IV i V grupy.

(1) Roztwór po oddzieleniu II grupy przelać do probówki, ogrzać do wrzenia i kontynuować ogrzewanie aż do chwili gdy objętość roztworu zmniejszy się do 3-4 ml.

(2) Dodać stężonego wodorotlenku amonu aż roztwór stanie się zasadowy, a następnie 1 ml nadmiaru oraz 1 ml chlorku monu. Jeżeli powstanie osad zachować go w roztworze.

(3) Dodać 1 ml tioacetamidu (lub siarczku amonu) i ogrzewać na łaźni wodnej przez 10 minut.

(4) Odwirować osad a zdekantowany roztwór zachować do analizy IV grupy.

<table>
<tr>
<td rowspan="2">Osad: $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, MnS, ZnS, CoS, NiS.
(1) Analizować osad III grupy według pkt. 19.</td>
<td colspan="2">E. Oddzielenie IV grupy
Roztwór: kationy IV i V grupy.
(1) Dodać 2M chlorku amonu i 2M wodorotlenku amonu aż roztwór stanie się zasadowy oraz 2 ml 2M węglanu amonu.
(2) Ogrzewać mieszaninę na łaźni wodnej przez 5 minut.
(3) Po ostudzeniu osad odwirować a zdekantowany roztwór pozostawić do analizy V grupy.</td>
</tr>
<tr>
<td>Osad:
$BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$
Analizować osad IV grupy w sposób opisany w pkt. 22.</td>
<td>Roztwór:
Zawiera jony V grupy oraz wprowadzone w uprzedniej analizie jony V grupy (np. Na^+ lub NH_4^+). Do przeprowadzenia testów na obecność jonów NH_4^+, Na^+ używać roztworu oryginalnego (porów. pkt. 25).</td>
</tr>
</table>

Pytania

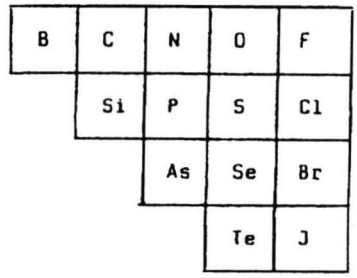
1. Na czym polega błąd i który jon może spowodować następujące trudności w analizie mieszaniny kationów I-V:
   a) podczas wytrącania II grupy tioacetamidem otrzymano jasnożółty, koloidalny osad, nierozpuszczalny w wodorotlenku potasu i w kwasie azotowym;
   b) podczas wytrącania III grupy siarczkiem amonu powstał jaskrawożółty osad;
   c) podczas wykonywania próby na obecność cynku w grupie III otrzymano żółty osad;
   d) w wyniku reakcji prowadzącej do otrzymania wodorotlenku glinu otrzymano biały osad, który jednak w reakcji z aluminonem zmienił barwy na czerwoną.

2. Znajdź błędy w odpowiedzi dotyczącej składu badanej mieszaniny:
   a) Hg_2^{2+}, CrO_4^{2-}
   b) Ba^{2+}, CrO_4^{2-}
   c) Ag^+, Sn^{4+}
   d) Bi^{3+}, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$
   e) Cr^{3+}, MnO_4^-
3. Jaki błąd, o ile istnieje, może być spowodowany zmianą normalnego postępowania analitycznego?
   a) podczas rozdzielania Podgrupy A i B II grupy w miejsce wodorotlenku potasu użyto wodorotlenek amonu;
   b) podczas rozdzielania III grupy użyto wodorotlenku amonu zamiast wodorotlenku sodu;
   c) podczas przygotowania roztworu do wytrącenia II grupy, student dodał wodorotlenku amonu zamiast kwasu solnego;
   d) student zakwasił roztwór zawierający II grupę kwasem siarkowym zamiast solnym;
   e) podczas wytrącania IV grupy z mieszaniny zastosowano jako odczynnik grupowy fosforan amonu zamiast węglanu amonu.
4. Kwaśny roztwór grupy II – A zawierający jony Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+} i Cd^{2+} poddano analizie w taki sposób jak to przewiduje metoda analizy dla II grupy z użyciem wodorotlenku amonu. Prześledź etapy tej analizy.

28. WSTĘP DO ANALIZY ANIONÓW

28.1. Aniony

Aniony proste i złożone wywodzą się od pierwiastków niemetalicznych, przedstawionych na rys. 19.



Rys. 19. Pierwiastki niemetaliczne, z których wywodzą się aniony

Ważniejsze z tych anionów wyszczególnione zostały w tabeli 24. Własności analityczne i sposoby wykrywania najczęściej występujących lub stosowanych zostaną omówione w dalszych częściach tego skryptu.

Tabela 24

Wykaz ważniejszych anionów

Pierwiastek	Aniony
Fluor F	fluorki F^-
Chlor Cl	chlorki Cl^-, chlorany(I) (podchloryny) ClO^-, chlorany(III) (chloryny) ClO_2^-, chlorany(V) (chlorany) ClO_3^-, chlorany(VII) (nadchlorany) ClO_4^-
Brom Br	bromki Br^-, bromiany(V) (bromiany) BrO_3^-
Jod J	jodki J^-, jodany(V) (jodany) JO_3^-, jodany(VII) (nadjodany) JO_4^-
Siarka S	siarczki S^{2-}, siarczany(IV) (siarczyny) SO_3^{2-}, siarczany(VI) (siarczany) SO_4^{2-}, tiosiarczany $S_2O_3^{2-}$, nadtlenodwusiarczany $S_2O_8^{2-}$
Selen Se	selenki Se^{2-}, seleniany(IV) (seleniny) SeO_3^{2-}, seleniany(VI) (seleniany) SeO_4^{2-}
Tellur Te	tellurki Te^{2-}, tellurany(IV) (telluryny) TeO_3^{2-}, tellurany(VI) (tellurany) TeO_4^{2-}
Azot N	azotany(III) (azotyny) NO_2^-, azotany(V) (azotany) NO_3^-
Fosfor P	fosforany(III) (fosforyny) PO_3^{3-}, fosforany(V) (fosforany) PO_4^{3-}
Arsen As	arseniany(III) (arseniny) AsO_3^{3-}, arseniany(V) (arseniany) AsO_4^{3-}
Węglan C	węglany CO_3^{2-}, tiocyjaniany (rodanki) SCN^-, heksacyjanożelaziany(II) (żelazocyjanki) $[Fe(CN)_6]^{4-}$, heksacyjanożelaziany(III) (żelazicyjanki) $[Fe(CN)_6]^{3-}$, octany CH_3COO^-, szczawiany $C_2O_4^{2-}$
Krzem Si	krzemiany SiO_3^{2-}
Bor B	borany BO_3^{3-}

28.2. Klasyfikacja anionów

W analizie jakościowej mieszaniny anionów nie jest konieczne systematyczne rozdzielenie anionów na grupy, jak w przypadku systematycznej analizy mieszaniny kationów. W większości przypadków, podczas wykrywania anionów, obecność pozostałych nie przeszkadza w analizie. Dlatego podział na grupy i odczynniki grupowe stosuje się raczej w celu stwierdzenia obecności danej grupy. Nieobecność anionów jednej z grup w badanym roztworze znacznie upraszcza analizę.

Proponowane są, przez różnych autorów, odmienne podziały na grupy. Opierają się one na różnicach w rozpuszczalności soli srebra,

baru, ołowiu, strontu i cynku. R. Bunsen wyróżnił siedem grup anionów, a odczynnikami grupowymi są azotan srebra i chlorek baru. T. Miłobędzki podzielił aniony na cztery grupy analityczne, wykorzystując różnice w rozpuszczalności soli srebra, strontu i cynku. Według M. Struszyńskiego aniony dzieli się na pięć grup na podstawie różnic w rozpuszczalności soli srebra, baru i ołowiu.

W tym tekście wykorzystano podział podany przez W. Aleksiejewa, który podzielił aniony tylko na trzy grupy, opierając się na różnicach w rozpuszczalności soli baru i srebra odpowiednich anionów. Został on podany w tabeli 25.

Tabela 25

Podział anionów według W. Aleksiejewa

Nr grupy	Charakterystyka grupy	Aniony należące do grupy	Odczynnik grupowy
I	Sole baru trudnorozpuszczalne w wodzie	SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, SiO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, BO_2^- lub $B_4O_7^{2-}$, F^-, $C_2O_4^{2-}$	$BaCl_2$ w roztworze obojętnym lub słabo zasadowym
II	Sole srebra trudnorozpuszczalne w wodzie i kwasie azotowym*	Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, S^{2-}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$	Azotan srebra w obecności rozcieńczonego kwasu azotowego
III	Sole baru i srebra rozpuszczalne w wodzie	NO_3^-, NO_2^-, ClO_3^-, CH_3COO^-	Nie ma odczynnika grupowego

*Siarczek srebra rozpuszcza się w kwasie azotowym na gorąco.

28.3. Wpływ kationów na wykonanie analizy anionów

W roztworze przewidzianym do analizy na aniony nie mogą się znajdować kationy grup I-IV, jak również jony Mg^{2+}. Liczne z tych

kationów są barwne, posiadają własności utleniające, redukujące lub tworzą osady z wieloma anionami. Np. w próbie na jon siarczanowy jako odczynnika strącającego dodajemy chlorku baru, w wyniku czego strąca się biały osad $BaSO_4$. Załóżmy jednak, że badany roztwór zawiera jony srebra. Pod wpływem chlorku baru w roztworze wytrąca się wówczas biały osad AgCl, co zakłóca próbę na siarczany. Dlatego należy usunąć z roztworu kationy grup I-IV i magnez przed przystąpieniem do analizy anionów. W tym celu gotujemy badany roztwór z roztworem węglanu sodu. Aniony wchodzące w skład badanej próbki pozostają wtedy w roztworze albo przechodzą do roztworu, jeżeli próbka znajdowała się w stanie stałym, w postaci soli sodowych. Natomiast kationy metali ciężkich przechodzą do osadu (albo pozostają w osadzie) w postaci obojętnych lub tzw. zasadowych węglanów albo (niektóre z nich) wodorotlenków, np.:

$$BaSO_3 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons \downarrow BaCO_3 + Na_2SO_3$$

$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons \downarrow (CuOH)_2CO_3 + 2Na_2SO_4 + CO_2\uparrow$$

$$2AlCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow \downarrow Al(OH)_3 + 6NaCl + 3CO_2\uparrow$$

Otrzymany w ten sposób roztwór zwany wyciągiem sodowym służy do wykrywania anionów.

Należy jednak pamiętać, że są substancje z trudem rozkładające się podczas gotowania z węglanem sodu. Należą do nich np. niektóre fosforany, fluorki i siarczki a ponadto chlorowcowe sole srebra. Dlatego też, jeżeli anionów tych nie wykryjemy w wyciągu sodowym, szukamy ich w wytrąconym osadzie węglanów lub w pewnych wypadkach w poszczególnych porcjach badanej substancji stałej.

Jeżeli badana substancja zawiera wyłącznie kationy K^+, Na^+ albo NH_4^+ wówczas robienie wyciągu sodowego jest zbędne. W przypadku obecności kationów grup I-IV oraz Mg^{2+} przed przystąpieniem do otrzymania wyciągu sodowego należy wykryć jony CO_3^{2-} za pomocą prób wstępnych z oddzielnej porcji badanego roztworu.

28.4. Otrzymywanie wyciągu sodowego

a) Jeżeli do badania bierzemy ciało stałe, to około 0,5 g dobrze sproszkowanej substancji mieszamy w małej zlewce lub tyglu z 2-3 g

czystego, bezwodnego Na_2CO_3, dodajemy 15-20 cm^3 wody destylowanej i ogrzewamy do wrzenia, mieszając szklaną bagietką. Ciecz gotujemy około 5 min. tak, aby nie wrzała zbyt gwałtownie, dodając wody w miarę odparowywania. Odsączamy wytrącony osad i zachowujemy do badania na niektóre aniony, które nie przeszły do roztworu.

b) Jeżeli do badania bierzemy roztwór (albo roztwór z osadem) wówczas 15-20 cm^3 roztworu zobojętniamy roztworem Na_2CO_3, dodajemy jeszcze 2-3 g bezwodnego Na_2CO_3 i postępujemy dalej jak w poprzednim przypadku w pkt. a.

Zanim przystąpimy do wykrywania anionów w wyciągu sodowym, należy je zobojętnić kwasem octowym w celu usunięcia wprowadzonego nadmiau Na_2CO_3. Ponieważ musimy wykrywać w roztworze również i jon CH_3COO^-, część wyciągu zobojętniamy kwasem azotowym lub siarkowym. Roztwór zobojętniamy bardzo ostrożnie, dobrze mieszając ciecz po dodaniu każdej porcji kwasu, aby nie wprowadzić go w nadmiarze, gdyż wówczas niektóre aniony (np. S^{-2}, SO_3^{2-}, NO_2^-, $S_2O_3^{2-}$) mogą rozłożyć się albo ulotnić z roztworu. Ponadto należy pamiętać, że niektóre kationy mogą podczas gotowania z Na_2CO_3 wytrącić się niecałkowicie. Tak np. kationy tworzące wodorotlenki amfoteryczne mogą częściowo przejść do wyciągu sodowego w postaci odpowiednich anionów (np. AlO_2^-). Jeżeli roztwór dokładnie zobojętnimy, wówczas związki te rozkładają się i kationy wchodzące w ich skład przechodzą do osadu np:

$$NaAlO_2 + CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons \downarrow Al(OH)_3 + CH_3COONa$$

Jeżeli roztwór zobojętnimy niedokładnie, to wytrącające się osady ponownie rozpuszczą się w kwasie częściowo lub całkowicie i tym samym nie osiągniemy zamierzonego celu.

Niektóre aniony, a mianowicie PO_4^{3-}, F^-, S^{2-}, Br^-, I^-, mogą pod wpływem Na_2CO_3 nie przejść do roztworu, ale pozostać w osadzie; dlatego też, jeżeli tych anionów nie wykryjemy w wyciągu sodowym, musimy badać osad. Postępujemy wówczas w sposób następujący:

a) Część osadu rozpuszczamy na gorąco w HNO_3. Jeżeli pozostaje nierozpuszczony osad — odsączamy go, przemywamy i badamy na obecność I^- i Br^- stosując reakcję z wodą chlorową (po ogrzewaniu

z Zn i H_2SO_4 i oddzieleniu wytrąconego osadu Ag). Przesącz badamy na obecność PO_4^{3-}, jeżeli nie wykryliśmy ich wcześniej.

b) Drugą porcję badamy na obecność jonów S^{2-}, dodając rozcieńczonego H_2SO_4 i metalicznego Zn (siarczki, które nie rozkładają się pod wpływem kwasów można rozłożyć mieszając je z pyłem cynkowym). Razem z H_2 będzie wydzielał się H_2S. Jeżeli bibuła nasycona roztworem $Pb(CH_3COO)_2$ czernieje świadczy to o obecności S^{2-}.

c) Część osadu suszymy i badamy na obecność jonu F^- za pomocą reakcji powastawania SiF_4.

29. METODY ANALIZY ANIONÓW

Pierwszy etap w analizie mieszaniny anionów sprowadza się do obserwacji wstępnych, polegających na określeniu barwy, zapachu i kwasowości. Następnie wykonuje się analizę właściwą, zaczynającą się od obserwacji ogólnych, tj. badania na grupę anionów, sprawdzania własności utleniających i redukujących, badania obecności anionów lotnych. Te obserwacje ujawniają obecność lub brak pewnych rodzajów lub grup anionów. W kolejnym etapie przechodzimy do reakcji charakterystycznych na poszczególne aniony, których wynik daje odpowiedź, czy konkretny jon jest obecny w roztworze, czy też nie.

29.1. Obserwacje wstępne

Pierwszą wskazówką przy badaniu nieznanego roztworu jest jego barwa. Znaczna część anionów daje roztwory bezbarwne, ale np. CrO_4^{2-} daje barwę żółtą, $Cr_2O_7^{2-}$ – pomarańczową, MnO_4^- – głęboką czerwień, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ – zabarwienie żółto-zielonkawe, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ – żółte.

Następnie powinien zostać skontrolowany odczyn badanego roztworu (najlepiej papierkiem uniwersalnym). Wszystkie wymienione aniony są stabilne w roztworze zasadowym lub obojętnym. Pewne aniony nie mogą jednak istnieć w środowisku kwaśnym. Należą do nich S^{2-} przechodzące w H_2S, CO_3^{2-} rozkładające się do CO_2, SO_3^{2-} lub $S_2O_3^{2-}$ przechodzące w lotny SO_2.

29.2. Obserwacje ogólne

Obserwacje ogólne pozwalają na stwierdzenie obecności lub wykluczenie pewnych grup anionów, posiadających podobne własności.

Nie pozwalają one natomiast na identyfikację poszczególnych anionów; do tego celu należy wykorzystać reakcje charakterystyczne dla pojedyńczych jonów. Obserwacje ogólne są użyteczne jako eliminujące, ponieważ ich negatywny wynik wyklucza od razu pewne grupy jonów z badanego roztworu.

W analizie anionów wykorzystuje się następujące obserwacje ogólne:

a) próby z odczynnikami grupowymi,
b) próby na obecność jonów redukujących,
c) próby na obecność jonów utleniających,
d) próby na jony lotne..

Szczegółowo obserwacje te są omówione w kolejnych podrozdziałach.

29.3. Reakcje z odczynnikami grupowymi

Grupa I zawiera aniony tworzące sole Ba^{2+} nierozpuszczalne w roztworach obojętnych lub słabo zasadowych. Roztwór badany powinien być klarowny i obojętny. Jeżeli jest on kwaśny, powinien być najpierw zobojętniony przez dodanie NH_4OH. Z kationów może zawierać tylko jony potasowców i amonu. Jeżeli po dodaniu do takiego roztworu $BaCl_2$ tworzy się osad, to świadczy on o obecności anionów I grupy. Zestawienie reakcji zachodzących między kationem Ba^{2+} a anionami grupy I zostało podane w tabeli 26.

Tabela 26

Reakcje anionów grupy I z odczynnikiem grupowym $BaCl_2$

Anion	Przebieg reakcji
SO_4^{2-}	Biały, krystaliczny osad siarczanu(VI) baru $SO_4^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow \downarrow BaSO_4$
SO_3^{2-}	Biały osad siarczanu(IV) baru $SO_3^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow \downarrow BaSO_3$ $BaSO_3 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + H_2O + SO_2\uparrow$
$S_2O_3^{2-}$	Biały osad tiosiarczanu baru $S_2O_3^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow \downarrow BaS_2O_3$ $BaS_2O_3 + 2HCl \longrightarrow BaCl_2 + H_2O + \downarrow S + SO_2\uparrow$

Tabela 26(c.d)

Anion	Przebieg reakcji
CO_3^{2-}	Biały, krystaliczny osad węglanu baru $CO_3^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow \downarrow BaCO_3$ $BaCO_3 + 2HCl \longrightarrow BaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$
PO_4^{3-}	Biały osad fosforanu baru $2PO_4^{3-} + 3Ba^{2+} \longrightarrow \downarrow Ba_3(PO_4)_2$
AsO_4^{3-}	Biały osad arsenianu(V) baru $2AsO_4^{3-} + 3Ba^{2+} \longrightarrow \downarrow Ba_3(AsO_4)_2$
AsO_2^-	Biały osad arsenianu(III) baru $2AsO_2^- + Ba^{2+} \longrightarrow \downarrow Ba(AsO_2)_2$
SiO_3^{2-}	Biały osad krzemianu baru $SiO_3^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow \downarrow BaSiO_3$
CrO_4^{2-}	Żółty, krystaliczny osad chromianu baru $CrO_4^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow \downarrow BaCrO_4$
$B_4O_7^{2-}$	Biały osad metaboranu baru $B_4O_7^{2-} + 3H_2O \rightleftharpoons 2BO_2^- + 2H_3BO_3$ $2BO_2^- + Ba^{2+} \rightleftharpoons Ba(BO_2)_2$
	$B_4O_7^{2-} + 3H_2O + Ba^{2+} \rightleftharpoons \downarrow Ba(BO_2)_2 + 2H_3BO_3$
F^-	Biały, krystaliczny osad fluorku baru $2F^- + Ba^{2+} \longrightarrow \downarrow BaF_2$
$C_2O_4^{2-}$	Biały osad szczawianu baru $C_2O_4^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow \downarrow BaC_2O_4$

$BaSO_4$ jako jedyna sól barowa w tej grupie nie rozpuszcza się w kwasach.

W przypadku strącania BaS_2O_3 należy używać odczynnika strącającego w nadmiarze. Ponieważ sól ta ma skłonność do tworzenia osadów przesyconych, podczas wytrącania należy pocierać ścianki probówki szklaną bagietką.

Biały osad metaboranu $Ba(BO_2)_2$ wytrąca się z niezbyt rozcieńczonych roztworów $Na_2B_4O_7$.

W przypadku strącania osadu BaF_2 należy pamiętać, że rozpuszcza się on w solach amonowych.

Grupa II zawiera aniony tworzące sole srebra nierozpuszczalne w środowisku rozcieńczonego kwasu azotowego(V) na zimno. Próbę wykonuje się dodając roztworu $AgNO_3$ do porcji badanego roztworu, a następnie zakwasza się mieszaninę rozcieńczonym kwasem azoto-

wym(V). Kwas musi być dodany po zmieszaniu $AgNO_3$ z badanym roztworem. Jeżeli dodamy go wcześniej, niż odczynnika strącającego, wówczas jon S^{2-} może zostać utleniony lub przejść w H_2S i ulotnić się z roztworu, zanim próba zostanie wykonana. Ag_2S jest, jako jedyna sól srebrowa tej grupy, rozpuszczalny w kwasie azotowym na gorąco. Zestawienie reakcji zachodzących między kationem Ag^+ a anionami grupy II zostało podane w tabeli 27. Szczegółowe informacje o przebiegu tych reakcji i własnościach powstających związków zostały podane w rozdziale omawiającym reakcje charakterystyczne anionów grupy II.

Tabela 27

Reakcje anionów grupy II z odczynnikiem grupowym $AgNO_3$

Anion	Przebieg reakcji
Cl^-	Biały, serowaty osad chlorku srebra; fioletowieje na świetle $Cl^- + Ag^+ \longrightarrow \downarrow AgCl$
Br^-	Żółtawy osad bromku srebra; zielenieje na świetle $Br^- + Ag^+ \longrightarrow \downarrow AgBr$
J^-	Żółty, serowaty osad jodku srebra
SCN^-	Biały osad tiocyjanianu srebra (rodanku srebra) $SCN^- + Ag^+ \longrightarrow \downarrow AgSCN$
S^{2-}	Czarny osad siarczku srebra $S^{2-} + 2Ag^+ \longrightarrow \downarrow Ag_2S$
$Fe(CN)_6^{4-}$	Biały osad heksacyjanożelazianu(II) srebra (cyjanożelazianu srebra) $Fe(CN)_6^{4-} + 4Ag^+ \longrightarrow \downarrow Ag_4[Fe(CN)_6]$
$Fe(CN)_6^{3-}$	Pomarańczowy osad heksacyjanożelazianu(III) srebra (cyjanożelazian srebra) $Fe(CN)_6^{3-} + 3Ag^+ \longrightarrow \downarrow Ag_3[Fe(CN)_6]$

Grupa III nie posiada odczynnika grupowego. W celu wykrycia anionów należących do tej grupy należy wykonywać reakcje charakterystyczne z oddzielnych porcji badanego roztworu.

29.4. Reakcje na obecność jonów o własnościach redukujących

29.4.1. Reakcje z $KMnO_4$

Próbę na obecność jonów o własnościach redukujących przeprowadza się dodając kroplę (lub dwie) rozcieńczonego roztworu manganianu(VII) (nadmanganianu) potasu do zakwaszonego kwasem siarkowym roztworu badanego. Obecność reduktora powoduje przejście fioletowego jonu MnO_4^- w bezbarwny jon Mn^{2+}. Pozytywny wynik reakcji z manganianem(VII) (nadmanganianem) wskazuje na obecność następujących anionów: SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, Cl^-, Br^-, J^-, S^{2-}, SCN^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, NO_2^-.

Utlenianie siarczanów(IV) (siarczynów) roztworem manganianu(VII) (nadmanganianu) prowadzi do otrzymania siarczanów(VI). Częściowo tworzy się też anion kwasu dwutionowego(V); jego ilość zależy od kwasowości środowiska:

$$5SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

$$10SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 5S_2O_6^{2-} + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

W reakcji z tiosiarczanami powstają w środowisku kwaśnym siarczany(VI), a w środowisku zasadowym jony $S_4O_6^{2-}$ (czterotioniany):

$$5S_2O_3^{2-} + 8MnO_4^- + 14H^+ \longrightarrow 10SO_4^{2-} + 8Mn^{2+} + 7H_2O$$

$$2S_2O_3^{2-} + 2MnO_4^- \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2MnO_4^{2-}$$

Arseniany(III) (arseniny) są utleniane w środowisku kwaśnym do arsenianów(V):

$$5AsO_3^{3-} + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 5AsO_4^{3-} + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

Reakcja redukcji manganianu(VII) (nadmanganianu) za pomocą szczawianów zachodzi w środowisku kwaśnym dopiero na gorąco:

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 10CO_2\uparrow + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Podobnie dopiero po podgrzaniu ujawniają się własności redukujące jonów chlorkowych:

$$10Cl^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 5Cl_2\uparrow + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Jodki i bromki są utleniane odpowiednio do jodu i bromu:

$$10I^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 5I^2\uparrow + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

$$10Br^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 5Br_2\uparrow + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Należy pamiętać, że w obecności J^- roztwór może przyjąć barwę brązową pod wpływem wolnego J_2.

Siarczki redukując manganian(VII) w środowisku lekko kwaśnym utleniają się do siarczanów(VI); częściowo tworzy się też siarka elementarna.

$$5S^{2-} + 8MnO_4^- + 24H^+ \longrightarrow 5SO_4^{2-} + 8Mn^{2+} + 12H_2O$$

$$5S^{-2} + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 5S\downarrow + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Redukcja tiocyjanianów zachodzi w środowisku kwaśnym zgodnie z równaniem:

$$10SCN^- + 14MnO_4^- + 32H^+ \longrightarrow 5(CN)_2\uparrow + 14Mn^{2+} + 10SO_4^{2-} + 16H_2O$$

Heksacyjanożelaziany(II) (żalazocyjanki) utleniane są do heksacyjanożelazianów(III) (żalazicyjanków)

$$5[Fe(CN)_6]^{4-} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 5[Fe(CN)_6]^{3-} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

Utlenianie azotanów(III) (azotynów) zachodzi do azotanów(V)

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

Należy pamiętać, że kwaśny roztwór manganianu (VII) (nadmanganianu) może być odbarwiony także przez niektóre kationy np: Fe(II), Cr(III), Hg(I), Sn(II) i Sb(III).

29.4.2. Reakcje z jodem

Najsilniejsze reduktory z wyżej omówionych mogą również zredukować w środowisku kwaśnym wolny jod do jodków. Odczynnik przygotowuje się poprzez rozpuszczenie około 0,1 g krystalicznego jodu w 3-4 cm^3 10% roztworu KI. Po dodaniu 1% roztworu skrobi powstaje roztwór intensywnie zabarwiony na niebiesko. Dodaje się go po kropli do roztworu badanego, lekko zakwaszonego kwasem siarkowym. Odbarwienie roztworu (w wyniku redukcji jodu do bezbarwnych jonów jodkowych) wskazuje na obecność anionów o silnych własnościach redukujących, a w szczególności: S^{2-}, SO_3^{2-} i $S_2O_3^{2-}$. Reakcje jodu z wymienionymi anionami mają następujący przebieg:

$$S^{2-} + I_2 \longrightarrow \downarrow S + 2I^-$$

$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 2I^- + 2H^+$$

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

Obecność w badanym roztworze anionów o własnościach redukujących najczęściej wyklucza jednoczesną obecność jonów o własnościach utleniających. Należy jednak pamiętać, że np. w środowisku obojętnym mogą istnieć obok siebie aniony NO_2^- (o własnościach utleniających) i jony I^- (o własnościach redukujących). Wystarczy zakwasić taki roztwór, a natychmiast zostanie wydzielony jod i tlenki azotu.

Arseniany(III) (arseniny) mogą redukować jod do jodków tylko w środowisku obojętnym albo bardzo słabo kwaśnym.

$$AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O \longrightarrow AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+$$

Również jony Sn(II) mogą redukować jod do jodków.

29.5. Reakcje na obecność jonów o własnościach utleniających

Próbę na obecność jonów o własnościach utleniających przeprowadza się, dodając roztworu jodku potasu do zakwaszonego rozcieńczonym kwasem siarkowym roztworu badanego. Jony utleniające wydzielają wolny jod, który wykrywamy przez dodanie do mieszaniny 1% roztworu skrobi, tworzącej z jodem intensywnie niebieskie zabarwienie. Reakcja jodu ze skrobią jest bardzo czuła i lekkie zaniebieszczenie roztworu mogą spowodować przypadkowe ślady substancji utleniających, a nawet tlen rozpuszczony w wodzie. Również roztwory KJ przechowywane przez dłuższy czas mogą zawierać niewielkie ilości wolnego jodu, który powstaje wskutek utlenienia tlenem z powietrza.

Pozytywny wynik reakcji z jodkiem potasu wskazuje na obecność następujących anionów: AsO_4^{3-}, CrO_4^{2-} lub $Cr_2O_7^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, ClO_3^- i NO_2^-. Przebieg reakcji utleniania jodków przez wymienione jony w środowisku kwaśnym przedstawiają równania:

$$AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+ \longrightarrow I_2 + AsO_3^{3-} + H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \longrightarrow 3I_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2I^- \longrightarrow I_2 + 2[Fe(CN)_6]^{4-}$$

$$ClO_3^- + 6^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + Cl^- + 3H_2O$$

$$2NO_2^- + 2I^- + 4H^+ \longrightarrow I_2 + 2NO\uparrow + 2H_2O$$

W roztworze badanym nie mogą być kationy, które utleniają jodki do jodu, czyli Fe(III), Cu(II) i Sb(V).

29.6. Reakcje na obecność anionów lotnych

Do anionów rozkładających się z wydzieleniem gazów po zakwaszeniu ich roztworów rozcieńczonym kwasem siarkowym lub solnym należą: CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}, NO_2^- i CH_3COO^-. W środowisku stężonego kwasu siarkowego tworzą lotne produkty rozkładu dodatkowo: F^-, $C_2O_4^{2-}$, Cl^-, Br^-, I^-, ClO_3^- i NO_3^-.

29.6.1. Reakcje z rozcieńczonym H_2SO_4 lub HCl

Do probówki, w której znajduje się badany roztwór lub substancja stała dodajemy 2 molowego kwasu do wyraźnego odczynu kwaśnego roztworu i obserwujemy zachodzące reakcje.

Anionem najłatwiej rozkładającym się w środowisku kwaśnym jest jon CO_3^{2-}, z którego pęcherzyki CO_2 wydzielają się zawsze, po zakwaszeniu roztworu, niezależnie od stężenia węglanów w roztworze badanym.

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \longrightarrow CO_2\uparrow + H_2O$$

Wydzielający się CO_2 jest gazem bez barwy i zapachu. Wprowadzenie go do probówki z wodą wapienną (roztwór $Ca(OH)_2$) powoduje jej zmętnienie, wskutek powstania osadu $CaCO_3$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow \downarrow CaCO_3 + H_2O$$

Anion SO_3^{2-} rozkłada się pod wpływem kwasów z wydzieleniem SO_2, gazu bezbarwnego o charakterystycznym ostrym zapachu.

$$SO_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow H_2SO_3$$

$$H_2SO_3 \longrightarrow SO_2\uparrow + H_2O$$

Dwutlenek siarki jest dość dobrze rozpuszczalny w wodzie i dlatego jego wydzielanie można zaobserwować przy dostatecznym stężeniu SO_3^{2-} w roztworze i po lekkim jego ogrzaniu. Na zimno pęcherzyki gazu mogą nie powstawać.

Anion $S_2O_3^{2-}$ przechodzi pod wpływem kwasów w wolny $H_2S_2O_3$, który rozkłada się z utworzeniem SO_2 i siarki elementarnej

$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow H_2S_2O_3$$

$$H_2S_2O_3 \longrightarrow SO_2\uparrow + \downarrow S + H_2O$$

Powstająca w wyniku reakcji koloidowa siarka pwoduje zmętnienie roztworu, które pojawia się tym szybciej, im większe jest stężenie roztworu i im wyższa jest jego temperatura.

Podczas zakwaszania roztworu S^{2-} wydziela się siarkowodór, silnie trujący gaz, o charakterystycznym zapachu zgniłych jaj:

$$S^{2-} + 2H^+ \longrightarrow H_2S\uparrow$$

Jego obecność możemy wykryć trzymając nad wylotem probówki bibułę nasyconą roztworem octanu ołowiu(II). W przypadku wydzielania się H_2S bibuła ciemnieje, ponieważ zachodzi reakcja tworzenia czarnego siarczku ołowiu

$$Pb^{2+} + H_2S\uparrow \longrightarrow \downarrow PbS + 2H^+$$

Mieszanina jonów S^{2-} i SO_3^{2-} jest trwała w środowisku zasadowym, a po zakwaszeniu zachowuje się podobnie jak roztwory tiosiarczanów, tzn. wydziela się z niej elementarna siarka:

$$2S^{2-} + SO_3^{2-} + 6H^+ \longrightarrow 3\downarrow S + 3H_2O$$

Aniony NO_2^- po zakwaszeniu wydzielają mieszaninę gazowych, brunatnych tlenków NO i NO_2 o charakterystycznym zapachu:

$$NO_2^- + H^+ \longrightarrow HNO_2$$

$$2HNO_2 \longrightarrow NO\uparrow + NO_2\uparrow + H_2O$$

Po zakwaszeniu roztworu octanów powstaje wolny CH_3COOH, który po podgrzaniu ulatnia się, dając charakterystyczny zapach octu.

$$CH_3COO^- + H^+ \longrightarrow CH_3COOH\uparrow$$

29.6.2. Reakcje ze stężonym H_2SO_4

Próby te powinno wykonywć się z suchą substancją badaną. W tym celu badany roztwór (ewentualnie zobojętniony za pomocą zawiesiny $CaCO_3$) odparowuje się najpierw do sucha. Następnie do otrzymanej substancji (w ilości 10-50 mg) dodaje się ostrożnie w probówce 0,5-1 cm^3 stężonego kwasu siarkowego.

Anion F^- reaguje z H_2SO_4 według równania:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HF\uparrow + CaSO_4$$

Powstaje w tej reakcji gazowy fluorowodór, o ostrym zapachu.

Stężony H_2SO_4 wydziela z suchych chlorków gazowy chlorowodór, o ostrym, charakterystycznym zapachu:

$$CaCl_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HCl\uparrow + CaSO_4$$

Jeżeli nad wylotem probówki, w której przeprowadzamy reakcję umieścimy amoniak (np. bagietkę, zanurzoną w stężonym roztworze NH_3), to powstaną białe dymy chlorku amonu (salmiaku)

$$HCl + NH_3 \longrightarrow \downarrow NH_4Cl$$

W obecności utleniaczy, po dodaniu stężonego H_2SO_4 do suchej substancji zawierającej chlorki wydzielać się będzie wolny chlor.

Ze stałych bromków w obecności stężonego kwasu wydzielać się będzie gazowy bromowodór o ostrym zapachu:

$$CaBr_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HBr\uparrow + CaSO_4$$

Jednakże w odróżnieniu od HCl bromowodór utlenia się częściowo kwasem siarkowym do Br_2, co powoduje brunatne zabarwienie wydzielających się gazów:

$$2HBr + H_2SO_4 \longrightarrow Br_2\uparrow + 2H_2O + 2O_2\uparrow$$

Działanie stężonego kwasu siarkowego na jodki jest podobne jak w przypadku bromków, jednak powstający HJ łatwiej utlenia się do wolnego J_2, niż HBr do Br_2. Reakcja ta zachodzi już na zimno:

$$CaI_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HI + CaSO_4$$

$$8HI + H_2SO_4 \longrightarrow 4I_2 + H_2S\uparrow + 4H_2O$$

Powstający w reakcji jod wydziela się w postaci ciemnoszarego osadu (duże stężenie jodków) lub barwi roztwór na brunatno. Po ogrzaniu mieszaniny unoszą się z niej fioletowe pary wolnego jodu.

Stałe chlorany(V) przechodzą pod wpływem stężonego H_2SO_4 w nietrwały kwas chlorowy(V), który następnie ulega reakcji dysproporcjonowania na żółty dwutlenek chloru i kwas chlorowy(VII) (nadchlorowy):

$$2KClO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HClO_3 + K_2SO_4$$

$$3HClO_3 \longrightarrow 2ClO_2\uparrow + HClO_4 + H_2O$$

Dwutlenek wybucha już po ogrzaniu do temp. 60°C rozpadając się na chlor i tlen:

$$2ClO_2 \longrightarrow Cl_2\uparrow + 2O_2\uparrow$$

Reakcję tę należy wykonywać dlatego bardzo ostrożnie, używając małej próbki substancji. Po ogrzaniu stałych azotanów ze stężonym kwasem siarkowym wydzielają się pary kwasu azotowego z brunatnymi tlenkami azotu.

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons Na_2SO_4 + 2HNO_3$$

$$4HNO_3 \longrightarrow 2H_2O + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Rozkład szczawianów zachodzi dopiero na gorąco:

$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 \longrightarrow H_2C_2O_4 + CaSO_4$$

$$H_2C_2O_4 \longrightarrow CO\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

Następuje odwodnienie i rozkład $C_2O_4^{2-}$ z wydzieleniem tlenku i dwutlenku węgla. Heksacyjanożelaziany(II) (żelazocyjanki) i heksacyjanożelaziany(III) (żelazicyjanki) są również rozkładane przez stężony kwas siarkowy na gorąco z wydzieleniem CO:

$$K_4[Fe(CN)_6] + 11H_2SO_4 + 6H_2O \longrightarrow FeSO_4 + 4KHSO_4 + 6NH_4HSO_4 + 6CO\uparrow$$

$$2K_3[Fe(CN)_6] + 21H_2SO_4 + 12H_2O \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 12NH_4HSO_4 + 6KHSO_4 + 12CO\uparrow$$

Równocześnie w pierwszej z podanych wyżej reakcji, wydziela się SO_2, wskutek utleniania siarczanu(VI) żelaza(II) do siarczanu(VI) żelaza(III) przez stężony kwas siarkowy:

$$2FeSO_4 + 2H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

30. REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE ANIONÓW

30.1. I grupa anionów

Do I grupy anionów należą między innymi: SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, SiO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, BO_2^- lub $B_4O_7^{2-}$, F^- i $C_2O_4^{2-}$. W rozdziale tym nie będą omawiane reakcje charakterystyczne na jony AsO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, CrO_4^{2-} i $Cr_2O_7^{2-}$, ponieważ zostały one omówione szczegółowo w rozdziale dotyczącym reakcji charakterystycznych kationów.

30.1.1. Jon siarczanowy(VI) SO_4^{2-}

Jon siarczanowy(VI) (siarczanowy) jest bezbarwnym anionem kwasu siarkowego(VI) H_2SO_4. Jest to kwas mocno zdysocjowany w roztworach wodnych na jony HSO_4^- i SO_4^{2-}. Pierwszy etap dysocjacji jest praktycznie całkowity, drugi nieco mniejszy.

Spośród soli kwasu siarkowego(VI) trudno rozpuszczalne w wodzie są sole baru(II), strontu(II) i ołowiu(II), nieco lepiej rozpuszczalna jest sól wapnia. Ponieważ jon SO_4^{2-} pochodzi od mocnego kwasu, więc wyżej wymienione trzy sole nie rozpuszczają się także w kwasach. Natomiast tzw. „zasadowe" siarczany żelaza(III), rtęci(I), bizmutu(III) i chromu(III) także nierozpuszczalne w wodzie z reguły rozpuszczają się w kwasach. Najtrudniej rozpuszczalnym siarczanem jest $BaSO_4$.

Jon SO_4^{2-} nie ma własności utleniających ani redukujących, jednak stężony kwas siarkowy (szczególnie na gorąco) ma własności utleniające. W roztworach rozcieńczonych takich własności praktycznie nie wykazuje.

30.1.2. Reakcje jonu SO_4^{2-}

1. Jony Ba^{2+} wytrącają z roztworów zawierających jony SO_4^{2-} biały, krystaliczny osad $BaSO_4$, nierozpuszczalny w kwasach, nawet po podgrzaniu:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow BaSO_4$$

Jony Ba^{2+} z $BaSO_4$ można przeprowadzić do roztworu przez gotowanie ze stężonym roztworem Na_2CO_3. Powstaje wówczas $BaCO_3$, rozpuszczalny w kwasach (metoda mokra)

$$BaSO_4\downarrow + Na_2CO_3 \longrightarrow BaCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

$$BaCO_3\downarrow + 2H^+ \longrightarrow Ba^{2+} + CO_2\uparrow + H_2O$$

Można również przeprowadzić $BaSO_4$ w $BaCO_3$ metodą suchą, stapiając $BaSO_4$ z 5-6 krotną ilością stałego Na_2CO_3.

Reakcję wytrącania $BaSO_4$ przeprowadzamy zakwaszając roztwór badany rozcieńczonym HCl. (Jeżeli powstanie osad usuwamy go przez wirowanie). Chlorek baru dodajemy do klarownego, kwaśnego roztworu. Wytrącenie białego osadu, nierozpuszczającego się w kwasach wskazuje na obecność SO_4^{2-}. Żadne inne aniony nie przeszkadzają w tej reakcji. Jeżeli roztwór badany zawierał jednocześnie SO_3^{2-} lub S^{2-}, wówczas niewielka ilość SO_4^{2-} może się znaleźć w roztworze, na skutek ich utlenienia powietrzem atmosferycznym.

2. Jony Pb^{2+} wytrącają z roztworów zawierających SO_4^{2-} biały osad $PbSO_4$ rozpuszczalny na gorąco w zasadach i w stężonym octanie amonowym.

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4\downarrow$$

$$PbSO_4\downarrow + 4OH^- \longrightarrow Pb(OH)_4^{2-} + SO_4^{2-}$$

$$PbSO_4\downarrow + CH_3COO^- \longrightarrow Pb(CH_3COO)^+ + SO_4^{2-}$$

Powstający jon $Pb(CH_3COO)^+$ jest trwały w obecności nadmiaru jonów octanowych. Reakcję wytrącania $PbSO_4$ należy przeprowadzić w środowisku kwaśnym.

30.1.3. Jon siarczanowy(IV) (siarczynowy) SO_3^{2-}

Bezbarwny jon siarczanowy(IV) jest anionem dwuzasadowego kwasu siarkowego(IV), istniejącego tylko w roztworach wodnych. Powstaje on podczas rozpuszczania dwutlenku siarki w wodzie. Nasycony roztwór SO_2 w temp. 25°C jest 1,2 molowy względem H_2SO_3. Jest on nietrwały i podczas ogrzewania łatwo rozpada się, dając SO_2 i H_2O. Roztwór H_2SO_3 zawiera pewną ilość jonów i cząsteczek niezdysocjowanych. Równowaga ta określona jest równaniem:

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3 \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+$$
$$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-}$$

H_2SO_3 jest kwasem średniej mocy, a podczas zobojętniania zasadami tworzy trwałe sole siarczynowe.

Siarczany(IV) są nierozpuszczalne w wodzie z wyjątkiem siarczanów(IV) metali alkalicznych i wapniowców. Rozpuszczają się natomiast dobrze w kwasach np. HCl. W roztworach wodnych jony SO_3^{2-} ulegają powolnemu utlenianiu do SO_4^{2-}.

30.1.4. Reakcje jonu SO_3^{2-}

1. Redukcja jonów SO_3^{2-} do S^{2-}. Do roztworu siarczanu(IV) (siarczynu) dodajemy nadmiar 2 molowego roztworu HCl, wrzucamy kawałek metalicznego cynku i ogrzewamy. Wydziela się H_2S, który możemy poznać po zapachu lub dzięki czernieniu bibuły

nawilżonej $Pb(CH_3COO)_2$. W roztworze zachodzą reakcje:

$$SO_3^{2-} + 2HCl \longrightarrow SO_2\uparrow + H_2O + 2Cl^-$$

$$3Zn + 6HCl + SO_2 \longrightarrow 3ZnCl_2 + H_2S\uparrow + 2H_2O$$

na bibule:

$$Pb(CH_3COO)_2 + H_2S \longrightarrow PbS\downarrow + 2HCH_3COO$$

2. Reakcja SO_3^{2-} z S^{2-} w środowisku kwaśnym. Jeżeli do roztworu siarczanów(IV) (siarczynów) dodamy siarczków, a mieszaninę zakwasimy kwasem solnym lub siarkowym, wówczas wytrąci się osad wolnej siarki, gdyż zachodzi reakcja utleniania siarkowodoru kwasem siarkowym(IV), który redukuje się również do siarki:

$$2H_2S + H_2SO_3 \longrightarrow \downarrow 3S + 3H_2O$$

30.1.5. Jon tiosiarczanowy $S_2O_3^{2-}$

Jon tiosiarczanowy $S_2O_3^{2-}$ jest bezbarwnym anionem dwuzasadowego kwasu tiosiarkowego. Związek ten jest bardzo nietrwały; w stanie wolnym ulega natychmiastowemu rozkładowi zgodnie z równaniem:

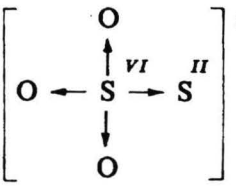
$$H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2SO_3 + S\downarrow$$

$$H_2SO_3 \longrightarrow H_2O + {}^{\bullet}SO_2\uparrow$$

$$\overline{H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2O + SO_2\uparrow + S\downarrow}$$

Kwas tiosiarkowy jest dość mocnym kwasem. Jego sole – tiosiarczany – są trwałe, ulegają jednak rozkładowi w środowisku kwaśnym. Na ogół są trudno rozpuszczalne lub mało rozpuszczalne w wodzie z wyjątkiem tiosiarczanów litowców, amonu, strontu(II), cynku(II) i kadmu(II).

Jon $S_2O_3^{2-}$ posiada własności redukujące, na skutek obecności w nim jednego atomu siarki na -2 stopniu utlenienia.



Jon $S_2O_3^{2-}$ utlenia się pod działaniem silnych utleniaczy do SO_4^{2-}, a słabych – do jonu czterotionianowego $S_4O_6^{2-}$.

30.1.6. Reakcje jonu tiosiarczanowego

1. Jony Ag^+ dodane w nadmiarze do soli tiosiarczanowych wytrącają początkowo biały osad $Ag_2S_2O_3$, który szybko żółknie, potem brunatnieje i w końcu staje się zupełnie czarny, na skutek przejścia tego związku w siarczek srebra:

$$S_2O_3^{2-} + 2Ag^+ \longrightarrow Ag_2S_2O_3\uparrow$$

$$\downarrow Ag_2S_2O_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + Ag_2S\downarrow$$

Wykonując tę reakcję należy pamiętać, że osad $Ag_2S_2O_3$ rozpuszcza się w nadmiarze tiosiarczanów, tworząc jony zespolone $[Ag(S_2O_3)]^-$ i $[Ag_2(S_2O_3)_3]^{4-}$. Dlatego osad wytrąca się tylko wówczas, gdy wprowadzimy nadmiar jonów Ag^+:

$$Ag_2S_2O_3 + S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2[Ag(S_2O_3)]^-$$

$$Ag_2S_2O_3 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow [Ag_2(S_2O_3)_3]^{4-}$$

2. Jony Fe^{3+} tworzą z jonami $S_2O_3^{2-}$ nietrwały związek o zabarwieniu fioletowym, który rozkłada się z utworzeniem jonu $S_4O_6^{2-}$:

$$Fe^{3+} + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons [Fe(S_2O_3)_2]^-$$

$$[Fe(S_2O_3)_2]^- + Fe^{3+} \longrightarrow 2Fe^{2+} + S_4O_6^{2-}$$

30.1.7. Jon węglanowy CO_3^{2-}

Jon węglanowy jest anionem dwuprotonowego kwasu węglowego, który dysocjuje na jony CO_3^{2-} i HCO_3^-. Jest to kwas bardzo nietrwały, znany jedynie w roztworach wodnych. Powstaje on w procesie rozpuszczania CO_2 w wodzie:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

Pod ciśnieniem dwutlenku węgla wynoszącym 1013 hPa całkowite stężenie CO_2 w roztworze wodnym wynosi 0,034 mola/dm^3. Kwas węglowy jest kwasem bardzo słabym. W roztworze wodnym ustalają się następujące równowagi:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$$

Pod wpływem ogrzewania z roztworów kwasu węglowego wydziela się CO_2 i równowaga powyższej reakcji przesuwa się na lewą stronę równania. Podobnie dzieje się po dodaniu do roztworu silnego kwasu. Tak więc jony CO_3^{2-} i HCO_3^- mogą być całkowicie usunięte z roztworu przez jego zakwaszenie i ogrzewanie.

Węglany sodu, potasu i amonu są jedynymi solami rozpuszczalnymi w wodzie. Ich roztwory wodne mają charakter zasadowy:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

Trudno rozpuszczalne węglany rozpuszczają się w nadmiarze CO_2, tworząc rozpuszczalne w wodzie wodorowęglany – część węglanów rozpuszcza się już na zimno (a wszystkie na gorąco) w rozcieńczonym kwasie solnym lub azotowym.

Węglany Cr, Fe(III), Sn, As(III)i Sb(III) nie są znane w roztworach, ponieważ ulegają one całkowicie hydrolizie tworząc odpowiednie wodorotlenki.

30.1.8. Reakcje jonu węglanowego

1. Jony Ag^+ wytrącają z roztworów zawierających jony CO_3^{2-} biały osad węglanu srebra Ag_2CO_3, rozkładający się przy ogrzaniu na CO_2 i brunatny Ag_2O. Jeżeli roztwór węglanów jest stężony, wówczas wytrąca się od razu osad żółty:

$$2Ag^+ + CO_3^{2-} \longrightarrow Ag_2CO_3\downarrow$$

$$Ag_2CO_3 + H_2O \longrightarrow Ag_2O\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

Ag_2O i Ag_2CO_3 łatwo rozpuszczają się w rozcieńczonym HNO_3, CH_3COOH i NH_4OH. Rozpuszczanie w zasadzie amonowej jest związane z wytworzeniem amoniakalnego kompleksu srebra:

$$Ag_2O + 4NH_3 \cdot H_2O \longrightarrow 2[Ag(NH_3)_2]OH + 3H_2O$$

2. Mętnienie wody wapiennej (roztwór $Ca(OH)_2$) lub barytowej (roztwór $Ba(OH)_2$). Reakcję tą wykonuje się w sposób następujący: roztwór zawierający węglany zakwaszamy, ogrzewamy i wydzielający się CO_2 wprowadzamy do wody wapiennej lub barytowej. CO_2 jest adsorbowany przez zasadowy roztwór i reaguje z jonami np. Ba^{2+} tworząc biały osad $BaCO_3$

$$CO_2 + 2OH^- \longrightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

$$CO_3^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow BaCO_3\downarrow$$

Jony SO_3^{2-} i $S_2O_3^{2-}$ pod wpływem kwasów wydzielają SO_2, który też powoduje zmętnienie wody wapiennej i barytowej. Można to wyeliminować, dodając do badanego roztworu przed zakwaszeniem, wody utlenionej H_2O_2. Następuje wówczas utlenienie obu wymienionych jonów do SO_4^{2-}, a te nie przeszkadzają w omówionej reakcji. O obecności jonów CO_3^{2-} świadczą znaczące ilości osadu $BaCO_3$. Lekkie zmętnienie należy pominąć, ponieważ pochodzi ono od CO_2 obecnego w powietrzu.

30.1.9. Jon fosforanowy PO_4^{3-}

Fosforan(V) występuje najczęściej w postaci trzech anionów: PO_4^{3-} (orto-), PO_3^- (meta-) i $P_2O_7^{4-}$ (piro-) fosforan. Ponieważ w roztworach wodnych meta- i pirofosforany występują w równowadze z ortofosforanami omawiane będą tylko te ostatnie.

Kwas ortofosforowy H_3PO_4 jest kwasem trójprotonowym i dysocjuje w trzech etapach tworząc jony $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} i PO_4^{3-}. Jest on kwasem średniej mocy, a roztwory soli typu Na_2HPO_4 reagują jak zasada zgodnie z reakcją:

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-$$

Ilość powstających jonów OH^- przewyższa ilość jonów H^+ pochodzących z dysocjacji. HPO_4^{2-} jest tak słabym kwasem, że w roztworach mocno kwaśnych stężenie jonu PO_4^{3-} jest zbyt małe, aby strącić fosforany kationów grup III i IV.

Spośród soli H_3PO_4 rozpuszczalne w wodzie są fosforany litowców (z wyjątkiem litu), amonu oraz jednometaliczne sole berylowców np. $Ca(H_2PO_4)_2$. Pozostałe sole są trudnorozpuszczalne w wodzie, ale rozpuszczają się w kwasach mineralnych, a wiele z nich także w kwasie octowym. W CH_3COOH nie rozpuszczają się $FePO_4$ i $AlPO_4$. Fosforan bizmutu(III) jest trudnorozpuszczalny w 0,5 molowym HNO_3. Jon fosforanowy jest bezbarwny.

30.1.10. Reakcje jonu PO_4^{3-}

1. Jony Ag^+ dodane do fosforanów strącają żółty osad Ag_3PO_4, rozpuszczalny w HNO_3 i NH_4OH:

$$PO_4^{3-} + 3Ag^+ \longrightarrow Ag_3PO_4\downarrow$$

2. Mieszanina magnezowa, tj. roztwór zawierający $MgCl_2$ z NH_4OH i NH_4Cl tworzy z jonami PO_4^{3-} biały, krystaliczny osad $MgNH_4PO_4$:

$$PO_4^{3-} + Mg^{2+} + NH_4^+ \longrightarrow MgNH_4PO_4\downarrow$$

Podobną reakcję dają arseniany(V) AsO_4^{3-}. Można je usunąć z roztworu przez wytrącenie trudnorozpuszczalnego As_2S_5 z kwaśnego roztworu za pomocą tioacetamidu lub też po redukcji do As (III) przez odparowanie w postaci lotnego $AsCl_3$, ze środowiska 4 molowego HCl. Reakcji z mieszaniną magnezową przeszkadzają wszystkie kationy poza kationami V grupy analitycznej.

3. Molibdenian amonu $(NH_4)_2MoO_4$ wytrąca z roztworów fosforanów charakterystyczny, żółty, krystaliczny osad molibdenianofosforanu amonu:

$$PO_4^{3-} + 3NH_4^+ + 12MoO_4^{2-} + 24H^+ \longrightarrow (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]\downarrow + 10H_2O$$

Osad ten rozpuszcza się w nadmiarze fosforanów, tworząc aniony zespolone. Z tego powodu molibdenian amonu musi być użyty w dużym nadmiarze. Próbę wykonujemy w sposób następujący: do roztworu badanego zakwaszonego 6 molowym kwasem azotowym (w celu rozpuszczenia wydzielonego początkowo kwasu molibdenowego) dodajemy w około pięciokrotnym nadmiarze molibdenianu amonu. Następnie zawartość probówki podgrzewamy do zagotowania. Powstanie żółtego osadu świadczy o obecności fosforanów. Podobnie zachowują się w obecności molibdenianu amonu jony AsO_4^{3-}. Dlatego należy je usunąć z roztworu, stosując metody podane w podpunkcie poprzednim.

Obecność reduktorów np. SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} również przeszkadza w powyższej reakcji, ponieważ redukują one Mo^{VI} do „błękitu molibdenowego" – $Mo_3O_8 \cdot nH_2O$. Roztwór barwi się wówczas na niebiesko. Nadmiar jonów chlorkowych jest również niewskazany. W celu ich usunięcia z roztworu badanego oraz utlenienia reduktorów należy 1-2 cm^3 roztworu zagotować z 2-3 cm^3 stężonego HNO_3 i z tak otrzymanym roztworem wykonać opisaną wyżej reakcję.

4. Wykrywanie jonów PO_4^{3-}, AsO_4^{3-} i AsO_2^- w przypadku ich jednoczesnej obecności w roztworze prowadzimy według schematu podanego w tabeli 28.

Analiza mieszaniny anionów PO_4^{3-}, AsO_4^{3-} i AsO_2^-

1. Oddzielenie AsO_4^{3-} i PO_4^{3-} od AsO_2^-.
Do badanego roztworu dodajemy nieco 2 M roztworu NH_4Cl i NH_4OH (do trwałego zapachu), a następnie wprowadzamy nadmiar roztworu soli magnezu. Jeżeli osad nie wytrąca się, pocieramy ścianki probówki bagietką szklaną i odstawiamy na 15 min. Wytrącony osad odsączamy i przemywamy wodą z kilku kroplami roztworu NH_4OH (w celu zmniejszenia rozpuszczalności osadu).

Przesącz: AsO_2^- (i inne aniony)	Osad: $MgNH_4AsO_4$, $MgNH_4PO_4$ i inne sole magnezu (w obecności innych anionów).
2. Wykrywanie jonu AsO_2^-. Zakwaszamy roztwór 2M HCl, ogrzewamy i dodajemy A K T. Wytrącenie się żółtego osadu, rozpuszczalnego w NH_4OH i wytrącającego się ponownie po zakwaszeniu wskazuje na obecność AsO_2^-. Należy pamiętać, że bardzo powolne powstawanie osadu As_2S_3 może być spowodowane niecałkowitym wytrąceniem AsO_4^{3-} w postaci $MgNH_4AsO_4$. Wówczas następuje powolna redukcja AsO_4^{3-} do AsO_2^- pod wpływem H_2S i dopiero wytrąceniu As_2S_3.	3. Wykrywanie jonów AsO_4^{3-} i PO_4^{3-}. Osad rozpuszczony w 2M CH_3COOH i w oddzielnych porcjach wykrywamy jony ASO_4^{3-} i PO_4^{3-}. a) Jon AsO_4^{3-}. Do jednej pocji roztworu zakwaszonej równą objętością stężonego HCl dodajemy kilka kropel KI i 1-2 ml benzenu. Jeżeli podczs wytrząsania pojawi się fioletowe zabarwienie warstwy benzenowej pochodzącej od wydzielającego się I_2, to w roztworze są obecne jony AsO_4^{3-},. W reakcji tej przeszkadzają inne utleniacze np. NO_2^- lub CrO_4^{2-}, które mogą ulec współstrąceniu z osadem $MgNH_4AsO_4$. W przypadku ich obecności należy wykrywać AsO_4^{3-} reakcją strącania As_2S_5. b) Jon PO_4^{3-}. Do porcji roztworu dodajemy 6M HNO_3, kwasu winowego i w nadmiarze molibdenianu amonu. W obecności PO_4^{3-} powstaje żółty osad molibdenianofosforanu amonu. Arseniany w obecności winianów nie wytrącają się.

30.1.11. Jon krzemianowy SiO_3^{2-}

Ze względu na dużą zdolność kwasów krzemowych do polikondensacji, w większości przypadków, nie udaje się wydzielić poszczególnych kwasów. O ich istnieniu wnioskujemy na podstawie występowania odpowiadających im soli. Są to sole kwasu metakrzemowego H_2SiO_3, ortokrzemowego H_4SiO_4 i tzw. kwasów wielokrzemowych $H_2Si_2O_5$, $H_2Si_3O_7$, $H_4Si_3O_8$ itd., których ogólny skład oddaje wzór $mSiO_2$ nH_2O. Sole tych kwasów noszą odpowiednio nazwy metakrzemianów, ortokrzemianów i polikrzemianów. Spośród tych soli rozpuszczalne w wodzie są jedynie metakrzemiany litowców, Na_2SiO_3 i K_2SiO_3, zwane szkłem wodnym. Ponieważ kwas krzemowy jest kwasem bardzo słabym, roztwory tych krzemianów mają wskutek hydrolizy odczyn silnie zasadowy:

$$Na_2SiO_3 + 2H_2O \longrightarrow H_2SiO_3 + 2NaOH$$

Roztwory krzemianów są bezbarwne.

30.1.12. Reakcje jonu SiO_3^{2-}

1. Azotan srebra $AgNO_3$ wytrąca z roztworów krzemianów żółty osad krzemianu srebra:

$$2Ag^+ + SiO_3^{2-} \longrightarrow Ag_2SiO_3\downarrow$$

Osad ten jest rozpuszczalny w kwasie azotowym.

2. Rozcieńczone kwasy, dodawane powoli do niezbyt rozcieńczonych roztworów krzemianów, wytrącają biały, galaretowaty osad (żel) kwasów krzemowych (zwłaszcza po podgrzaniu):

$$SiO_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow H_2SiO_3\downarrow$$

Po szybkim dodaniu nadmiaru kwasu, zwłaszcza do rozcieńczonych roztworów krzemianów, osad może się nie wytrącić w ciągu bardzo długiego czasu. Powstające wtedy kwasy krzemowe pozostają w postaci koloidu.

3. Sole amonowe wytrącają również z roztworów krzemianów kwasy krzemowe. Reakcja ta zachodzi wskutek przesunięcia równowagi procesu hydrolizy krzemianu dzięki wiązaniu jonów OH^- przez jony NH_4^+:

$$SiO_3^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons H_2SiO_3 + 2OH^-$$

$$2OH^- + 2NH_4^+ \rightleftharpoons 2NH_3 + 2H_2O$$

$$SiO_3^{2-} + 2H_2O + 2NH_4^+ \rightleftharpoons H_2SiO_3\downarrow + 2NH_3 + 2H_2O$$

30.1.13. Jon boranowy BO_2^- i $B_4O_7^{2-}$

Z kwasów borowych w stanie wolnym najbardziej znany jest kwas ortoborowy H_3BO_3, zwany pospolicie kwasem borowym. Jest to bezbarwna, krystaliczna substancja, słabo rozpuszczalna w zimnej wodzie. Kwas ortoborowy jest jednym z najsłabszych kwasów. Jest jednak lotny – może być usunięty z kwaśnych roztworów za pomocą długiego ogrzewania. Sole tego kwasu nie są znane, natomiast znane są sole pochodzące od kwasów: metaborowego HBO_2 i czteroborowego $H_2B_4O_7$.

Borany metali ciężkich i berylowców są trudnorozpuszczalne. Borany litowców rozpuszczają się w wodzie i dają odczyn zasadowy na skutek silnej hydrolizy.

Najpospolitszym związkiem jest boraks $Na_2B_4O_7$ (czteroboran sodu). Jego roztwór zachowuje się wskutek hydrolizy jak roztwór metaboranu, kwasu borowego i NaOH. Wytrącane osady są przeważnie metaboranami.

$$B_4O_7^{2-} + 3H_2O \rightleftharpoons 2BO_2^- + 2H_3BO_3$$

$$BO_2^- + 2H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3BO_3$$

30.1.14. Reakcje jonu BO_2^- (i $B_4O_7^{2-}$)

1. Jony Ag^+ wytrącają z niezbyt rozcieńczonych roztworów zawierających jony BO_2^- biały osad metaboranu srebra, rozpuszczalny

w HNO_3 i NH_4OH:

$$B_4O_7^{2-} + 3H_2O \rightleftharpoons 2BO_2^- + 2H_3BO_3$$

$$2Ag^+ + 2BO_2^- \longrightarrow 2AgBO_2\downarrow$$

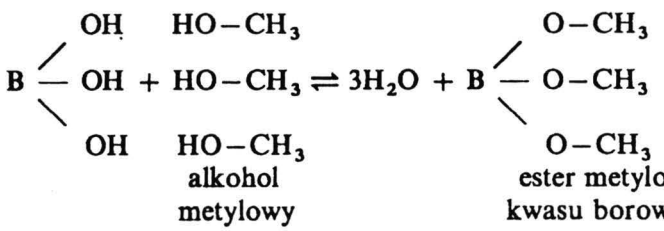
$$B_4O_7^{2-} + 2Ag^+ + 3H_2O \longrightarrow 2AgBO_2\downarrow + 2H_3BO_3$$

Metaboran srebra jest solą ulegającą łatwo hydrolizie, szczególnie po ogrzewaniu. Jako produkt hydrolizy powstaje obok H_3BO_3 brunatny osad Ag_2O

$$2AgBO_2 + 3H_2O \longrightarrow Ag_2O\downarrow + 2H_3BO_3$$

2. Zabarwienie płomienia. Lotne związki boru barwią płomień na zielono. Ponieważ borany nie są lotne, więc można tę reakcję wykonać w następujący sposób: w tyglu należy odparować do sucha około 1 cm^3 roztworu boranu (ponieważ wolny kwas H_3BO_3 jest lotny z parą wodną, więc nie można odparowywać kaśnych roztworów boranów. Roztwory takie należy wcześniej zalkalizować za pomocą NaOH). Do suchej pozostałości dodajemy 1 cm^3 stężonego H_2SO_4 i 1-2 cm^3 alkoholu metylowego. Po wymieszaniu należy mieszaninę zapalić. Zielone zabarwienie płomienia świadczy o obecności boranów. Przebieg reakcji charakteryzują równania:

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O \rightleftharpoons 4H_3BO_3 + Na_2SO_4$$



Ester metylowy kwasu borowego jest palny i spala się zielonym płomieniem:

$$2(CH_3)_3BO_3 + 9O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 2H_3BO_3 + 6H_2O$$

Zielona barwa jest szczególnie widoczna w momencie zapalania. Zalecana jest ostrożność w przeprowadzeniu tej reakcji, ponieważ płomeń czasami wybucha.

30.1.15. Jon fluorkowy F^-

Fluorowodór jest bezbarwnym gazem o ostrym, silnie drażniącym zapachu. Miesza się z wodą we wszystkich stosunkach, tworząc średniej mocy kwas fluorowodorowy. Czysty kwas fluorowodorowy jest cieczą bezbarwną, łatwo lotną, o temp. wrzenia 19,4°C a jej pary są silnie trujące. W rozcieńczonych roztworach wodnych słabo dysocjuje na jony

$$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$$

W roztworach bardziej stężonych zachodzi dimeryzacja kwasu fluorowodorowego na H_2F_2, który dysocjuje w następujący sposób:

$$H_2F_2 \rightleftharpoons H^+ + HF_2^-$$

$$HF_2^- \rightleftharpoons HF + F^-$$

Rozpuszczalne w wodzie są fluorki oraz wodorofluorki litowców (np. NaF i $NaHF_2$) oraz fluorki amonu, srebra(I), rtęci(II), cyny(II, IV), glinu(III) i żelaza(III). Praktycznie nierozpuszczalne w wodzie są fluorki berylowców oraz cynku(II), ołowiu(II), miedzi(II). Większość fluorków metali i niemetali, jest rozpuszczalna w kwasie fluorowodorowym. Powstają wówczas związki kompleksowe np. AlF_6^{3-}, FeF_6^{3-}, SiF_6^{2-}, ZrF_6^{2-}, BF_4^-. Reakcja rozpuszczenia np. FeF_3 przebiega według równania:

$$FeF_3 + 3F^- \longrightarrow FeF_6^{3-}$$

30.1.16. Reakcje jonu F^-

1. **Powstawanie SiF_4.** Fluorowodór charakteryzuje się zdolnością do reagowania z SiO_2 i krzemianami, z wytworzeniem gazowego

fluorku krzemu SiF_4. Reakcję tą wykonujemy w sposób następujący: Do stałego fluorku (jeżeli mamy do czynienia z roztworem należy jego próbkę odparować do sucha) dolewamy kilka kropel stężonego H_2SO_4. W probówce nad roztworem umieszczamy kroplę wody, zawieszoną na zakręconym w kółko końcu drucika. Po pewnym czasie kropla mętnieje wskutek wydzielania się osadu kwasów krzemowych.

W reakcji tej fluorek np. CaF_2 reaguje z H_2SO_4 według równania:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2HF\uparrow$$

Powstający fluorowodór działa na krzemiany, zawarte w szkle probówki (tzw. trawienie szkła) tworząc gazowy fluorek krzemu SiF_4. Ponieważ skład zwykłego szkła odpowiada mniej więcej wzorowi $Na_2SiO_3 \cdot CaSiO_3 \cdot 4SiO_2$, przebiegającą reakcję można przedstawić równaniem:

$$SiO_2 + 6HF\uparrow \longrightarrow 2H_2O + H_2SiF_6$$

Powstający w wyniku reakcji kwas fluorokrzemowy H_2SiF_6 rozkłada się pod wpływem stężonego H_2SO_4 na fluorowodór i gazowy czterofluorek krzemu SiF_4

$$H_2SiF_6 \longrightarrow 2HF\uparrow + SiF_4$$

Następnie wydzielony SiF_4 reaguje ze znajdującą się na druciku wodą tworząc żel kwasów krzemowych:

$$3SiF_4 + 3H_2O \longrightarrow H_2SiO_3\downarrow + 2H_2SiF_6$$

$$3SiF_4 + 4H_2O \longrightarrow H_4SiO_4\downarrow + 2H_2SiF_6$$

2. **Odbarwianie tiocyjanianowego (rodankowego kompleksu żelaza(III).** Jeżeli do lekko kwaśnego (np. 0,01 molowego HCl) roztworu rodankowych kompleksów żelaza(III) dodać roztworu zawierającego jony fluorkowe, następuje odbarwienie się roztworu w wyniku tworze-

nia się trwalszego kompleksu fluorkowego. Na przykład z jonem $[Fe(SCN)_2]^+$ reakcja przebiega następująco:

$$[Fe(SCN)_2]^+ + 6F^- \longrightarrow [FeF_6]^{3-} + 2SCN^-$$

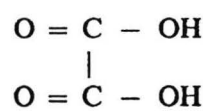
3. **Trawienie szkła.** W tej próbie wykorzystuje się reakcję rozpuszczania krzemionki przez kwas fluorowodorowy:

$$SiO_2 + 4HF \longrightarrow SiF_4\uparrow + 2H_2O$$

Przeprowadza się próbę w sposób następujący: suchą pozostałość otrzymaną po odparowaniu do sucha badanego (obojętnego lub alkalicznego) roztworu, umieszcza się na odtłuszczonej i wysuszonej płytce szklanej i dodaje się 2-3 krople stężonego H_2SO_4. Zwilżone miejsce ogrzewa się lekko od spodu lub pozostawia się płytkę bez ogrzewania przez 20 min. Po spłukaniu substancji z szybki i wytarciu do sucha widać na szkle metalową plamę wytrawionego szkła, jeżeli badany roztwór zawierał fluorki.

30.1.17. Jon szczawianowy $C_2O_4^{2-}$

Jon szczawianowy jest anionem kwasu szczawiowego $H_2C_2O_4$.



Jest to dwuzasadowy kwas organiczny, średniej mocy. W roztworach wodnych dysocjuje w znacznym stopniu w myśl równania:

$$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2H^+ + C_2O_4^{2-}$$

Wolny kwas jest białą, krystaliczną substancją, rozpuszczalną w wodzie.

Sole tego kwasu – szczawiany – są w większości trudno rozpuszczalne w wodzie. Do rozpuszczalnych należą szczawiany litowców,

magnezu i amonu. Wszystkie szczawiany rozpuszczają się w kwasach mineralnych. Liczne szczawiany są rozpuszczalne w roztworach szczawianów metali alkalicznych, z którymi tworzą związki kompleksowe (np. Fe(III), Cr(III), Al(III)).

30.1.18. Reakcje jonu $C_2O_4^{2-}$

1. Chlorek wapniowy $CaCl_2$ wytrąca z roztworów szczawianów biały osad szczawianu wapnia CaC_2O_4, rozpuszczalny w kwasach mineralnych, rozpuszczalny w CH_3COOH.

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \longrightarrow CaC_2O_4\downarrow$$

Podobną rozpuszczalność posiada osad fluorku wapnia. Aby nie popełnić błędu należy sprawdzić własności redukujące otrzymanego osadu (patrz rozdział 29.4.1).

2. Ogrzewanie suchej pozostałości (po odparowaniu badanego roztworu) ze stężonym kwasem siarkowym powoduje rozkład szczawianów z wydzieleniem tlenku i dwutlenku węgla

$$H_2C_2O_4 + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{ogrzew.}} CO\uparrow + CO_2\uparrow + H_2SO_4 \cdot H_2O$$

Kwas siarkowy działa jako środek odwadniający. Wydzielający się z rozkładu kwasu szczawiowego tlenek węgla pali się niebieskim płomieniem.

30.2. II grupa anionów

Do II grupy anionów należą: Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, S^{2-}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ i inne.

30.2.1. Jon chlorkowy Cl^-

Jon chlorkowy Cl^- jest anionem kwasu chlorowodorowego, należącego do najmocniejszych kwasów mineralnych. Kwas ten, zwany również solnym, jest roztworem gazowego chlorowodoru w wodzie. Jest kwasem łatwo lotnym. Roztwory wodne chlorków mocnych zasad, jak NaCl, KCl mają odczyn obojętny, natomiast roztwory chlorków słabych zasad, jak NH_4Cl mają, na skutek hydrolizy, odczyn kwaśny.

Większość chlorków jest w wodzie łatwo rozpuszczalna. Do trudno rozpuszczalnych należą: chlorki srebra(I), rtęci(I), ołowiu(II), miedzi(I) oraz tzw. zasadowe sole bizmutu(III), antymonu(III), cyny(II) i cyny(IV).

30.2.2. Reakcje jonu Cl^-

1. Azotan srebra $AgNO_3$ wytrąca z roztworów chlorków biały, serowaty osad AgCl. Na świetle osad staje się szarofioletowy albo nawet czernieje (rozkład i powstawanie metalicznego srebra — reakcja fotochemiczna). Osad AgCl nie rozpuszcza się w kwasach np. HNO_3. Łatwo rozpuszczają go wszystkie substancje zdolne wiązać Ag^+ w dostatecznie trwałe zespoły (np. NH_4OH, $Na_2S_2O_3$, KCN).

W obecności zasady amonowej reakcja przebiega według równania:

$$AgCl + 2NH_4OH \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H_2O$$

Po zakwaszeniu roztworu ponownie wytrąca się osad AgCl (patrz rozdział 9.3.3).

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H^+ \longrightarrow AgCl\downarrow + 2NH_4^+$$

W porównaniu z chlorkiem srebra, jodek srebra ma znacznie mniejszy iloczyn rozpuszczalności i w roztworze amoniaku praktycznie się nie rozpuszcza. Natomiast AgBr rozpuszcza się tylko w nieznacznym

stopniu. Jednak tą rozpuszczalność można bardzo obniżyć, jeżeli do tej reakcji weźmiemy 12% roztwór $(NH_4)_2CO_3$, zawierający wskutek hydrolizy

$$(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4HCO_3 + NH_4OH$$

wolny amoniak w stosunkowo niedużym stężeniu. Jeżeli będziemy energicznie wstrząsać z tym roztworem osad AgCl i AgBr, to chlorek srebra w znacznych ilościach przejdzie do roztworu w postaci soli zespolonej $[Ag(NH_3)_2]Cl$, natomiast AgBr nie rozpuści się prawie wcale. Jeżeli nierozpuszczalną pozostałość odsączymy, a do roztworu dodamy KBr, to w przypadku obecności $[Ag(NH_3)_2]Cl$ stężenie jonów Ag^+ okaże się dostateczne, aby wartość Ir_{AgBr} została przekroczona. Pojawi się wówczas w roztworze obfite białożółte zmętnienie AgBr, co jest dowodem obecności jonów chlorkowych. Jeżeli jonów Cl^- w roztworze nie było, pozostanie on prawie przezroczysty.

Do rozpuszczania osadu AgCl można użyć również mieszaniny, zawierającej 0,25 molowy NH_4OH, 0,25 molowy KNO_3 i 0,01 molowy $AgNO_3$. W roztworze tym oprócz NH_4OH znajdują się jony $[Ag(NH_3)_2]^+$, które są również produktem reakcji zachodzącej podczas rozpuszczania w amoniaku chlorowcowych soli srebra, np.

$$AgBr + 2NH_4OH \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + Br^- + 2H_2O$$

a wobec tego obniżają ich rozpuszczalność, tj. przesuwają równowagę reakcji w lewo.

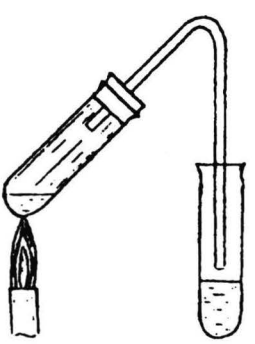
Jeżeli więc podziałamy amoniakalnym roztworem $AgNO_3$ na mieszaninę AgCl, AgBr i AgI, wówczas do roztworu przejdzie jedynie AgCl, który wykryjemy zakwaszając roztwór kwasem azotowym. Jest to najwygodniejsza metoda wykrywania jonu Cl^- w obecności jonów Br^- i I^-.

W przypadku obecności anionów SCN^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ i $[Fe(CN)_6]^{3-}$ wykrycie chlorków jest utrudnione. Sposób postępowania w takim przypadku pdany jest w rozdziale 31.1 pkt.c.

2. Reakcja z dwuchromianem potasu i kwasem siarkowym (tzw. reakcja chromylowa).

Reakcję tę przeprowadzamy ze stałym chlorkiem (jeżeli dysponujemy roztworem należy go wcześniej odparować do sucha) roztartym z 2-3 krotnie większą ilością stałego $K_2Cr_2O_7$. Mieszaninę tą wsypujemy do suchej probówki, zamykanej korkiem z rurką szklaną, służącą do odprowadzania gazu (rys. 20) i wlewamy nieco stężonego H_2SO_4. Po zamknięciu probówki korkiem, koniec rurki umieszczamy w drugiej probówce zawierającej 1-2 cm^3 rozcieńczonego roztworu amoniaku. (Nie należy zanurzać końca rurki w roztworze NH_4OH, gdyż w tym przypadku mógłby on zostać wciągnięty do probówki z H_2SO_4, co spowodowałoby wybuch). Probówkę z reagującą mieszaniną lekko ogrzewamy; przebiegają wówczas następujące reakcje: $K_2Cr_2O_7$ reaguje z np. NaCl w obecności H_2SO_4 z utworzeniem lotnego związku chromu, mianowicie chlorku chromylu CrO_2Cl_2

$$4NaCl + K_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2CrO_2Cl_2\uparrow + K_2SO_4 + \\ + 2Na_2SO_4 + 3H_2O$$



Rys. 20. Zestaw do wykonania reakcji chromylowej

Powstały chlorek chromylu w drugiej probówce reaguje z roztworem amoniaku tworząc chromian amonu

$$CrO_2Cl_2 + 4NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_2CrO_4 + 2NH_4Cl + 2H_2O$$

Pojawiające się żółte zabarwienie chromianu w probówce z roztworem amoniaku świadczy o obecności jonów Cl^- w badanym roztworze. Chromian można wykryć dodatkowo, wykonując reakcję z H_2O_2 w obecności H_2SO_4. Powstaje wówczas kwas nadtlenochromowy H_2CrO_6. W prawidłowym przebiegu tej reakcji przeszkadzają utleniacze (MnO_4^-, NO_3^-, ClO_3^-), gdyż może nastąpić utlenianie jonów Cl^- do wolnego Cl_2. Także reduktory (S^{2-}, NO_2^-, SO_3^{2-}, CNS^-) przeszkadzają w przebiegu reakcji, gdyż redukują Cr(VI) do Cr(III). Można temu zapobiec dodając nadmiar $K_2Cr_2O_7$. Chlorki trudno rozpuszczalne jak AgCl, $HgCl_2$ również mogą nie utworzyć chlorku chromylu.

30.2.3. Jon bromkowy Br^-

Jon bromkowy Br^- jest anionem mocnego kwasu bromowodorowego HBr. Kwas ten jest roztworem gazowego bromowodoru w wodzie.

Spośród soli kwasu bromowodorowego – bromków – do trudno rozpuszczalnych w wodzie należą sole Ag(I), Hg(I), Cu(I), Pb(II) oraz tzw. „zasadowe" sole Bi(III) i Sb(III). Wszystkie pozostałe są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Bromki są trudniej rozpuszczalne niż odpowiadające im chlorki.

30.2.4. Reakcje jonu Br^-

1. Azotan srebra $AgNO_3$ wytrąca z roztworów bromków żółtawy osad AgBr, nierozpuszczalny w HNO_3. Ulega on rozkładowi pod wpływem światła, analogicznie do AgCl. AgBr rozpuszcza się w cyjankach i tiosiarczanach, dając jony kompleksowe np.

$$AgBr + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Br^-$$

Dosyć trudno rozpuszcza się w NH_4OH, praktycznie jest nierozpuszczalny w amoniakalnym roztworze $AgNO_3$. Bromek srebra łatwo ulega redukcji pod wpływem pyłu cynkowego (podobnie jak AgCl) w obecności 1 molowego H_2SO_4. Przebiega wówczas następująca reakcja:

$$2AgBr + Zn \longrightarrow Ag\downarrow + Zn^{2+} + 2Br^-$$

Powstające srebro wydziela się jako czarny osad, a jony bromkowe przechodzą do roztworu, w którym można je wykryć.

2. Woda chlorowa (woda nasycona gazowym chlorem) utlenia jony Br^- do wolnego Br_2 o barwie brunatnoczerwonej

$$2Br^- + Cl_2 \longrightarrow Br_2 + 2Cl^-$$

Do reakcji bierzemy kilka kropel roztworu badanego, zakwaszamy go 1 molowym H_2SO_4 i dodajemy około 1 cm^3 benzenu lub chloroformu. Następnie dodajemy kroplami wodę chlorową, mocno wstrząsając probówką. W przypadku obecności jonów Br^- warstwa organiczna zabarwi się na charakterystyczny dla bromu kolor czerwono-brunatny. Po dodaniu nadmiaru wody chlorowej zabarwienie staje się żółtawe wskutek powstania połączenia BrCl. Z tego powodu należy unikać zbyt szybkiego dodawania roztworu wody chlorowej.

30.2.5. Jon jodkowy I^-

Jon jodkowy I^- jest anionem mocnego kwasu jednowodorowego HI, który otrzymujemy przez rozpuszczenie gazowego HI w wodzie.

Do nierozpuszczalnych w wodzie soli tego kwasu należą jodki: srebra(I), rtęci(I) i (II), ołowiu(II), miedzi(I), bizmutu(III). Trudnorozpuszczalny jest BiOI (jodek tlenku bizmutu).

30.2.6. Reakcje jonu I^-

1. Azotan srebra $AgNO_3$ wytrąca z roztworów jodków żółty osad AgI, nierozpuszczalny w HNO_3 i NH_4OH. Rozpuszcza się on natomiast w nadmiarze cyjanków i tiosiarczanów, tworząc jony kompleksowe. Jodek srebra rozkłada się pod wpływem cynku i w obecności 1 molowego H_2SO_4

$$2AgI + Zn \longrightarrow 2Ag\downarrow + Zn^{2+} + 2I^-$$

2. Jony Hg^{2+} wytrącają z roztworów zawierających jony I^- ceglastoczerwony osad jodku rtęci(II), rozpuszczalny w nadmiarze jodków z utworzeniem bezbarwnego, kompleksowego jonu jodortęcianowego $[HgI_4]^{2-}$

$$Hg^{2+} + 2I^- \rightleftharpoons HgI_2$$

$$HgI_2 + 2I^- \rightleftharpoons [HgI_4]^{2-}$$

3. Azotany (III) (azotyny) (potasu i sodu) utleniają jony jodkowe (w obecności H_2SO_4 lub HCl)

$$2I^- + 2NO_2^- + 4H^+ \longrightarrow I_2 + 2H_2O + 2NO\uparrow$$

Powstający w wyniku reakcji I_2 wytrąca się jako ciemnoszary osad lub barwi roztwór na brunatno. W odróżnieniu od jonów I^- azotan (III) (azotyn) nie utlenia jonów Br^-.

Wykorzystując lotność wolngo I_2 można za pomocą azotanu(III) (azotynu) usunąć jony I^- z roztworu. W tym celu roztwór zakwaszamy 1 molowym H_2SO_4, dodajemy roztworu azotanu(III) (azotynu) i gotujemy aż do zniknięcia brunatnego zabarwienia I_2. W miarę odparowywania roztworu należy rozcieńczać go wodą, aby nie ulotnił się również HBr.

4. Woda chlorowa utlenia jony I^- do wolnego I_2. Jest to reakcja pozwalająca na jednoczesne wykrywanie jonów I^- i Br^-, bez konieczności ich rozdzielania. W celu przeprowadzenia reakcji mieszamy ze sobą po 2-3 krople roztworu KI i KBr (nie więcej), rozcieńczamy je 1-2 cm^3 wody destylowanej i otrzymany roztwór zakwaszamy H_2SO_4. Dolewamy 1-2 cm^3 benzenu, a następnie kroplami dodajemy wodę chlorową, dokładnie wstrząsając ciecz po każdej kropli.

Pierwszy utlenia się jon jodkowy, jako mocniejszy spośród dwu obecnych w roztworze reduktorów. Reakcja przebiega zgodnie z równaniem:

$$2I^- + Cl_2 \longrightarrow I_2 + 2Cl^-$$

Warstwa benzenowa zabarwia się na charakterystyczny dla I_2 fioletowy kolor. Po dodaniu dalszych porcji wody chlorowej zabarwienie znika, gdyż I_2 utlenia się do kwasu jodowego (V) HIO_3.

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O \longrightarrow 2HIO_3 + 10HCl$$

W obecności jonów Br^- po zniknięciu fioletowej barwy jodu, pojawia się czerwonobrunatne zabarwienie Br_2, które przechodzi w końcu w żółte zabarwienie BrCl.

Do reakcji tej należy brać bardzo mało roztworu badanego na Br^- i I^-, a wodę chlorową dodawać kroplami. W przeciwnym razie na utlenienie I_2 możemy użyć bardzo wiele wody chlorowej i przeoczyć zabarwienie wywołane przez Br_2, albo też zabrwienie I_2 zniknie natychmiast po pojawieniu się i możemy nie wykryć jonów I^-.

30.2.7. Jon tiocyjanianowy (rodankowy) SCN^-

Kwas tiocyjanowodorowy (rodanowodorowy) jest kwasem mocnym. Wolny kwas jest bezbarwną cieczą o ostrej woni. Jego wzór, ze względu na następujące powiązanie atomów w cząsteczce

$$H - S - C \equiv N$$

piszemy jako HSCN.

Jego sole – tiocyjaniany – są w większości rozpuszczalne w wodzie; trudno rozpuszczalne są sole srebra, rtęci, miedzi i ołowiu.

Zarówno kwas rodanowodorowy, jak i jego sole wykazują silne własności redukujące.

30.2.8. Reakcje jonu SCN^-

1. Azotan srebra wytrąca z roztworów rodanków biały, serowaty osad tiocyjanianu srebrowego

$$Ag^+ + SCN^- \longrightarrow \downarrow AgSCN$$

Osad ten rozpuszcza się w amoniaku (jednak znacznie trudniej niż AgCl) oraz w nadmiarze jonów rodankowych.

$$\downarrow AgSCN + SCN^- \longrightarrow [Ag(SCN)_2]^-$$

2. Jony Fe(III) tworzą z jonami SCN^- rozpuszczalny związek o charakterystycznym, krwistoczerwonym zabarwieniu.

$$Fe^{3+} + 3SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)_3$$

W reakcji tej oprócz $Fe(SCN)_3$ powstaje szereg jonów kompleksowych tiocyjanianożelaza(III) zaczynając od $Fe(SCN)^{2+}$, a kończąc na $Fe(SCN)^{3-}$. Reakcję należy wykonywać w obecności HCl, gdyż zakwaszenie roztworu utrudnia wiązanie Fe^{3+} w zespoły przez $C_2O_4^{2-}$, F^-, PO_4^{3-}, jeżeli są one obecne. W wykonaniu reakcji przeszkadzają także jony $[Fe(CN)_6]^{4-}$, które z jonami Fe^{3+} tworzą osad błękitu pruskiego, maskującego obecność jonów SCN^-. Zabarwienie $Fe(SCN)_3$ można wówczas obserwować po dodaniu nadmiaru Fe^{3+} i odsączeniu osadu. Octany tworzą z Fe^{3+} czerwonobrunatne zabarwienie, które jednak, w odróżnieniu od rodankowego kompleksu żelaza nie przechodzi do warstwy eterowej. Obecność reduktorów S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ i SO_3^{2-} również przeszkadza w wykonaniu reakcji, ponieważ jony Fe^{3+} redukują się do Fe^{2+}. W tym wypadku konieczny jest nadmiar odczynnika.

3. Sole kobaltu(II) tworzą z rodankami użytymi w nadmiarze w stosunku do Co(II) związki kompleksowe, rozpuszczalne w alkoholu amylowym, o zabarwieniu niebieskim.

$$Co^{2+} + 4SCN^- \longrightarrow [Co(SCN)_4]^{2-}$$

30.2.9. Jon siarczkowy S^{2-}

Jon siarczkowy S^{2-} jest anionem słabego kwasu siarkowodorowego. Kwas ten jest wodnym roztworem gazowego siarkowodoru H_2S. Jest to gaz bezbarwny, silnie trujący, o bardzo intensywnym, od-

rażającym zapachu zgniłych jaj. Nasycony roztwór gazu w temp. 25°C jest w przybliżeniu 0,1 molowym kwasem siarkowodorowym, który dysocjuje w dwóch etapach dając jon HS^- (wodorosiarczkowy) i S^{2-} (siarczkowy). Z powodu hydrolizy jon S^{2-}, nawet w roztworach zawierających rozpuszczalne siarczki, jest obecny tylko w niewielkich stężeniach, ponieważ jony S^{2-} i HS^- pozostają w roztworze w równowadze dając te same reakcje

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$$

Dobrze rozpuszczalne w wodzie są tylko siarczki metali alkalicznych i siarczek amonowy, słabiej siarczki wapniowców. Pozostałe są nierozpuszczalne w wodzie.

30.2.10. Reakcje jonu S^{2-}

1. Jony Ag^+ wydzielają z roztworów zawierających jony S^{2-} czarny osad siarczku srebra Ag_2S

$$2Ag^+ + S^{2-} \longrightarrow \downarrow Ag_2S$$

Osad ten rozpuszcza się na gorąco w rozcieńczonym kwasie azotowym, przy czym wytrąca się siarka koloidowa

$$3Ag_2S + 2NO_3^- + 8H^+ \longrightarrow 6Ag^+ + 3S^o + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

2. Kwasy, np. rozcieńczony H_2SO_4 i HCl, rozkładają wiele siarczków wydzielając gazowy H_2S, np.

$$K_2S + H_2SO_4 \longrightarrow H_2S\uparrow + K_2SO_4$$

$$MnS + 2HCl \longrightarrow H_2S\uparrow + MnCl_2$$

Siarkowodór możemy wykryć po charakterystycznym zapachu zgniłych jaj, a także po szczernieniu bibuły zwilżonej roztworem $Pb(CH_3COO)_2$

albo ołowianu(II) Na_2PbO_2, umieszczonej u wylotu probówki, z której wydziela się H_2S.

$$H_2S + Pb(CH_3COO)_2 \longrightarrow \downarrow PbS + 2HCH_3COO$$

$$H_2S + Na_2PbO_2 \longrightarrow \downarrow PbS + 2NaOH$$

Siarczki, które nie rozkładają się pod wpływem kwasów można rozłożyć mieszając z pyłem cynkowym i dodając HCl. Razem z wodorem będzie się wydzielał siarkowodór, który można wykryć podanymi wyżej metodami.

3. Tzw. nitroprusydek sodowy $Na_2[Fe(CN)_5(NO)]$ tworzy z jonami S^{2-} (ale nie z jonami HS^-) charakterystyczne, czerwonofioletowe zabarwienie związku kompleksowego $Na_4[Fe(CN)_5NOS]$. Wolny kwas siarkowodorowy, tworzący niemal wyłącznie jony HS^-, nie wywołuje zabarwienia. Natomiast po dodaniu zasady zabarwienie pojawia się, gdyż powstaje wtedy dostatecznie duże stężenie koniecznych do przebiegu reakcji jonów S^{2-}

$$H_2S + 2OH^- \longrightarrow S^{2-} + 2H_2O$$

4. Wykrycie jonów S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ i SO_3^{2-} obok siebie wymaga przeprowadzenia systematycznej analizy, gdyż niektóre spośród nich przeszkadzają w wykryciu innych. Tak np. jeżeli badany roztwór zawiera jony S^{2-} i SO_3^{2-} to po zakwaszeniu wydzielać się będą jednocześnie H_2S i SO_2, które reagują między sobą

$$SO_2 + 2H_2S \longrightarrow \downarrow 3S + 2H_2O$$

W wyniku tej reakcji zaobserwujemy wydzielanie się tylko tego gazu, który występuje w nadmiarze. Jeżeli będzie to SO_2, to zakwaszeniu roztworu towarzyszyć będą te same zjawiska (wydzielanie SO_2 i S), które zachodzą w przypadku obecności jonów $S_2O_3^{2-}$. W ten sposób moglibyśmy fałszywie wnioskować o obecności tego jonu w roztworze. Jeżeli w mieszaninie będą obok siebie jony SO_3^{2-} i $S_2O_3^{2-}$, to po zakwaszeniu będzie się ona zachowywała tak, jakby w roztworze były tylko jony $S_2O_3^{2-}$.

Systematyczny tok analizy podczas wykrywania jonów S^{2-}, SO_3^{2-} i $S_2O_3^{2-}$ podany jest w tabeli 29. Opiera się on na małej rozpuszczalności w wodzie $SrSO_3$ (SrS i SrS_2O_3 są rozpuszczalne) i małej rozpuszczalności w wodzie ZnS (ZnS_2O_3 jest rozpuszczalny).

Tabela 29

Tok analizy mieszaniny anionów S^{2-}, SO_3^{2-} i $S_2O_3^{2-}$

<table>
<tr><td colspan="3">1. Oddzielenie jonu SO_3^{2-}.
Do oddzielnej porcji badanego roztworu dodajemy $SrCl_2$ lub $Sr(NO_3)_2$, aż do całkowitego wytrącenia osadu. Wytrącony osad pozostawiamy na 10 min., a następnie odsączamy i dokładnie przemywamy.</td></tr>
<tr><td>Osad: $SrSO_3$, $SrSO_4$ i inne sole strontu</td><td colspan="2">Przesącz: S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$
i inne aniony</td></tr>
<tr><td rowspan="3">2. Wykrycie jonu SO_3^{2-}.
Osad przenosimy do probówki i dodajemy rozc. HCl. Wydzielanie SO_2, a także odbarwienie dodawanego kroplami roztworu I_2 świadczy o obecności SO_3^{2-}.</td><td colspan="2">3. Oddzielenie jonu S^{2-}.
Dodajemy do roztworu CH_3COONa i wytrącamy osad roztworem $ZnCl_2$. Sprawdzamy całkowitość strącenia, po czym osad odsączamy i przemywamy.</td></tr>
<tr><td>Osad: ZnS i inne sole cynku</td><td>Roztwór: $S_2O_3^{2-}$ i inne aniony</td></tr>
<tr><td>4. Wykrycie jonu S^{2-}.
Osad zalewamy HCl lub H_2SO_4. Wydzielanie się H_2S świadczy o obecności jonu S^{2-}.</td><td>5. Wykrycie jonu $S_2O_3^{2-}$.
W przesączu wykonujemy reakcje na jon $S_2O_3^{2-}$ (wpływ kwasów, reakcja z $AgNO_3$ itp.).</td></tr>
</table>

30.2.11. Jon heksacyjanożelazianu(II) (żelazocyjankowy) – $[Fe(CN)_6]^{4-}$

Jon heksacyjanożelazianu(II) jest anionem mocnego kwasu heksacyjanożelazowego(II). W stanie wolnym jest to substancja stała, koloru białego, łatwo rozpuszczalna w wodzie, nietrwała. Z soli tego kwasu – heksacyjanożelazianów(II) – tylko sole metali alkalicznych i berylowców są rozpuszczalne w wodzie. Mają one zabrwienie żółtozielonkawe.

30.2.12. Reakcje jonu $[Fe(CN)_6]^{4-}$

1. Azotan srebra $AgNO_3$ wytrąca z roztworów heksacyjanożelazianu (II) biały osad

$$4Ag^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow \downarrow Ag_4[Fe(CN)_6]$$

nierozpuszczalny w kwasie azotowym i w amoniaku. Stężony kwas azotowy utlenia osad soli srebrowej do heksacyjanożelazianu(III), zabarwionego na pomarańczowo.

2. Sole Fe(III) wytrącają ze słabo zakwaszonych roztworów osad tzw. błękitu pruskiego:

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow \downarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

Zbyt mocne zakwaszenie roztworu jest niekorzystne, ponieważ wówczas osad uległby rozpuszczeniu. Zasady rozkładają osad błękitu pruskiego z utworzeniem $Fe(OH)_3$.

W wykonaniu tej reakcji może przeszkadzać duże stężenie jonów SCN^- oraz I^-. W ich obecności reakcję należy wykonywać w sposób następujący. Do 2 cm^3 badanego roztworu wprowadzamy równą objętość roztworu $PbSO_4$ w octanie amonowym i wstrząsamy zawartością. Następnie dodajemy 1 cm^3 roztworu $Pb(NO_3)_2$ i ogrzewamy do wrzenia. Z nad osadu zlewamy ciecz (może być lekko mętna), a osad zalewamy wodą destylowaną i wstrząsamy. Gdy osad opadnie, zlewamy ciecz całkowicie, a do osadu dodajemy 1 cm^3 rozcieńczonego H_2SO_4 i 1 cm^3 roztworu zawierającego jony Fe^{3+}. W obecności $[Fe(CN)_6]^{4-}$ powstaje osad błękitu pruskiego. W metodzie tej wykorzystuje się rozpuszczalność $Pb(SCN)_2$ i PbJ_2 w octanie amonowym, natomiast $Pb_2[Fe(CN)_6]$ jest o wiele trudniej rozpuszczalny.

3. Siarczan miedziowy $CuSO_4$ wytrąca czerwonobrunatny osad heksacyjynożelazianu(II) miedzi(II)

$$2Cu^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow Cu_2[Fe(CN)_6]$$

Jest on nierozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie octowym, natomiast rozpuszcza się w amoniaku, barwiąc roztwór na niebiesko.

Systematyczny tok analizy podczas wykrywania jonów S^{2-}, SO_3^{2-} i $S_2O_3^{2-}$ podany jest w tabeli 29. Opiera się on na małej rozpuszczalności w wodzie $SrSO_3$ (SrS i SrS_2O_3 są rozpuszczalne) i małej rozpuszczalności w wodzie ZnS (ZnS_2O_3 jest rozpuszczalny).

Tabela 29

Tok analizy mieszaniny anionów S^{2-}, SO_3^{2-} i $S_2O_3^{2-}$

<table>
<tr><td colspan="3">1. Oddzielenie jonu SO_3^{2-}.
Do oddzielnej porcji badanego roztworu dodajemy $SrCl_2$ lub $Sr(NO_3)_2$, aż do całkowitego wytrącenia osadu. Wytrącony osad pozostawiamy na 10 min., a następnie odsączamy i dokładnie przemywamy.</td></tr>
<tr><td>Osad: $SrSO_3$, $SrSO_4$ i inne sole strontu</td><td colspan="2">Przesącz: S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ i inne aniony</td></tr>
<tr><td rowspan="3">2. Wykrycie jonu SO_3^{2-}.
Osad przenosimy do probówki i dodajemy rozc. HCl. Wydzielanie SO_2, a także odbarwienie dodawanego kroplami roztworu I_2 świadczy o obecności SO_3^{2-}.</td><td colspan="2">3. Oddzielenie jonu S^{2-}.
Dodajemy do roztworu CH_3COONa i wytrącamy osad roztworem $ZnCl_2$. Sprawdzamy całkowitość strącenia, po czym osad odsączamy i przemywamy.</td></tr>
<tr><td>Osad: ZnS i inne sole cynku</td><td>Roztwór: $S_2O_3^{2-}$ i inne aniony</td></tr>
<tr><td>4. Wykrycie jonu S^{2-}.
Osad zalewamy HCl lub H_2SO_4. Wydzielanie się H_2S świadczy o obecności jonu S^{2-}.</td><td>5. Wykrycie jonu $S_2O_3^{2-}$.
W przesączu wykonujemy reakcje na jon $S_2O_3^{2-}$ (wpływ kwasów, reakcja z $AgNO_3$ itp.).</td></tr>
</table>

30.2.11. Jon heksacyjanożelazianu(II) (żelazocyjankowy) – $[Fe(CN)_6]^{4-}$

Jon heksacyjanożelazianu(II) jest anionem mocnego kwasu heksacyjanożelazowego(II). W stanie wolnym jest to substancja stała, koloru białego, łatwo rozpuszczalna w wodzie, nietrwała. Z soli tego kwasu – heksacyjanożelazianów(II) – tylko sole metali alkalicznych i berylowców są rozpuszczalne w wodzie. Mają one zabrwienie żółtozielonkawe.

30.2.12. Reakcje jonu $[Fe(CN)_6]^{4-}$

1. Azotan srebra $AgNO_3$ wytrąca z roztworów heksacyjanożelazianu (II) biały osad

$$4Ag^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow \downarrow Ag_4[Fe(CN)_6]$$

nierozpuszczalny w kwasie azotowym i w amoniaku. Stężony kwas azotowy utlenia osad soli srebrowej do heksacyjanożelazianu(III), zabarwionego na pomarańczowo.

2. Sole Fe(III) wytrącają ze słabo zakwaszonych roztworów osad tzw. błękitu pruskiego:

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow \downarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

Zbyt mocne zakwaszenie roztworu jest niekorzystne, ponieważ wówczas osad uległby rozpuszczeniu. Zasady rozkładają osad błękitu pruskiego z utworzeniem $Fe(OH)_3$.

W wykonaniu tej reakcji może przeszkadzać duże stężenie jonów SCN^- oraz I^-. W ich obecności reakcję należy wykonywać w sposób następujący. Do 2 cm^3 badanego roztworu wprowadzamy równą objętość roztworu $PbSO_4$ w octanie amonowym i wstrząsamy zawartością. Następnie dodajemy 1 cm^3 roztworu $Pb(NO_3)_2$ i ogrzewamy do wrzenia. Z nad osadu zlewamy ciecz (może być lekko mętna), a osad zalewamy wodą destylowaną i wstrząsamy. Gdy osad opadnie, zlewamy ciecz całkowicie, a do osadu dodajemy 1 cm^3 rozcieńczonego H_2SO_4 i 1 cm^3 roztworu zawierającego jony Fe^{3+}. W obecności $[Fe(CN)_6]^{4-}$ powstaje osad błękitu pruskiego. W metodzie tej wykorzystuje się rozpuszczalność $Pb(SCN)_2$ i PbJ_2 w octanie amonowym, natomiast $Pb_2[Fe(CN)_6]$ jest o wiele trudniej rozpuszczalny.

3. Siarczan miedziowy $CuSO_4$ wytrąca czerwonobrunatny osad heksacyjynożelazianu(II) miedzi(II)

$$2Cu^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow Cu_2[Fe(CN)_6]$$

Jest on nierozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie octowym, natomiast rozpuszcza się w amoniaku, barwiąc roztwór na niebiesko.

30.2.13. Jon heksacyjanożelazianu(III) – $[Fe(CN)_6]^{3-}$

Jon heksacyjanożelazianu(III) jest anionem mocnego kwasu heksacyjanożelazowego(III). Wolny kwas jest subsatncją stałą, barwy brunatnej, dobrze rozpuszczalną w wodzie. Jego wodne roztwory są trwałe.

Sole tego kwasu są trudnorozpuszczalne w wodzie. Wyjątek stanowią sole metali alkalicznych i wapniowców.

Jon $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ma zabarwienie żółte.

30.2.14. Reakcje jonu $[Fe(CN)_6]^{3-}$

1. Azotan srebra wytrąca z roztworów zawierających jony $[Fe(CN)_6]^{3-}$ pomarańczowo-czerwony osad heksacyjanożelazianu(II) srebra(I).

$$3Ag^+ + [Fe(CN)_6]^{3-} \longrightarrow \downarrow Ag_3[Fe(CN)_6]$$

Osad ten jest nierozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie azotowym, natomiast rozpuszcza się w amoniaku.

2. Jony Fe^{2+} wytrącają z roztworów $[Fe(CN)_6]^{3-}$ niebieski osad heksacyjanożelazianu(III) żelaza(II) tzw. błękit Turnbulla

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \longrightarrow \downarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

Jedynym anionem przeszkadzającym w tej reakcji jest jon $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Ponieważ praktycznie roztwory soli Fe^{2+} zawierają zawsze, wskutek utlenienia, nieco jonów Fe^{3+}, więc w obecności jonów $[Fe(CN)_6]^{4-}$ wytrąca się osad błękitu pruskiego, co uniemożliwia przekonanie się o obecności heksacyjanożelazianów(III), a nawet czasami może spowodować ich „wykrycie" w roztworze, który ich nie zawiera. Dlatego w obecności jonów $[Fe(CN)_6]^{4-}$ do wykrywania jonów $[Fe(CN)_6]^{3-}$ należy użyć zakwaszonego roztworu soli Mohra $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, wytrząsanego z amalgamatem cynku, w którym nie ma jonów Fe^{3+} (próba z KSCN).

3. Siarczan miedzi $CuSO_4$ wytrąca zielony osad heksacyjanożelazianu(III) miedzi(II)

$$3Cu^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \longrightarrow \downarrow Cu_3[Fe(CN)_6]_2$$

Osad ten jest trudnorozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach.

30.3. III grupa anionów

Do III grupy anionów należą: NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^-, ClO_3^- i inne.

30.3.1. Jon azotanowy(V) NO_3^-

Jon NO_3^- jest anionem jednego z najmocniejszych kwasów mineralnych – kwasu azotowego HNO_3. Czysty kwas azotowy jest bezbarwną cieczą, która miesza się z wodą we wszystkich proporcjach. Stężony kwas, używany w laboratoriach jest około 68%. Świeżo przygotowany kwas stężony jest cieczą bezbarwną, jednak pod wpływem światła ulega powolnemu rozkładowi. Powstający wówczas NO_2 rozpuszcza się w kwasie, powodując jego żółte zabarwienie.

Kwas azotowy jest silnym utleniaczem i z tego powodu różni się w wielu reakcjach od innych kwasów. Dlatego też stosuje się go w analizie do rozpuszczania metali i stopów nierozpuszczalnych w HCl lub H_2SO_4, do rozpuszczania wielu siarczków itp. Rodzaj produktów redukcji HNO_3 zależy od warunków, w jakich został on użyty. Aktywne metale np. cynk redukują rozcieńczony kwas azotowy do N_2O, N_2 i NH_4^+:

$$4Zn + 10H^+ + 2NO_3^- \longrightarrow 4Zn^{2+} + N_2O\uparrow + 5H_2O$$

$$5Zn + 12H^+ + 2NO_3^- \longrightarrow 5Zn^{2+} + N_2\uparrow + 6H_2O$$

$$4Zn + 10H^+ + NO_3^- \longrightarrow 4Zn^{2+} + NH_4^+ + 3H_2O$$

Mniej aktywna miedź redukuje rozcieńczony kwas azotowy do NO

$$3Cu + 8H^+ + 2NO_3^- \longrightarrow 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Podczas utleniania licznych substancji stężonym HNO_3 powstaje NO_2.

$$Cu + 2NO_3^- + 4H^+ \longrightarrow Cu^{2+} + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

Wszystkie sole kwasu azotowego – azotany – z wyjątkiem zasadowych soli bizmutu i rtęci są dobrze rozpuszczalne w wodzie.

30.3.2. Reakcje jonu NO_3^-

1. Reakcje z Cu i kwasem siarkowym. Do roztworu azotanu dodajemy trochę stężonego H_2SO_4 i kawałek metalicznej miedzi. Zawartość probówki ogrzewamy. Wydziela się wówczas brunatny gaz, najlepiej widoczny na tle białej kartki.

$$2NO_3^- + 8H^+ + 3Cu \longrightarrow 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2\uparrow \text{ (tlen z powietrza)}$$

Jednocześnie roztwór w probówce zmienia barwę na jasnoniebieską.

2. Reakcja z $FeSO_4$ w obecności stężonego H_2SO_4. Do nasyconego roztworu $FeSO_4$ dodajemy 2-3 krople roztworu badanego na azotany i mieszamy. Następnie, nachyliwszy probówkę pod kątem około 45°, wlewamy do niej ostrożnie po ściance stężony kwas siarkowy tak, aby ciecze się nie mieszały, a kwas utworzył na dnie probówki oddzielną warstwę. Jeżeli NO_3^- są obecne w roztworze na granicy zetknięcia się obu roztworów powstanie brunatna obrączka, której barwa pochodzi od utworzonego, nietrwałego związku zespolonego $[Fe(NO)SO_4]$. Reakcja przebiega dwustopniowo:

$$NO_3^- + 3Fe^{2+} + 4H^+ \longrightarrow 3Fe^{3+} + NO\uparrow + 2H_2O$$

$$FeSO_4 + NO\uparrow \longrightarrow [Fe(NO)SO_4]$$

Analogiczną reakcję dają również jony NO_2^-, z tą różnicą, że w przypadku wykrywania jonów NO_2^- wystarczy rozcieńczony H_2SO_4 lub CH_3COOH, a do wykrycia jonów NO_3^- konieczny jest stężony H_2SO_4.

W omawianej reakcji przeszkadzają również jony Br^- i J^-, które reagując ze stężonym H_2SO_4 uwalniają wolny J_2 i Br_2. Te wolne halogeny tworzą brązowy pierścień, który może być omyłkowo wzięty za obrączkę pochodzącą od jonów NO_3^-.

Również jony redukujące ($S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, S^{2-} i inne) przeszkadzają w powyższej reakcji. Można je usunąć z roztworu dodając Ag_2SO_4 i odwirowując osad.

3. Redukcja cynkiem albo glinem. Do probówki wlewamy niewielką objętość roztworu azotanu, dodajemy stężonego roztworu zasady i niewielką ilość pyłu cynkowego. Następnie całość ogrzewamy, w wyniku reakcji powstaje gazowy NH_3

$$NO_3^- + 4Zn + 7OH^- \longrightarrow NH_3 + 4ZnO_2^{2-} + 2H_2O$$

Jeżeli zamiast cynku zastosujemy sproszkowany glin metaliczny, to reakcja będzie przebiegać bardzo gwałtownie. Dlatego w tym przypadku prowadzimy ją bez ogrzewania i z rozcieńczonym roztworem zasady.

$$3NO_3^- + 8Al + 5OH^- + 2H_2O \longrightarrow 3NH_3\uparrow + 8AlO_2^-$$

W wykrywaniu NO_3^- tą metodą przeszkadza jon NH_4^+, który należy usunąć z roztworu przez gotowanie z zasadą. Jony NO_2^- dają reakcję podobną. Jony SCN^-, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ mogą również zredukować się do amoniaku.

4. Difenyloamina $(C_6H_5)_2NH$ daje z jonami NO_3^- w stężonym H_2SO_4 niebieskie zabarwienie, które powstaje na skutek utlenienia odczynnika przez powstający kwas azotowy. Podobne zabarwienie dają inne utleniacze jak np. NO_2^-, CrO_4^{2-}, Fe^{3+}, MnO_4^-, ClO_3^-. Reakcja staje się selektywna dla jonów NO_3^- po zredukowaniu innych utleniaczy siarczanem(IV) sodu w środowisku 3 molowego H_2SO_4. Azotany w tych warunkach nie redukują się.

Jeżeli obecne są jony I^-, to utleniają się one pod działaniem H_2SO_4 do I_2 i zabarwienie wolnego jodu może przesłaniać zabarwienie wywołane przez jony NO_3^-.

30.3.3. Jon azotanowy(III) (azotynowy) NO_2^-

Jon azotanowy(III) (azotynowy) NO_2^- jest anionem nietrwałego kwasu azotowego(III) (azotawego) HNO_2. W postaci wolnej kwas ten może występować jedynie w zimnych, rozcieńczonych roztworach wodnych, gdyż bardzo łatwo ulega rozkładowi na tlenki azotu i wodę.

$$2HNO_2 \longrightarrow N_2O_3\uparrow + H_2O$$

$$N_2O_3 \longrightarrow NO\uparrow + NO_2\uparrow$$

Kwas azotowy (III) jest kwasem średniej mocy, ulegającym reakcji dysproporcjonowania

$$3HNO_2 \rightleftharpoons HNO_3 + 2NO\uparrow + H_2O$$

W związku z tym może działać zarówno jako utleniacz jak i reduktor (w stosunku do mocnych utleniaczy), Azotany(III) (azotyny) są znacznie trwalsze od HNO_2. Wszystkie są rozpuszczalne w wodzie. Najtrudniej rozpuszczalny jest azotan(III) (azotyn) srebra, jednakże i on rozpuszcza się na gorąco. Trudno rozpuszczalne są tylko nieliczne sole zespolone zawierające jon NO_2^-, np. $K_3[Co(NO_2)_6]$; $(NH_4)_3[Co(NO_2)_6]$ i inne. Sole kwasu azotowego(III) (azotawego) wykazują zarówno własności utleniające jak i redukujące.

30.3.4. Reakcje jonu NO_2^-

1. Azotan srebra wytrąca z niezbyt rozcieńczonych roztworów azotanów(III) (azotynów) biały, krystaliczny osad azotanu(III) (azotynu) srebra $AgNO_2$, rozpuszczalny w nadmiarze azotanów(III), z utworzeniem jonu kompleksowego $Ag(NO_2)_2^-$

$$Ag^+ + NO_2^- \longrightarrow \downarrow AgNO_2$$

$$AgNO_2 + NO_2^- \rightleftharpoons Ag(NO_2)_2^-$$

$AgNO_2$ rozpuszcza się łatwo w wodzie na gorąco i w rozcieńczonym HNO_3.

2. Jodek potasu w obecności rozcieńczonego H_2SO_4 utlenia się pod wpływem azotanów(III) (azotynów) do wolnego jodu (patrz rozdział 30.2.6. pkt. 3).

$$2I^- + 2NO_2^- + 4H^+ \longrightarrow I_2 + 2NO\uparrow + 2H_2O$$

Podobnie reagują z jodkami i inne utleniacze o wystarczająco wysokim potencjale utleniająco-redukującym np. jony CrO_4^{2-}, AsO_4^{3-} (w środowisku silnie kwaśnym) i inne.

3. Al lub Zn w postaci pyłu w środowisku zasadowym redukuje jon NO_2^- (podobnie jak NO_3^-) do amoniaku

$$NO_2^- + 2Al + OH^- + H_2O \longrightarrow NH_3\uparrow + 2AlO_2^-$$

Jeżeli w roztworze są obecne sole amonowe, jon NH_4^+ należy wcześniej usunąć (patrz rozdział 30.3.2. pkt. 3).

4. Usuwanie azotanów(III) (azotynów) z roztworu. Ponieważ wykrywanie jonów NO_3^- w roztworze jest niemożliwe w obecności jonów NO_2^-, trzeba te ostatnie z roztworu usunąć. Jeżeli będziemy gotować roztwór zawierający azotany(III) (azotyny) ze stałym NH_4Cl to zajdzie reakcja:

$$NH_4^+ + NO_2^- \longrightarrow N_2\uparrow + 2H_2O$$

i nastąpi ich rozkład. Należy jednak pamiętać, że niewielka część jonów NO_2^- może utlenić się do NO_3^-. Dlatego obecność jonów NO_3^- możemy w roztworze stwierdzić z całą pewnością tylko wtedy, gdy reakcja na te jony będzie bardzo wyraźna.

Podobnie do soli amonowych działa mocznik w środowisku kwaśnym

$$CO(NH_2)_2 + 2NO_2^- + 2H^+ \longrightarrow CO_2 + 2N_2\uparrow + 3H_2O$$

30.3.5. Jon chloranowy(V) ClO_3^-

Jon chloranowy(V) ClO_3^- jest anionem mocnego kwasu chlorowego(V) $HClO_3$, istniejącego tylko w roztworze wodnym. Rozcieńczone roztwory $HClO_3$ są trwałe, nawet w pobliżu temperatury wrzenia i są prawie całkowicie zdysocjowane. Przy stężeniu wyższym niż 40%, a także przy ogrzewaniu powyżej 40°C kwas $HClO_3$ rozkłada się z wydzieleniem kwasu chlorowego(VII) (nadchlorowego) $HClO_4$, chloru i tlenu. (Konieczna jest duża ostrożność, ze względu na możliwość wybuchu ClO_2)

$$3HClO_3 \longrightarrow H_2O + HClO_4 + 2ClO_2\uparrow$$

$$2ClO_2 \longrightarrow Cl_2\uparrow + 2O_2\uparrow$$

$$3HClO_3 \longrightarrow H_2O + HClO_4 + Cl_2\uparrow + 2O_2\uparrow$$

Wszystkie sole $HClO_3$ – chlorany(V) – są dobrze rozpuszczalne w wodzie.

30.3.6. Reakcje jonu ClO_3^-

1. Stężony HCl redukuje chlorany(V) do chloru i sam utlenia się do wolnego chloru

$$ClO_3^- + 5Cl^- + 6H^+ \longrightarrow 3H_2O + 3Cl_2\uparrow$$

2. Metale, sole żelaza(II), siarczany(IV) oraz azotany(III) (azotyny) redukują chlorany(V) w roztworze kwaśnym do chlorków.

$$3Zn + ClO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 3Zn^{2+} + Cl^- + 3H_2O$$

$$6Fe^{2+} + ClO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 6Fe^{3+} + Cl^- + 3H_2O$$

$$3SO_3^{2-} + ClO_3^- \longrightarrow 3SO_4^{2-} + Cl^-$$

$$3NO_2^- + ClO_3^- \longrightarrow 3NO_3^- + Cl^-$$

Metale np. Zn i Al redukują chlorany(V) do chlorków, także i w roztworze zasadowym.

$$3Zn + 6OH^- + ClO_3^- \longrightarrow 3ZnO_2^{2-} + Cl^- + 3H_2O$$

Obecność chlorków w otrzymanych roztworach wskazuje na obecność chloranów(V) w roztworze badanym. Ponieważ w tych reakcjach przeszkadzają Cl^-, Br^-, I^-, SCN^- należy je wcześniej usunąć z roztworu przez dodanie $AgNO_3$ i oddzielenie wytrąconego osadu.

30.3.7. Jon octanowy CH_3COO^-

Jon octanowy CH_3COO^- jest anionem słabego, jednozasadowego kwasu octowego. Bezwodny CH_3COOH, często nazywamy kwasem lodowatym, jest bezbarwną cieczą, która zestala się na krystaliczną masę w temp. 16°C. Ma on drażniący zapach i miesza się z wodą we wszystkich proporcjach.

Sole kwasu octowego – octany – są dobrze rozpuszczalne w wodzie z wjątkiem soli Ag i Hg(I), oraz niektórych tzw. zasadowych octanów np. $Fe(OH)_2(CH_3COO)$ lub $Al(OH)_2(CH_3COO)$.

30.3.8. Reakcje jonu CH_3COO^-

1. Jony Ag^+ wytrącają ze stężonych roztworów octanów biały, dobrze rozpuszczalny w gorącej wodzie osad.

$$CH_3COO^- + Ag^+ \longrightarrow \downarrow CH_3COOAg$$

2. Chlorek żelaza(III) $FeCl_3$ w roztworach obojętnych, zawierających jony CH_3COO^- daje czerwonobrunatne zabarwienie octanu żelaza(III) – $Fe(CH_3COO)_3$. Po rozcieńczeniu roztworu wodą i zagotowaniu wydziela się brunatny osad soli zasadowej żelaza(III) $Fe(OH)_2CH_3COO$

$$Fe^{3+} + 3CH_3COO^- \longrightarrow Fe(CH_3COO)_3$$

$$Fe(CH_3COO)_3 + 2H_2O \longrightarrow \downarrow Fe(OH)_2CH_3COO + 2CH_3COOH$$

Czerwone zabarwienie, pochodzące od octanu żelazowego, niknie po dodaniu kwasu – jest to sposób odróżnienia od jonu SCN^-.

Roztwór badany powinien być obojętny (w środowisku zasadowym będzie wytrącał się osad wodorotlenku żelaza(III)) i nie zawierać jonów tworzących osady z jonami Fe^{3+} (CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SO_3^{2-} itd.). Jeżeli są one obecne, należy je wytrącić w środowisku obojętnym za pomocą jonów Ba^{2+}. Nie może być również obecny jon I^-, gdyż jony Fe^{3+} utleniłyby go do wolnego I_2 i roztwór, nawet w przypadku nieobecności jonów Fe^{3+} zabarwiłby się na kolor czerwonobrunatny. W przypadku obecności jonów I^-, należy je usunąć z roztworu za pomocą $AgNO_3$.

3. Alkohol etylowy ogrzewany z octanami w środowisku bezwodnym (wobec stężonego H_2SO_4) tworzy ester o przyjemnym zapachu

$$2CH_3COO^- + H_2SO_4 \longrightarrow 2CH_3COOH + SO_4^{2-}$$

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Do stałej soli octanowej (roztwór należy odparować do sucha i ostudzić) dodajemy 3-5 kropli etanolu i 2-3 krople stężonego H_2SO_4. Po ogrzaniu badamy na zapach.

31. TOK ANALIZY MIESZANINY ANIONÓW GRUP I-III

31.1. Próby wstępne

Próba na odczyn badanego roztworu. Jeżeli odczyn roztworu jest kwaśny, to aniony kwasów lotnych i nietrwałych CO_3^{2-} i $S_2O_3^{2-}$ nie mogą w nim być obecne. Jeżeli kwaśny roztwór nie ma także zapachu nie mogą być obecne również aniony S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ i NO_2^-.

Próba na obecność anionów I grupy i wykrycie jonu SO_4^{2-}. Do oddzielnej porcji obojętnego lub słabo zasadowego roztworu (roztwory kwaśne należy wcześniej zobojętnić np. za pomocą $Ba(OH)_2$) dodajemy roztworu $BaCl_2$. Wytrącenie się osadu wskazuje na obecność anionów I grupy (należy pamiętać, że aniony $S_2O_3^{2-}$ i BO_2^- tworzą osad z jonami Ba^{2+}, jeżeli ich roztwory są dostatecznie stężone). Jeżeli osad ten nie rozpuszcza się w rozcieńczonym (2 molowym HCl) obecny jest anion SO_4^{2-}. Nie należy stosować stężonego kwasu solnego, gdyż wytrąciłby się osad $BaCl_2$ (wpływ wspólnego jonu).

Próba na obecność anionów II grupy. Do kilku kropel badanego roztworu dodajemy nieco roztworu $AgNO_3$. Wytrącenie się czarnego osadu jest pierwszą wskazówką, świadczącą o obecności jonu S^{2-}. Jeżeli czarny osad nie wytrąca się od razu, ale kolor osadu zmienia się stopniowo od żółtego do czarnego wskazuje to na obecność jonu $S_2O_3^{2-}$. Jeżeli do tego osadu dodamy 6 molowego HNO_3 i podgrzejemy, a osad rozpuści się całkowicie to aniony Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ i $[Fe(CN)_6]^{3-}$ są nieobecne. Jeżeli osad nie rozpuszcza się całkowicie to wymienione wyżej aniony mogą być obecne. Wykrycie jonów SCN^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ i $[Fe(CN)_6]^{3-}$ w obecności chlorowców nie sprawia większych trudności, dlatego omówiony zostanie tylko sposób oddzielenia chlorowców od tych trzech anionów.

Z zakwaszonego HNO_3 roztworu badanego strącamy osad soli srebrowych. Odsączamy go, przenosimy do parowniczki i zalewamy stężonym kwasem azotowym. Następnie ogrzewamy całość na łaźni wodnej około godziny. Następuje utlenienie i rozkład AgSCN, $Ag_3[Fe(CN)_6]$ i $Ag_4[Fe(CN)_6]$, natomiast AgCl, AgBr i AgI pozostają w osadzie. Po ukończeniu ogrzewania zawartość parowniczki rozcieńczamy wodą, odsączamy i przemywamy osad. Część osadu wytrząsamy następnie ze specjalnym odczynnikiem rozpuszczającym AgCl (tj. roztwór amoniaku zawierający $AgNO_3$, patrz rozdz. 30.2.2. pkt. 1). Chlorek srebra rozpuszcza się wtedy częściowo tworząc $[Ag(NH_3)_2]Cl$. Po odsączeniu nierozpuszczalnej części osadu (AgI, AgBr i część AgCl) przesącz zakwaszamy HNO_3. Powstanie białego osadu AgCl świadczy o obecności jonów Cl^-.

Drugą część osadu, otrzymanego podczas gotowania ze stężonym HNO_3, zalewamy rozcieńczonym kwasem siarkowym i wrzucamy kawłek metalicznego cynku. Po pewnym czasie następuje redukcja Ag^+ i w roztworze otrzymujemy chlorowcowe sole cynku. W tym roztworze wykrywamy I^- i Br^- za pomocą wody chlorowej.

Próba na obecność anionów reduktorów i wykrywanie jonów S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ i SO_3^{2-}. Do 1 cm^3 badanego roztworu zakwaszonego 1 molowym H_2SO_4 dodajemy kroplami rozcieńczony roztwór I_2. Odbarwianie jodu wskazuje na obecność energicznych reduktorów tj. anionów S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ lub SO_3^{2-}, które należy wykrywać z kolejnych porcji roztworu postępując zgodnie z przepisami podanymi w rozdziałach 30.2.10; 30.1.6 i 30.1.4. Odbarwienie jodu, oprócz wymienionych powyżej, powodują również arseniny AsO_2^- w roztworze słabo kwaśnym.

Jeżeli próba z jodem da wynik ujemny, korzystne jest przeprowadzenie próby na obecność słabszych reduktorów. W tym celu do 2-3 cm^3 roztworu badanego zakwaszonego 1 molowym H_2SO_4 wprowadza się kroplami rozcieńczony roztwór $KMnO_4$. Jego odbarwianie świadczy o obecności takich reduktorów jak: NO_2^-, I^-, Br^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, SCN^-, $C_2O_4^{2-}$ (ten ostatni odbarwia roztwór $KMnO_4$ na gorąco). Oczywiście energiczne reduktory, odbarwiające roztwór I_2, tym bardziej odbarwiają roztwór nadmanganianu. Oprócz wymienionych wyżej odbarwiać mogą nadmanganian również chlorki na gorąco, w obecności kwasów mineralnych.

Próba na obecność anionów utleniających. Do oddzielnej porcji badanego roztworu zakwaszonego 1 molowym H_2SO_4 dodajemy roztworu KI i około 1 cm^3 benzenu. Jeżeli podczas wytrząsania tej mieszaniny pojawi się filoetowe zabarwienie warstwy benzenowej (na skutek wydzielania I_2) to wówczas możemy wnioskować o obecności takich utleniaczy jak NO_2^-, CrO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, ClO_3^- i $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Jon AsO_4^{3-} utlenia jony I^- jedynie w roztworach o dużym stężeniu jonów H^+. Dlatego ujemny wynik reakcji nie upoważnia do wysuwania wniosków o nieobecności jonów AsO_4^{3-}.

Próba na wydzielanie gazów. Do oddzielnej porcji roztworu (a jeszcze lepiej suchej substancji) dodajemy 1 molowego H_2SO_4 i lekko wstrząsamy zawartość probówki, ostrożnie stukając palcem po dolnej jej części. Jeżeli nie widać pęcherzyków gazu, zawartość probówki delikatnie ogrzewamy. Wydzielanie gazów (CO_2, SO_2, H_2S, NO_2) wskazuje na możliwą obecność jonów CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} i NO_2^-.

31.2. Wykrywanie poszczególnych anionów

Po stwierdzeniu na podstawie prób wstępnych, które aniony (spośród nie wykrytych dotychczas) mogą występować w roztworze, wykrywamy je w sposób opisany poniżej.

Wykrywanie jonu CO_3^{2-}. Do niewielkiej ilości stałej substancji badanej lub 1-2 cm^3 roztworu dodajemy rozcieńczonego H_2SO_4 lub HCl (w razie potrzeby lekko podgrzewamy). Wydzielający się gaz wprowadzamy do wody wapiennej lub barytowej. Zmętnienie tego roztworu jest dowodem obecności anionów CO_3^{2-} w substancji badanej. Jeżeli w poprzednich doświadczeniach wykryliśmy obecność jonów SO_3^{2-}, to do ich utlenienia niezbędne jest dodanie do roztworu badanego H_2O_2 lub $KMnO_4$. Kwas wprowadzamy dopiero po przeprowadzeniu tej reakcji.

Wykrywanie jonów PO_4^{3-}, AsO_4^{3-} i AsO_2^-. Jeżeli aniony AsO_4^{3-} i AsO_2^- w roztworze badanym są nieobecne to jon PO_4^{3-} wykrywamy reakcją z mieszaniną molibdenową (roztwór molibdenianu amonu z kwasem azotowym). W tym celu 0,5 cm^3 roztworu zagotowujemy

z 1-2 cm^3 6 molowego HNO_3, aby utlenić jony S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ i I^-. Do otrzymanego roztworu dodajemy po kropli około 5 cm^3 mieszaniny molibdenowej, ogrzanej do 40-50°C. Jeżeli osad nie wytrąca się, dodajemy trochę stałego NH_4NO_3, a po jego rozpuszczeniu, roztwór odstawiamy. Powstanie charakterystycznego, żółtego osadu świadczy o obecności jonów PO_4^{3-}.

Jeżeli obecność jonów AsO_4^{3-} i AsO_2^- jest możliwa, prowadzimy analizę według tabeli 26.

Wykrywanie jonów CrO_4^{2-} i SiO_3^{2-}. Na obecność jonów CrO_4^{2-} wykonujemy reakcję tylko wówczas, gdy roztwór ma zabarwienie żółte lub pomarańczowe. Wprowadzamy wówczas do probówki 1 cm^3 roztworu badanego i dodajemy do niego kroplę wskaźnika fenoloftaleiny. Jeżeli roztwór zabarwi się na kolor czerwony, świadczący o odczynie alkalicznym, wprowadzamy kroplami 1 molowy H_2SO_4, aż do odbarwienia, po czym dodajemy jeszcze kilka kropel kwasu. Następnie dodajemy do roztworu trochę alkoholu amylowego lub eteru oraz 1-2 krople H_2O_2 i probówkę natychmiast lekko wstrząsamy. Powstanie niebieskiego pierścienia (jony CrO_4^{2-} utleniają się do kwasu nadtlenochromowego H_2CrO_6) świadczy o obecności jonów CrO_4^{2-}.

Jony SiO_3^{2-} wykrywamy z oddzielnej próbki roztworu. Dodajemy do roztworu badanego trochę roztworu NH_4OH oraz nasyconego roztworu NH_4Cl lub NH_4NO_3 i ogrzewamy. Na obecność jonu SiO_3^{2-} wskazuje pojawienie się białego, bezpostaciowego osadu kwasów krzemowych. Reakcja ta jest jednoznaczna tylko pod warunkiem nieobecności w roztworze jonów tych pierwisatków, których związki obdarzone są właściwościami amfoterycznymi (Al, Zn, Sb).

Wykrywanie jonu $C_2O_4^{2-}$. Z roztworu zakwaszonego CH_3COOH wytrącamy osad soli wapniowych za pomocą $CaCl_2$. Osad ten, po odsączeniu i dokładnym przemyciu, badamy za pomocą manganianu(VII) (nadmanganianu) potasu na własności redukujące (patrz rozdz. 29.4.1).

Jony BO_2^- i F^- wykrywamy wykonując próby z oddzielnymi porcjami badanej substancji stałej (albo suchej pozostałości uzyskanej po odparowaniu dostatecznie dużej ilości badanego roztworu).

Część suchej pozostałości przenosimy do porcelanowej parowniczki, dodajemy około 1 cm^3 stężonego H_2SO_4 i alkoholu metylowego,

a następnie zapalamy. W obecności jonów BO_2^- płomień palącego się alkoholu zabarwia się na brzegach na zielono, na skutek powstawania lotnego estru – boranu metylowego.

Drugą część stałej substancji wprowadzamy do suchej probówki i zalewamy ją kilkoma kroplami stężonego H_2SO_4. Następnie wprowadzamy do probówki w uszku drucika kropelkę wody i trzymamy pewien czas nad powierzchnią reagującej mieszaniny. W obecności fluorku kropla mętnieje na skutek pochłonięcia przez wodę wydzielającego się lotnego fluorku krzemowego SiF_4, hydrolizującego z utworzeniem osadu kwasu krzemowego.

Wykrywanie jonów SCN^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Wykrywanie tych jonów wykonujemy w oddzielnych próbkach badanego roztworu, posługując się reakcjami opisanymi dokładnie wcześniej:

– jon SCN^- – za pomocą reakcji z solami żelaza (III) (rozdz. 30.2.8 pkt.2);

– jon $[Fe(CN)_6]^{4-}$ – za pomocą reakcji z solami żelaza (III).

W obecności jonów SCN^- i I^- należy zastosować modyfikację tej reakcji opisaną wcześniej (rozdz. 30.2.12 pkt.2);

– jon $[Fe(CN)_6]^{3-}$ – za pomocą reakcji z solami żelaza (II).

W przypadku obecności jonów $[Fe(CN)_6]^{4-}$, należy zastosować sposób postępowania opisany w rozdz. 30.2.14 pkt. 2.

Wykrywanie jonów I^- i Br^-. Jony I^- i Br^- wykrywamy w różny sposób w zależności od tego, czy w roztworze są obecne jony redukujące (S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$). Jeżeli stwierdzono wcześniej w roztworze obecność jonów SCN^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ i $[Fe(CN)_6]^{3-}$ należy wykrywać jony I^- i Br^- z roztworu otrzymanego po oddzieleniu tych jonów. Sposób postępowania podano wcześniej (patrz pkt. c).

Reduktory są nieobecne.

Do około 1 cm^3 (nie więcej) badanego roztworu, zakwaszonego 1 molowym H_2SO_4 dodajemy około 1 cm^3 benzenu, a następnie kroplami wodę chlorową (rozdz. 30.2.6. pkt.4). Jeżeli roztwór zawiera znaczne ilości jonów I^-, dobrze jest je usunąć z roztworu przez gotowanie z KNO_2 w środowisku kwaśnym (rozdz. 30.2.6. pkt.3) i dopiero wówczas przystąpić do wykrywania jonów bromkowych.

Reduktory są obecne.

Jeżeli w roztworze są obecne jony S^{2-}, SO_3^{2-} lub $S_2O_3^{2-}$, to pierwsze porcje wody chlorowej zostaną zużyte na ich utlenienie. Ponieważ

stężenie Cl_2 w wodzie jest niewielkie, do przeprowadzenia tej reakcji trzeba dodać ją w tak dużych ilościach, że jony I^- i Br^- mogą pozostać nie wykryte. Dlatego też jony S^{2-}, SO_3^{2-} i $S_2O_3^{2-}$ należy uprzednio utlenić za pomocą $KMnO_4$ w środowisku kwaśnym. Zaletą tego utleniacza jest fakt, że możemy go stosować w roztworze znacznie bardziej stężonym niż roztwór Cl_2. Ponad to o przebiegu reakcji utlenienia możemy wnioskować ze zmiany barwy roztworu. W celu wykonania reakcji bierzemy około 1 cm^3 roztworu zakwaszonego rozcieńczonym H_2SO_4 i dodajemy kroplami roztwór $KMnO_4$ do chwili, kiedy pojawi się nie znikające po zmieszaniu zabarwienie malinowe (nadmiar $KMnO_4$) albo żółtawobrunatne (wydzielony I_2 lub Br_2). Usuwamy je dodając rozcieńczonego 10-20 razy roztworu $Na_2S_2O_3$; dodajemy go po kropli, stale mieszając roztwór, unikamy nawet niewielkiego nadmiaru, który przeszkodziłby w wykryciu jonów I^- i Br^-. Otrzymany w ten sposób roztwór wolny jest od reduktorów i wykrywamy w nim jony I^- i Br^- metodą opisaną wyżej.

Opisana metoda daje dobre wyniki jedynie pod warunkiem starannej i dokładnej pracy. Ażeby zabezpieczyć się przed popełnieniem omyłki, w przypadku kiedy nie udaje się wykryć I^- i Br^- można sprawdzić dokładność wykonania doświadczenia w następujący sposób. Do probówki, w której prowadziliśmy reakcję, a wobec tego znajduje się w niej benzen i woda chlorowa, dodajemy 1-2 krople KI. Jeżeli po wytrząsaniu pojawi się charakterystyczne dla jodu zabarwienie fioletowe, znaczy to, że roztwór nie zawiera nic, co mogłoby przeszkadzać w wykryciu jonów I^- i Br^-. Wniosek o ich nieobecności był prawidłowy. Jeżeli natomiast po wprowadzeniu jonów I^- reakcja nie wykaże ich obecności, znaczy to, że albo reduktory nie zostały całkowicie usunięte albo wprowadzony został nadmiar $Na_2S_2O_3$. W takim przypadku reakcję utleniania należy powtórzyć z nową porcją badanego roztworu.

Wykrywanie jonu NO_2^-. O obecności jonu NO_2^- świadczy wydzielanie się brunatnego gazu NO_2 podczas zakwaszania roztworu (rozdz. 29.6.1), a także wydzielanie się I_2 w próbie na obecność utleniaczy (w przypadku nieobecności jonów CrO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, ClO_3^- i $[Fe(CN)_6]^{3-}$) (patrz rozdz. 29.5).

Wykrywanie jonu NO_3^-. Jeżeli jony NO_2^- są nieobecne, można zastosować reakcję „obrączkową" z $FeSO_4$ i stężonym H_2SO_4 postępując zgodnie z przepisem wcześniejszym (rozdz. 30.3.2 pkt.2). W prawidłowym wykonaniu tej reakcji przeszkadzają jony Br^-, I^-, CrO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ i SO_3^{2-}. Jeżeli reakcji tej zastosować nie można, wykrywamy jon NO_3^- redukując go do NH_3 cynkiem lub glinem w środowisku alkalicznym (rozdz. 30.3.2 pkt.3). Przed wykonaniem tej reakcji należy przeprowadzić próbę na obecność jonów NH_4^+. Jeżeli są one obecne w roztworze, usuwamy je odparowując badaną na obecność NO_3^- część roztworu prawie do sucha, z nadmiarem zasady. Następnie dodajemy nieco wody, upewniamy się czy jony NH_4^+ zostały całkowicie usunięte i wykonujemy reakcję z glinem lub cynkiem.

— jeżeli jon NO_2^- jest obecny w roztworze badanym, możemy stwierdzić obecność jonów NO_3^- w sposób analogiczny, po wcześniejszym usunięciu jonów NO_2^- z roztworu (rozdz. 30.3.4 pkt.4).

Wykrywanie jonu CH_3COO^-. Jon CH_3COO^- możemy wykryć za pomocą reakcji z $FeCl_3$ po usunięciu anionów przeszkadzających za pomocą $BaCl_2$ i $AgNO_3$ lub za pomocą reakcji powstawania octanu etylu (rozdz. 30.3.8 pkt.2.3). Można również wykrywać jony CH_3COO^- metodą rozcierania niewielkiej ilości badanej substancji ze stałym $NaHSO_4$. Pojawi się wówczas charakterystyczny zapach kwasu octowego.

Wykrywanie jonu ClO_3^-. W celu wykrycia jonów ClO_3^- najdogodniej jest posłużyć się reakcją redukcji chloranów(V) do chlorków za pomocą cynku. Przed wykonaniem tej reakcji należy z badanej próbki usunąć aniony tworzące trudno rozpuszczalne w kwasach sole srebra (rozdz. 30.3.6 pkt.2).

Pytania

Obserwacje ogólne

1. Na czym opiera się podział anionów na grupy analityczne?
2. Czym różni się analiza anionów od analizy kationów? Jakie są różnice w stosowaniu odczynników grupowych?
3. Jak należy przygotować próbkę do wykrywania anionów, jeżeli znajdują się w niej kationy metali ciężkich?

4. Które z anionów mogą nie przejść do wyciągu sodowego?
5. Dlaczego celowe jest wykrywanie anionów po uprzedniej analizie kationów?
6. Czy na podstawie niestrącania się osadu z $BaCl_2$ możemy, bez uprzedniego zbadania odczynu roztworu, wnioskować o nieobecności anionów I grupy?
7. Czy na podstawie strącania się osadu pod wpływem $AgNO_3$ z obojętnych roztworów możemy wnioskować o obecności anionów II grupy w roztworze badanym?
8. Dlaczego próbka badana na aniony, w której sprawdzamy obecność utleniaczy, nie powinna być zakwaszona kwasem azotowym?
9. Próbka roztworu ma odczyn kwaśny albo po zakwszeniu próbki o odczynie obojętnym lub alkalicznym nie wydziela się żaden gaz. Jakich anionów nie należy spodziewać się w próbce?
10. Omówić działanie rozcieńczonego i stężonego kwasu siarkowego(VI) na poszczególne aniony.
11. Do zakwaszonego roztworu badanego na aniony dodano rozcieńczonego roztworu manganianu(VII) (nadmanaganianu). Jakich anionów można spodziewać się w roztworze, jeżeli $KMnO_4$ odbarwił się na zimno, a jakich jeżeli odbarwienie zachodzi dopiero na gorąco?
12. Które aniony wydzielają jod z jodków w środowisku kwaśnym?
13. Które aniony odbarwiają roztwór jodu?
14. Roztwór badany na aniony odbarwia roztwór jodu. Jak będzie reagował taki roztwór z roztworem $KMnO_4$?

Reakcje charakterystyczne wykrywania anionów z mieszaniny

1. Jak reagują siarczany(IV) (siarczyny) z kwasami? Za pomocą jakich reakcji możemy stwierdzić wydzielanie się SO_2?
2. Jak reaguje metaliczny cynk z siarczanami(IV) (siarczynami)? Podać równanie reakcji.
3. Jak należy wykrywać jony siarczanowe(IV) (siarczynowe) w obecności tiosiarczanowych?
4. Jak wykrywamy aniony zawierające siarkę w przypadku równoczesnej obecności tych anionów?

5. Jakie aniony przeszkadzają w wykryciu jonów CO_3^{2-}? Jak postępujemy w razie ich obecności w roztworze badanym?
6. Dlaczego zmętnienie powstające podczas przepuszczania CO_2 przez wodę gipsową znika po pewnym czasie?
7. Jakimi reakcjami odróżniamy jony AsO_2^- od jonów AsO_4^{3-}?
8. Dlaczego istnieje potrzeba oddzielania jonów AsO_4^{3-} od jonów fosforanowych? Podać metody wykrywania tych jonów.
9. Jakie jony i dlaczego przeszkadzają w wykryciu fosforanów w reakcji z molibdenianem amonowym?
10. Napisać równania ważniejszych reakcji jonów SiO_3^{2-}.
11. Jak wykrywamy aniony heksacyjanożelaziany (II) (żelazocyjanki) i heksacyjanożelaziany(III) (żelazicyjanki)?
12. W jakim celu dodajemy stężonego H_2SO_4 podczas wykrywania jonów BO_2^- w postaci lotnych estrów?
13. Jakie reakcje należy przeprowadzić w celu wykrycia jonu $C_2O_4^{2-}$?
14. Jakimi sposobami możemy wykryć jony Cl^- w obecności jonów Br^- i I^-?
15. Jak wykrywamy jony chlorkowe w obecności jonów SCN^-?
16. Jak wykrywamy jony I^- i Br^- obok siebie w roztworze?
17. Które aniony przeszkadzają w wykryciu jonów I^- i Br^- przy użyciu wody chlorowej? Jak postępujemy w przypadku ich obecności w roztworze?
18. Które z anionów Cl^-, Br^-, I^- utleniają się najłatwiej i dlaczego? Przytoczyć fakty potwierdzające odpowiedź.
19. Jak wykrywamy jony S^{2-} w siarczkach: a) rozkładanych przez kwasy; b) nierozkładanych przez kwasy?
20. Jaki anion tworzy pod wpływem $AgNO_3$; a) czarny osad; b) osad stopniowo czerniejący?
21. W jakich warunkach zachodzi reakcja między I^- i NO_2^-? Czy jony Br^- przeszkadzają w wykonaniu tej reakcji?
22. Wymienić ważniejsze reakcje wykrywania jonów NO_3^- i napisać ich równania.
23. Którymi z reakcji jonów NO_3^- nie możemy posługiwać się w obecności jonów Br^- i I^- i dlaczego?
24. Jak odróżniamy obecność jonów NO_3^- i jonów NO_2^-?

25. Czy posługując się dowolną, znaną reakcją na NO_3^- można wykrywać te jony w obecności jonów NO_2^-?
26. Jak usuwamy z roztworu jony NO_2^-? Podać równania reakcji.
27. W jakich warunkach pozytywny wynik próby z difenyloaminą świadczy o obecności jonów NO_3^-?
28. Kiedy nie należy stosować reakcji „obrączkowej" do wykrywania jonów NO_3^-?
29. Za pomocą jakich reakcji można wykryć azotany w środowisku alkalicznym?
30. Jak wykrywamy jony CH_3COO^-? Które z anionów mogą przeszkadzać w ich wykrywaniu?
31. Jak należy wykrywać jon ClO_3^- w obecności jonów Cl^-?

32. ANALIZA SUBSTANCJI STAŁEJ

32.1. Skład badanej próbki

Próbka zawiera pojedynczą, chemicznie czystą substancję. Może nią być sól prosta, sól podwójna, wodorosól, hydroksysól, tlenek, wodorotlenek lub czysty pierwiastek. Należy zidentyfikować zarówno kation jak i anion.

32.2. Metoda analizy

Ponieważ próbka zawiera pojedynczą, czystą substancję testy potwierdzające można wykonywać bezpośrednio z roztworem otrzymanym przez rozpuszczenie substancji w odpowiednim rozpuszczalniku. Z oddzielnymi porcjami tego roztworu należy przeprowadzić próby identyfikujące anion i kation.

32.3. Obserwacje wstępne

Ważne informacje można uzyskać obserwując fizyczne własności badanej substancji – kolor, formę kystaliczną, gęstość i zapach. Nie prowadzi to naturalnie do natychmiastowych wniosków. Jasno-żółty proszek, na przykład, nie musi być siarką, może być siarczkiem kadmu, chromianem (VI) baru lub wielu innymi substancjami. Identyfikacja musi być zatem dokonana na podstawie testów chemicznych.

Testy płomieniowe można przeprowadzać bezpośrednio ze stałą próbką. W przypadku pozytywnego testu płomieniowego na obecność sodu należy jednak pamiętać, że wiele substancji stałych jest zanieczyszczonych śladami sodu.

32.4. Testy dotyczące rozpuszczalności

Zanim zostaną wykonane testy chemiczne, substancja stała musi być przeprowadzona do roztworu. Aby wybrać właściwy rozpuszczalnik i na tej podstawie otrzymać informacje również identyfikujące badaną substancję, należy przeprowadzić próby rozpuszczenia małych ilości tej substancji w następujących odczynnikach:

1) woda,
2) rozcieńczony kwas solny,
3) rozcieńczony kwas azotowy.

Testy rozpuszczalności należy wykonać z oddzielnymi porcjami substancji. Jeżeli substancja nie rozpuszcza się lub nie reaguje z odczynnikiem na zimno, mieszaninę należy ogrzać. Na podstawie uważnych obserwacji reakcji zachodzących podczas rozpuszczania substancji (włączając wydzielanie się gazów) można uzyskać cenne wskazówki.

Jeżeli substancja nie rozpuszcza się w żadnym z powyższych odczynników można próbować użyć jako rozpuszczalnik „wodę królewską".

Jeżeli po działaniu „wody królewskiej" substancja pozostaje nierozpuszczona należy ją sklasyfikować jako „nierozpuszczalną w kwasach" i zastosować specjalną metodę w celu przeprowadzenia jej do roztworu. Szczegółową dyskusję metod analizy substancji nierozpuszczalnych w kwasach podano w następnych rozdziałach. W takim przypadku należy zasięgnąć rady u prowadzącego ćwiczenia.

Podczas przeprowadzania testów dotyczących rozpuszczalności należy pamiętać, że nie ma substancji całkowicie nierozpuszczalnych. Niewielkie ilości stałej substancji przechodzą do roztworu, nawet wówczas gdy uważa się, że jest ona nierozpuszczalna w danym rozpuszczalniku. Zatem należy uznać za nierozpuszczalną w danym

rozpuszczalniku taką substancję, która do roztworu przechodzi w ilościach nie pozwalających na jej wykrycie metodami chemicznymi. Jeżeli substancja rozpuszcza się częściowo w danym rozpuszczalniku, nierozpuszczoną pozostałość należy poddać działaniu świeżej porcji tego samego rozpuszczalnika, aby rozpuścić ją całkowicie.

32.5. Woda jako rozpuszczalnik

Większość substancji rozpuszczalnych w wodzie nie ulega zmianom chemicznym podczas rozpuszczania. Jednak kilka substancji reaguje z wodą. Na przykład, siarczek glinu ulega całkowitej hydrolizie:

$$Al_2S_3 + 6H_2O \longrightarrow \downarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2S\uparrow$$

Nadtlenek sodu reaguje tworząc tlen:

$$2Na_2O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4NaOH + O_2\uparrow$$

Metale aktywne chemicznie, na przykład magnez, reagują z wodą na gorąco uwalniając wodór:

$$Mg + 2H_2O \longrightarrow \downarrow Mg(OH)_2 + H_2\uparrow$$

Związki bizmutu, antymonu i cyny mogą hydrolizować tworząc trudnorozpuszczalne sole:

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O \longrightarrow BiONO_3 + 2HNO_3$$

$$SbCl_3 + H_2O \longrightarrow SbOCl + 2HCl$$

Powstające hydroksysole są nierozpuszczalne w kwasach. Jeżeli substancja jest w wodzie nierozpuszczalna to z pewnością nie zawiera ona sodu, potasu, amonu, azotanów, octanów lub jonów manganianowych(VII).

Jeżeli substancja jest rozpuszczalna w wodzie to informacji mogą dostarczyć następujące zasady rozpuszczalności w wodzie (zasady te dotyczą następujących kationów: srebra, ołowiu, rtęci (I), rtęci (II), bizmutu, miedzi (II), kadmu, arsenu (III), antymonu, cyny (II), niklu, kobaltu, cynku, manganu (II), żelaza (II), żelaza (III), chromu (III), glinu, baru, strontu, wapnia, magnezu, amonu, potasu, sodu):

a) wszystkie azotany, chlorany, octany i manganiany(VII) są rozpuszczalne; wyjątkiem jest $BiONO_3$,

b) wszystkie chlorki, bromki i jodki są rozpuszczalne z wyjątkiem tych soli srebra, ołowiu i rtęci (I) a także soli zawierających grupę antymonylową lub bizmutylową, jak BiOCl i SbOCl,

c) węglany, arseniany, fosforany i krzemiany są wszystkie nierozpuszczalne z wyjątkiem tych soli sodu, potasu i amonu,

d) wszystkie siarczany są rozpuszczalne z wyjątkiem tych soli baru, stontu i ołowiu,

e) wszystkie sole sodu, potasu i amonu są rozpuszczalne z wyjątkiem związków takich jak $K_2Na[Co(NO_2)_6]$, $KClO_4$, $KHC_4H_4O_6$,

f) wszystkie siarczki są nierozpuszczalne z wyjątkiem siarczków amonu, sodu, potasu, wapnia, baru, strontu i magnezu,

g) wszystkie wodorotlenki i tlenki są nierozpuszczalne z wyjątkiem tych: sodu, potasu, amonu i baru; wodorotlenki wapnia i strontu są tylko nieznacznie rozpuszczalne w wodzie.

32.6. Kwas solny jako rozpuszczalnik

Jeżeli substancja jest nierozpuszczalna w wodzie, to oddzielną porcję tej substancji należy poddać działaniu rozcieńczonego kwasu solnego – najpierw na zimno, a następnie na gorąco. Następujące substancje nierozpuszczalne w wodzie rozpuszczają się w rozcieńczonym kwasie solnym: większość tlenków, wodorotlenków i siarczków, hydroksysole, sole słabych kwasów, sole lotnych kwasów, wolne metale położone w seregu aktywności przed wodorem. Jeżeli podczas rozpuszczania substancji wydziela się gaz należy go identyfikować. Siarczki wydzielają siarkowodór, węglany dwutlenek węgla, wolne metale, wodór, silne czynniki utleniające tworzą chlor.

32.7. Kwas azotowy jako rozpuszczalnik

Większość substancji rozpuszcza się w wodzie lub w kwasie solnym. Z pozostałych substancji nierozpuszczalnych następujące rozpuszczają się podczas ogrzewania z kwasem azotowym: metale położone w szeregu aktywności za wodorem z wyjątkiem antymonu, złota i platyny; siarczki arsenu, miedzi, bizmutu, niklu i kobaltu; chlorki, bromki i jodki ołowiu.

Zjawiska towarzyszące rozpuszczalności dostarczają ważnych informacji. Powstawanie wolnej siarki, która w roztworze kwasu wykazuje tendencje do koagulacji, wskazuje na obecność siarczków. Fioletowe pary świadczą o wydzielaniu się wolnego jodu; pary o barwie żółto-brązowej mogą być parami bromu lub tlenku azotu.

32.8. Woda królewska jako rozpuszczalnik

Z wyjątkiem kilku substancji nierozpuszczalnych w kwasach, większość substancji stałych rozpuszcza się w wodzie, w kwasie solnym lub w kwasie azotowym. Metaliczny antymon, metale „szlachetne" – złoto, platyna oraz siarczek rtęci(II) należą do tych kilku, które nie rozpuszczają się w wymienionych wcześniej rozpuszczalnikach i w celu rozpuszczenia wymagają użycia „wody królewskiej". Tworzą wówczas rozpuszczalne chlorki lub chlorokompleksy.

32.9. Wybór rozpuszczalnika i przygotowanie roztworu do analizy

Wstępne testy rozpuszczalności dostarczają wielu informacji odnośnie identyfikacji badanej substancji. Następny etap sprowadza się do rozpuszczenia większych porcji tej substancji i wykonania odpowiedniej analizy. Najlepszym rozwiązaniem jest użycie wody jako rozpuszczalnika, ponieważ nie wprowadza się wówczas dodatkowych jonów do roztworu. Jeżeli substancja jest nierozpuszczalna w wodzie należy jako

rozpuszczalnik użyć kwasu solnego lub azotowego. Jeżeli rozpuszcza się w obu kwasach można przygotować i analizować oba roztwory. Wodę królewską stosuje się tylko wówczas, jeżeli wszystkie inne rozpuszczalniki są niereaktywne.

32.10. Analiza roztworu

A. Testy dotyczące anionu

W celu zidentyfikowania anionu wykonuje się testy z oddzielnymi porcjami roztworu zawierającego rozpuszczoną substancję. Azotany, octany i manganiany(VII) mogą być obecne tylko w przypadku, gdy substancja rozpuszcza się w wodzie.

Obecność węglanów, siarczanów(IV) i siarczków może pozostać niezauważona jeżeli badana substancja została rozpuszczona w kwasie. Testy na obecność tych jonów należy przeprowadzać z gazami uwalnianymi podczas rozpuszczania. Należy pamiętać o rodzaju kwasu użytego jako rozpuszczalnik i nie wykonywać, na przykład, testu na obecność jonu chlorkowego w roztworze kwasu solnego (zawsze w takim przypadku otrzyma się oczywiście wynik pozytywny!). Testy na obecność innych anionów należy przeprowadzać z oddzielnymi porcjami roztworu.

Na ogół kationy metali nie przeszkadzają w przeprowadzeniu testów dotyczących anionów.

W niektórych przypadkach, gdy kationy są barwne lub, co ma miejsce w przypadku kationów metali „ciężkich", obserwuje się niepożądane reakcje podczas wykonywania testów na aniony, należy przeprowadzić aniony w rozpuszczalne sole sodowe lub potasowe a przeszkadzające kationy oddzielić jako osad nierozpuszczalnych węglanów. Ta technika jest znana pod nazwą „wyciągu sodowego" i została omówiona w oddzielnym rozdziale.

B. Testy dotyczące kationu

Ponieważ badana substancja zawiera tylko jeden kation nie zawsze trzeba zaczynać analizę od użycia odczynników grupowych. Jeżeli są pewne wskazówki dotyczące identyfikacji kationu można bezpośrednio wykonać testy potwierdzające jego obecność. Na przykład, badana substancja była nierozpuszczalna w wodzie, ale rozpuszczalna w kwasie solnym, przy czym otrzymano roztwór niebiesko-zielony. Jedynie trzy jony tworzą zielone roztwory: nikiel(II), chrom(III) i miedź(I). Test potwierdzający obecność niklu(II) polega na dodaniu do roztworu amoniakalnego dimetyloglioksymu. Jeżeli po dodaniu amoniaku do badanego roztworu otrzymano niebieski roztwór to eliminuje to przy okazji obecność jonu chromu, ponieważ tworzy on z amoniakiem trudno rozpuszczalny wodorotlenek chromu. Brak różowego osadu po dodaniu dimetyloglioksymu eliminuje obecność jonu niklu wskazując na obecność jonów miedzi. Potwierdzający test można wykonać wytrącając siarczek z kwaśnego roztworu tiacetamidem. Wykonując potwierdzający test należy upewnić się czy roztwór spełnia warunki wymagane do przeprowadzenia tego testu. Na przykład test potwierdzający obecność jonu kobaltu należy wykonać w roztworze rozcieńczonego kwasu solnego. Reakcja ta nie przebiega w roztworach zasadowych lub w roztworach kwasu azotowego.

Jeżeli nie ma absolutnie żadnych wskazówek odnośnie identyfikacji kationu należy zastosować odczynniki grupowe w wymaganej kolejności, w celu określenia grupy do której należy badany kation. Osad wytrącony odczynnikiem grupowym należy analizować w sposób rutynowy aż do zidentyfikowania kationu. Anionem, który może przeszkadzać w analizie kationu jest jon fosforanowy. Nie dotyczy to kationów I i II grupy, ponieważ grupy te wytrąca się z roztworów kwaśnych. Jednak po zalkalizowaniu badanego roztworu w celu wytrącenia III grupy, wraz z jonami III grupy wytrąceniu ulegają nierozpuszczalne fosforany baru, strontu, wapnia i manganu. Tą trudność można usunąć stosując na przykład „wyciąg sodowy" (porów. pkt. 34.IV).

Jeżeli po dodaniu węglanu sodu do badanego roztworu nie powstaje żaden osad oznacza to, że w roztworze obecne są jedynie kationy V grupy i w związku z tym przygotowanie „wyciągu sodowego" nie jest potrzebne.

32.11. Substancje nierozpuszczalne w kwasach

Kilka substancji chemicznych nie rozpuszcza się w żadnym z kwasów i wymaga zastosowania specjalnego postępowania w celu przeprowadzenia do roztworu. Najczęściej spotykane substancje nierozpuszczalne w kwasach to:

1) niektóre pierwiastki: C, Si, S,
2) niektóre związki ołowiu i srebra: $PbSO_4$, AgCl, AgBr, AgI,
3) siarczany baru, strontu i wapnia (ostatni jest nieco rozpuszczalny w wodzie i w rozcieńczonych kwasach),
4) bezwodne sole chromu: $CrCl_3$, $Cr(SO_4)_3$ (odpowiednie sole uwodnione są rozpuszczalne w wodzie),
5) niektóre tlenki: Al_2O_3, Cr_2O_3, SnO_2,
6) wiele krzemianów oraz SiO_2 (piasek).

Przeprowadzenie do roztworu i identyfikację substancji nierozpuszczalnych w kwasach omówiono w następnych punktach.

32.12. Identyfikacja węgla i siarki

Węgiel i siarkę można zidentyfikować w oparciu o ich barwę oraz zjawiska towarzyszące ich spalaniu. Jeżeli nierozpuszczalna substancja ma barwę żółtą (siarka) lub czarną (węgiel) należy umieścić ją w tyglu i ogrzewać. Siarka spala się w niższej niż węgiel temperaturze, barwiąc płomień na niebiesko. Powstaje przy tym gaz o charakterystycznym zapachu – SO_2. Węgiel spala się wolniej i w wyższej temperaturze, tworząc gaz bez zapachu – CO_2, który wywołuje zmętnienie kropli wody wapiennej.

32.13. Testy na obecność związków ołowiu i srebra

Nierozpuszczalne w kwasach związki ołowiu i srebra mają barwę białą lub jasnożółtą. Jeżeli niewielka ilość takiej substancji poddana zostanie działaniu jednej lub dwu kropli siarczku amonu wówczas związki ołowiu i srebra zmieniają barwę na brązową lub czarną. Jest to

spowodowane powstawaniem siarczków ołowiu lub srebra. Jeżeli wynik tego testu jest negatywny (zmiana barwy nie następuje) nie ma już potrzeby przeprowadzania testów służących do identyfikacji srebra i ołowiu.

32.14. Identyfikacja siarczanu(VI) ołowiu(II)

Siarczan(VI) ołowiu(II), $PbSO_4$, rozpuszcza się na gorąco w roztworze octanu amonu oraz w nadmiarze zasad. Z roztworem tak otrzymanym można przeprowadzić test na obecność jonów ołowiu(II) stosując chromian(VI) potasu.

32.15. Identyfikacja związków srebra

Jeżeli osad nie rozpuszcza się na gorąco w octanie amonu może zawierać nierozpuszczalny związek srebra. W takim przypadku substancję można przeprowadzić do roztworu działając cynkiem i rozcieńczonym kwasem siarkowym na gorąco. Zachodzi wówczas reakcja:

$$2AgX + Zn^{o} \longrightarrow Zn^{2+} + 2X^{-} + \downarrow 2Ag^{o}$$

(X oznacza Br lub I).

Z roztworem można przeprowadzić test na obecność bromków lub jodków. Wytrącony wcześniej osad można rozpuścić w kwasie azotowym i wykonać test na obecność srebra.

32.16. Identyfikacja siarczanu(VI) baru

Wiele substancji nierozpuszczalnych w kwasie można przeprowadzić w związki rozpuszczalne przez gotowanie ze stężonym roztworem węglanu sodu. Zachodzi wówczs reakcja wymiany. Kation tworzy nierozpuszczalny węglan a anion rozpuszczalną w wodzie sól sodu. Na przykład, w przypadku siarczanu(VI) baru zachodzi reakcja:

$$BaSO_4 + K_2CO_3 \longrightarrow \downarrow BaCO_3 + K_2SO_4$$

Po odwirowaniu osadu roztwór bada się na obecność anionów; osad węglanu rozpuszcza się w kwasie solnym i wykonuje testy na obecność kationu.

32.17. Identyfikacja tlenków, wodorotlenków i wolnych metali

Nie ma bezpośrednich testów umożliwiających identyfikację tlenków i wodorotlenków. Z tych względów należy korzystać z informacji pośrednich. Jeżeli zidentyfikowano kation a nie zidentyfikowano anionu, badana substancja może być tlenkiem, wodorotlenkiem lub metalem.

Czyste metale roztwarzają się w kwasie solnym z wydzieleniem wodoru lub w kwasie azotowym z wydzieleniem brunatnego tlenku azotu. Natomiast tlenki i wodorotlenki rozpuszczają się w tych kwasach bez wydzielania gazów.

W czasie prażenia wielu wodorotlenków ulatnia się para wodna kondensująca na ściankach naczynia. Na tej podstawie, uwzględniając różnice w barwie i rozpuszczalności, można rozróżnić wodorotlenki i tlenki.

32.18. Ustalenie składu badanej substancji

Po zidentyfikowaniu kationu i anionu należy ustalić wzór badanego związku. Jeżeli pierwiastek może występować na kilku stopniach utlenienia, z oddzielną porcją badanej substancji należy przeprowadzić test dotyczący stopnia utlenienia.

Można również określić czy substancja jest hydratem czy związkiem bezwodnym. W tym celu należy ogrzewać stałą substancję w suchej probówce. Z hydratów wydziela się wówczas para wodna, która kondensuje na ściankach probówki.

O obecności soli podwójnej świadczy zidentyfikowanie dwóch kationów i jednego anionu (sole podwójne zawierające jeden kation i dwa aniony są bardzo rzadkie). Siarczany i fosforany często tworzą sole podwójne. Wodorosole rozpuszczone w wodzie dają roztwory znacznie bardziej kwaśne niż roztwory analogicznych soli zwykłych. Na przykład, Na_2SO_4, tworzy z wodą roztwór obojętny, podczas gdy $NaHSO_4$ tworzy roztwór silnie kwaśny. Rotwór Na_2CO_3, z powodu hydrolizy jest mocno zasadowy, podzas gdy roztwór $NaHCO_3$ jest tylko słabo zasadowy.

Po ustaleniu wzoru związku należy zastanowić się czy własności tego związku są zgodne z obserwowanymi wcześniej własnościami badanej substancji.

33. ANALIZA MIESZANINY SUBSTANCJI STAŁYCH

33.1. Metoda analizy

Stała mieszanina może zawierać dwa związki chemiczne. W celu przeprowadzenia jej do roztworu należy podziałać na nią różnymi rozpuszczalnikami w następującej kolejności:

(1) zimna woda,
(2) gorąca woda,
(3) rozcieńczony kwas solny,
(4) rozcieńczony kwas azotowy,
(5) woda królewska,
(6) specjalne rozpuszczalniki.

Należy przy tym wykorzystać możliwe różnice w rozpuszczalności składników mieszaniny. Po stwierdzeniu, na przykład, że badana mieszanina rozpuszcza się częściowo w wodzie a częściowo w rozcieńczonym kwasie solnym otrzymane roztwory poddać oddzielnej analizie. Należy również uwzględnić możliwość, że składniki badanej mieszaniny nie uległy rozdzieleniu na podstawie różnic w rozpuszczalności i że otrzymane roztwory zawierają mieszaninę kationów i anionów. W takim przypadku trzeba do analizy kationów wykorzystać odczynniki grupowe i prowadzić analizę w klasyczny sposób omówiony w poprzednich rozdziałach.

Naturalnie zwykłymi metodami chemicznymi nie można stwierdzić czy wodny roztwór zawierał, na przykład, $Na_2SO_4 + Zn(NO_3)_2$ czy też $NaNO_3 + ZnSO_4$. W odpowiedzi należy podać zatem tylko skład jonowy.

Wątpliwości mogą się pojawić podczas ustalania czy badana próbka zawierała np: CuO czy Cu_2O, ponieważ podczas rozpuszczania mogło nastąpić utlenienie. Na podstawie tabeli własności ciał stałych można jednak ustalić, że CuO jest czarny, podczas gdy Cu_2O czerwony. Jeżeli

przyjąć, że po próbie rozpuszczenia mieszaniny w wodzie pozostał czarny osad, który z kolei rozpuścił się w kwasie solnym a analiza tego roztworu wskazuje jedynie na obecność jonu miedzi (nie znaleziono żadnego anionu) substancją tą musi być Cu_2O lub CuO. Na podstawie barwy substancji (czarna) można ostatecznie stwierdzić, że był to CuO.

Tabela 30

Barwy najczęściej spotykanych związków nieorganicznych

Czarny:	CuO, NiO, SnO, MnO_2, FeO, Fe_3O_4, FeS, CuS, Cu_2S, HgS, Hg_2S, Ag_2S, PbS, Nis, CoS, $CuBr_2$, $Co(OH)_3$, NiI_2, BiI_3, $Cu(SCN)_2$ oraz drobno sproszkowane metale
Brązowy:	CdO, PbO_2, Bi_2O_5, SnS, Bi_2S_3, $Fe_2(CrO_4)_3$, $CuCrO_4$, $SnCrO_4$, $Al_4[Fe(CN)_6]_3$, $Hg_2Fe(CN)_6$, $MnCO_3$, $Mn_3(AsO_4)_2$
Niebieski:	Niektóre bezwodne sole kobaltu, niektóre uwodnione sole miedzi, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(SCN)_4]^{2-}$
Zielony:	Niektóre uwodnione sole niklu, uwodnione sole żelaza, Cr^{3+}, MnO_4^{2-}, $Cu(C_2H_3O_2)_2$, $Cu_3(AsO_3)_2$, $CuCl_2$, MnO
Żółty:	Bi_2O_3, HgO, PbO, CdS, SnS_2, As_2S_3, As_2S_5, CrO_4^{2-}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, Fe^{3+}, S, AgI, AlI_3, $K_3Co(NO_2)_6$, PbI_2, $Hg_3(AsO_4)_2$, Hg_2I_2, $Hg(NO_3)_2$, Ag_3AsO_3, AgBr, Ag_2CO_3, AgF, Ag_3PO_4
Czerwony:	Fe_2O_3, Cu_2O, HgO, Pb_3O_4, HgI_2, AsI_3, BiOI, SbI_3, SnI_2, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, Ag_2CrO_4, $(Hg_2)_3(AsO_4)_2$, Ag_3AsO_4, $Fe(SCN)_3$, Hg_2CrO_4, $Ni(ClO_3)_2$
Pomarańczowy:	Sb_2S_3, $Ag_3Fe(CN)_6$, $Bi_2(CrO_4)_3$, SnI_4, $Cr_2O_7^{2-}$
Różowy:	Mn^{2+}, uwodnione sole kobaltu, $Cu_2Fe(CN)_6$
Purpurowe:	MnO_4^-, $CrCl_{3(\text{bezwodny})}$

34. IDENTYFIKACJA SUBSTANCJI STAŁEJ – – SPOSÓB WYKONANIA

I. Testy rozpuszczalności w wodzie.

A. Rozpuszczalność w wodzie.

1. Umieścić kilka ziaren substancji stałej w probówce. Dodać 1-2 ml wody. Zamieszać energicznie i obserwować czy substancja rozpuszcza się całkowicie, częściowo lub nie rozpuszcza się w zimnej wodzie.

2. Jeżeli substancja nie rozpuszcza się całkowicie w zimnej wodzie, ogrzać mieszaninę na łaźni wodnej 2-3 minuty i obserwować czy w gorącej wodzie wzrasta rozpuszczalność.

3. Wykonując powyższe etapy obserwować uważnie czy nie wydziela się gaz lub nie następuje zmiana wyglądu substancji spowodowana hydrolizą. Sprawdzić czy roztwór wodny jest kwaśny, zasadowy czy obojętny.

B. Rozpuszczalność w rozcieńczonym kwasie solnym

1. Powtórzyć powyższe etapy 1 i 2, dodając zamiast wody 1-2 ml 2M HCl.

2. Obserwować kolor i zapach wydzielających się gazów: CO_2, SO_2, Cl_2, H_2, H_2S etc.

C. Rozpuszczalność w rozcieńczonym kwasie azotowym

1. Powtórzyć powyższe etapy 1 i 2 stosując 1-2 ml 2M HNO_3.

2. Obserwować kolor i zapach wydzielających się gazów: CO_2, NO, NO_2, I_2 etc.

3. Zanotować, jeżeli tworzy się osad. Siarczki tworzą siarkę; antymon i cyna tworzą nierozpuszczalne tlenki etc.

D. Rozpuszczalność w wodzie królewskiej

Wykonać test tylko wówczas, gdy substancja jest nierozpuszczalna w żadnym z poprzednio proponowanych rozpuszczalników.

1. Umieścić niewielką ilość substancji w probówce. Dodać 1 ml stęż. HCl i 1 kroplę stęż. HNO_3.

2. Umieścić probówkę na łaźni wodnej i ogrzewać przez 1 min; następnie dodać 1 kroplę stęż. HNO_3.

3. Powtórzyć etap 2 aż do momentu, gdy liczba kropli dodanego stęż. HNO_3 wyniesie 5. Jeżeli substancja nie rozpuści się sklasyfikować ją jako „nierozpuszczalną w kwasach".

II. Przygotowanie roztworu do analizy

A. Wybór rozpuszczalnika.

1. Po przeprowadzeniu wstępnych testów rozpuszczalności większą porcję substancji rozpuszcza się w odpowiednim rozpuszczalniku. O ile to możliwe, najlepiej wybrać wodę, następnie rozcieńczony kwas solny lub azotowy ewentualnie stężony kwas solny lub azotowy; „wodę królewską" stosować w ostateczności.

B. Przygotowanie wodnego roztworu.

1. Umieścić 50-100 mg substancji w probówce. Dodać 20 ml wody destylowanej, zamieszać i ogrzać do całkowitego rozpuszczenia.

C. Przygotowanie roztworu z HCl jako rozpuszczalnikiem.

1. Umieścić 50-100 mg substancji w probówce. Dodać 6 ml 2M HCl i zamieszać. Wydzielający się gaz badać na obecność CO_2, SO_2, H_2, H_2S, Cl_2 etc.

2. Jeżeli substancja nie rozpuszcza się w kwasie na zimno ogrzać do całkowitego rozpuszczenia.

3. Jeżeli reakcja przebiega wolno lub zatrzyma się dodać jeszcze 2 ml HCl i ogrzewać.

4. Powtórzyć etap 3 jeżeli to konieczne.

5. Po całkowitym rozpuszczeniu substancji dodać wody destylowanej do obj. 20 ml. Jeżeli tworzy się osad dodawać po kropli 6M HCl aż do rozpuszczenia osadu.

D. Przygotowanie roztworu z HNO_3 jako rozpuszczalnikiem.

1. Powtórzyć procedurę omówioną w przypadku HCl stosując 2M HNO_3.

2. Jeżeli wydziela się gaz badać na obecność CO_2, NO_2, Br_2, I_2.

E. Przygotowanie roztworu w „wodzie królewskiej"

1. Do 50-100 mg substancji dodać 2 ml stęż. HCl.

2. Dodać 2 krople stęż. HNO_3 i ogrzewać na łaźni wodnej przez 2 min.

3. Powtórzyć etap aż do całkowitego rozpuszczenia substancji, nie dodając jednak więcej niż 20 kropli HNO_3.

4. Rozcieńczyć roztwór wodą destylowaną do 20 ml. Jeżeli tworzy się osad dodać po kropli 6M HCl aż do rozpuszczenia osadu.

III. Analiza roztworu

Roztwór badać na obecność kationów i anionów stosując procedurę opisaną poprzednio.

IV. Przygotowanie „wyciągu sodowego"

Jest to konieczne w przypadku, gdy kationy przeszkadzają w przeprowadzeniu testów na aniony lub gdy stwierdzono obecność anionu fosforanowego(V) obok kationów IV grupy i kationu magnezu.

1. Wziąć około 5 ml roztworu otrzymanego w wyniku rozpuszczenia substancji w wybranym rozpuszczalniku.

2. Dodawać po kropli 6M roztwór węglanu sodu lub potasu (ostrożnie – kwaśne roztwory burzą się) aż do chwili, gdy roztwór stanie się zasadowy (papierek wskaźnikowy); następnie dodać około 2 ml nadmiaru.

3. Ogrzewać mieszaninę na łaźni wodnej przez około 10 min., mieszając od czasu do czasu.

4. Osad odwirować a zdekantowany roztwór przelać do czystej probówki. Użyć roztwór do analizy na obecność anionów (ale bez testu na obecność CO_3^{2-}).

5. Osad wymieszać z 2-3 ml wody destylowanej. Ogrzać do wrzenia i odlać wodę.

6. Powtórzyć etap 5.

7. Rozpuścić osad w 2.4 ml 2M HCl, ogrzać jeżeli to konieczne.

8. Rozcieńczyć 5 ml wody destylowanej i użyć do analizy na obecność kationów.

V. Analiza substancji nierozpuszczalnych w kwasach

A. Test na obecność węgla i siarki.

1. Jeżeli substancja jest żółta lub czarna przeprażyć małą porcję substancji na tyglu.

2. Żółta pozostałość spalająca się niebieskim płomieniem i wydzielający się gaz, SO_2, wskazują na obecność siarki.

3. Czarna pozostałość wolno spalająca się podczas prażenia świadczy o obecności węgla.

B. Test na obecność związków srebra i ołowiu.

1. Niewielką ilość substancji umieścić w probówce, dodać 1 ml wody, 4-5 kropli 2M NaOH i 2 krople 2M tioacetamidu. Ogrzać do wrzenia. Jeżeli osad zmieni barwę z jasnej na ciemnobrązową lub czarną, wskazuje to na obecność związków srebra lub ołowiu.

C. Test na obecność siarczanu(VI) ołowiu (II), $PbSO_4$.

1. Rozpuścić małą ilość substancji w 4 ml 2M octanu amonu, następnie dodać chromianu(VI) potasu, K_2CrO_4, żółty osad świadczy o obecności ołowiu.

D. Test na obecność halogenków srebra, AgCl, AgBr, AgI.

1. Niewielką ilość substancji umieścić w probówce. Dodać 2 razy większą (objętościowo) ilość sproszkowanego met. cynku.

2. Dodać 3 ml 2M H_2SO_4, zamieszać. Po zakończeniu reakcji odwirować. Roztwór przelać do czystej probówki i użyć do przeprowadzenia testów na Cl^-, Br^-, I^-.

3. Dodać 4 ml 2M HNO_3 do osadu. Ogrzać, jeżeli to konieczne, do rozpuszczenia.-

4. Wykonać test na obecność jonu srebra.

35. ANALIZA STAŁEJ MIESZANINY – – SPOSÓB WYKONANIA

1. Około 1/4 łyżeczki mieszaniny umieścić w probówce i dodać 3-4 ml wody. Energicznie zamieszać i odwirować. Zdekantowany roztwór przelać do innej probówki.

2. Do osadu dodać 3-4 ml wody, zamieszać i ogrzać do wrzenia, następnie odwirować i połączyć przesącz z tym z etapu 1.

3. Powtórzyć etap 2 aż do chwili, gdy nie będzie widocznego ubytku substancji stałej.

<table>
<tr><td rowspan="2">Ekstrakt wodny: Analizować na kationy i aniony.</td><td colspan="2">Osad:
1. Dodać 5-8 ml 2M HCl, zamieszać, ogrzać do wrzenia, odwirować i przelać roztwór do oddzielnej probówki.
2. Powtórzyć etap 1 aż do chwili, gdy osad nie będzie się już więcej rozpuszczał. Połączyć roztwór z roztworem z etapu 1.
3. Pozostały osad przemyć wodą destylowaną kilkakrotnie.</td></tr>
<tr><td>Ekstrakt w HCl: Analizować na kationy i aniony.</td><td>Osad:
1. Dodać 5-8 ml 2M HNO_3, zamieszać, ogrzać do wrzenia, odwirować, zdekantowany roztwór przelać do innej probówki.
2. Powtarzać etap 1 tak długo jak długo osad będzie się rozpuszczał. Połączyć roztwory z tym otrzymanym w etapie 1.</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Ekstrakt w HNO_3: Analizować na obecność kationów i anionów.</td><td colspan="2">Osad:
1. Dodać 2 ml stęż. HNO_3. Ogrzewać na łaźni wodnej przez 10 min.
2. Odwirować osad, roztwór przelać do czystej probówki.
3. Osad przemyć 2 ml wody. Odwirować, roztwór połączyć z roztworem z etapu 2.
4. Powtórzyć etap 3 dwa razy, łącząc zdekantowane roztwory.</td></tr>
<tr><td>Roztwór w wodzie królewskiej: Test na Hg i Sb</td><td>Osad:
Pozostający osad analizować w sposób podany dla substancji nierozpuszczalnych w kwasach.</td></tr>
</table>

Pytania

1. (a) Jaki rozpuszczalnik powinien być użyty do rozpuszczenia następujących substancji?
   (b) Napisz równania rekacji zachodzących podczas rozpuszczania.

(1) Bi_2S_3	(6) Hg_2Cl_2	(11) CuO
(2) $Cd(NO_3)_2$	(7) $BaSO_4$	(12) $Pb_3(AsO_4)_2$
(3) $CoCO_3$	(8) $Ca_3(PO_4)_2$	(13) $(NH_4)_3BO_3$
(4) $PbSO_4$	(9) $SbCl_3$	(14) MnO_2
(5) ZnS	(10) AgCl	(15) $KAl(SO_4)_2$

2. Na podstawie następujących informacji zidentyfikuj substancję i napisz równania zachodzących reakcji:
   (a) Substancję o barwie czarnej rozpuszczono w rozcieńczonym HCl i otrzymano jasno-zielony roztwór; wydzielił się przy tym gaz o intensywnym zapachu. Z kolei po rozpuszczeniu badanej substancji w HNO_3 roztwór po dodaniu KCNS zabarwił się na czerwono.
   (b) Zielony proszek rozpuszczono w rozcieńczonym HCl, wydzielał się przy tym intensywnie gaz bez zapachu. Otrzymano niebiesko zabarwiony roztwór. Rozpuszczenie w rozcieńczonym HNO_3 dało identyczne wyniki. Niebieski roztwór po dodaniu nadmiaru amoniaku stał się bardzo intensywnie niebieski (granatowy).
   (c) Żółta substancja rozpuszczona zarówno w rozcieńczonych HCl jak i w HNO_3 tworzy bezbarwny roztwór. Nie wydziela się przy tym gaz. Po ostudzeniu z roztworu w HCl wytrąca się biały, krystaliczny osad. Osad rozpuszcza się na gorąco w wodzie i tworzy żółty osad z K_2CrO_4. Nie stwierdzono obecności anionów ani w roztworze HCl ani w roztworze HNO_3.
   (d) Pomarańczowa substancja łatwo rozpuszcza się w wodzie dając pomarańczowo zabarwiony roztwór. Po dodaniu amoniaku roztwór zmienia barwę z pomarańczowej na żółtą, nie powstaje przy tym osad. Wodny roztwór barwi płomień na fioletowo. Pod wpływem $(NH_4)_2CO_3$ nie powstaje osad. Po zakwaszeniu pomarańczowego roztworu i wprowadzeniu reduktora roztwór staje się ciemnozielony.

(e) Biała substancja rozpuszcza się w wodzie dając roztwór kwaśny. Amoniak dodany w nadmiarze wytrąca biały galaretowaty osad. Gdy do roztworu wodnego dodawano po kropli NaOH, powstawał biały, galaretowaty osad, który rozpuszczał się w nadmiarze NaOH. Po zakwaszeniu wodnego roztworu 0,3 M HCl i dodaniu tioacetamidu, mieszaninę ogrzano. Nie wytrącił się osad.

Inną porcję wodnego roztworu zakwaszono HCl i dodano $BaCl_2$. Wytrącił się biały osad.

(f) Biała, krystaliczna substancja reaguje z wodą tworząc biały osad i silnie kwaśny roztwór. Biały osad rozpuszcza się po dodaniu HCl. Kwasowość ustawiono na 0,3 M, dodano tioacetamid i mieszaninę ogrzano. Wytrąci się pomarańczowy osad. Osad był rozpuszczalny w rozcieńczonym NaOH. Po zakwaszeniu tego roztworu kwasem octowym ponownie pojawił się pomarańczowy osad.

Przesącz po oddzieleniu osadu z wodnego roztworu daje biały osad z $AgNO_3$, który całkowicie rozpuszcza się w amoniaku i ponownie wytrąca po dodaniu HNO_3.

(g) Biała substancja jest nierozpuszczalna w wodzie lecz rozpuszcza się zarówno w HCl jak i w HNO_3. Podczas rozpuszczania nie wydziela się gaz. Roztwór w HNO_3 po ogrzaniu z molibdenianem amonu daje żółty osad. Roztwór w HCl po dodaniu tioacetamidu w 0,3 M kwaśnym roztworze nie daje osadu. Podczas alakalizowania roztworu amoniakiem lub NaOH wytrąca się biały osad. Osad ten nie rozpuszcza się w nadmiarze zasady.

W osadzie nie stwierdzono obecności kationów III grupy. Po dodaniu nadmiaru K_2CO_3 do roztworu w HCl otrzymano biały osad. Roztwór ogrzano, osad odwirowano i rozpuszczono w HCl. Nie stwierdzono obecności kationów II i III grupy.

Z wodorotlenkiem amonu kwaśny roztwór nie daje żadnego osadu, ale NaOH wytrąca biały, galaretowaty osad, nierozpuszczalny w zasadzie. Badana substancja nie barwi płomienia.

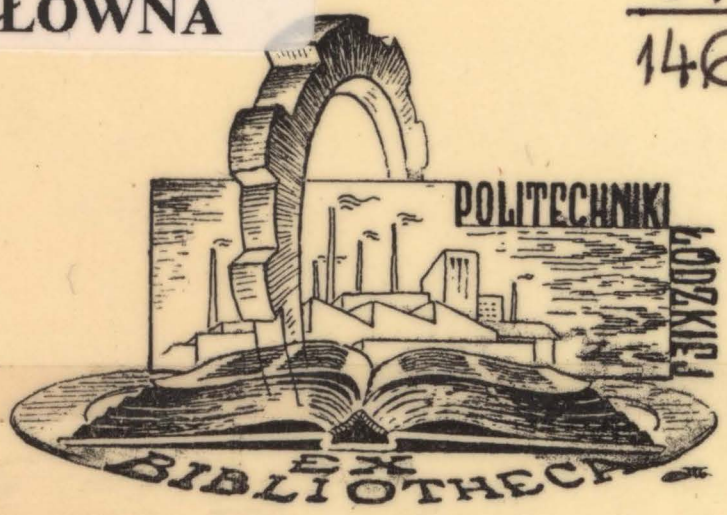
(h) Czerwona substancja jest nierozpuszczalna w wodzie. Po rozpuszczeniu na gorąco w HNO_3 wydziela fioletowe pary tworząc klarowny roztwór. W roztworze tym nie stwierdzono obecności anionów. Po dodaniu wodorotlenku amonu do kwaśnego roztworu nie wytrąca się osad. NaOH tworzy jednak żółty osad nierozpuszczalny w nadmiarze zasady. Po ogrzaniu roztworu o kwasowości 0,3 M z tioacetamidem wytrącił się czarny osad. Ten czarny osad był nierozpuszczalny w rozcieńczonym HNO_3, ale rozpuszczalny w wodzie królewskiej.

3. Omów metodę analizy następujących stałych mieszanin:
   (a) $(NH_4)_2SO_4$, $MgCO_3$
   (b) $Mn(NO_3)_2$, Ag_2O, $SrSO_4$
   (c) MnO_2, $PbSO_4$, AgCl.
4. Student rozpuścił swoją stałą mieszaninę, na gorąco, w „wodzie królewskiej"
   (a) Króre aniony uległy rozkładowi podczas takiego postępowania? Napisz równania ilustrujące zachodzące reakcje.
   (b) Które kationy mogły przereagować z rozpuszczalnikiem? Napisz równania reakcji ilustrujących te zmiany.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA POLITECHNIKI w ŁODZI
82803/S

Biblioteka Główna
PŁ
210000007229

CZYTELNIA
GŁÓWNA
54
146



ISBN 87198-76-5