

ĆWICZENIE NR 11

ANALIZA JAKOŚCIOWA KATIONÓW

Cel ćwiczenia

Analiza pojedynczych kationów przy pomocy odczynników grupowych i reakcji charakterystycznych.

Zakres wymaganych wiadomości

1. Układ okresowy Mendelejewa.
2. Budowa elektronowa pierwiastków.
3. Grupy główne i poboczne.
4. Analityczny podział kationów i ich reakcje charakterystyczne.

11.1. Podział kationów na grupy analityczne

Zadaniem chemicznej analizy jakościowej jest wykrywanie pierwiastków, jonów i cząsteczek metodami chemicznymi.

Jony, które wchodzi w skład badanej substancji lub znajdują się w badanym roztworze wykrywamy najczęściej przeprowadzając je w związki mające jakiegokolwiek własności charakterystyczne. W tym celu wykonuje się reakcje chemiczne, którym towarzyszą:

- a) efekty barwne,
- b) wytrącanie lub rozpuszczanie osadu,
- c) wywiązywanie się gazów,
- d) charakterystyczny zapach.

Chemiczną analizę jakościową możemy wykonać na „drodze suchej” lub na „drodze mokrej”.

Podczas wykonywania reakcji na drodze mokrej spotykamy się przeważnie z roztworami soli, kwasów lub zasad, które to związki w roztworach wodnych są zdysocjowane na jony.

Reakcje analityczne wykonuje się w ściśle określonych warunkach (odczyn roztworu, temperatura, stężenie), zależnie od własności związków powstających w wyniku reakcji. Nie przestrzeganie tych warunków sprawia, że wyniki reakcji nie są wiarygodne.

Reakcją charakterystyczną danego jonu nazywamy taką reakcję, która pozwala na wykrycie go w obecności innych jonów. Wykrywanie jonów za pomocą reakcji charakterystycznych z oddzielnych próbek badanego roztworu, przeprowadzone w dowolnej kolejności, nazywa się analizą wybiórczą.

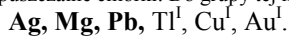
Jeśli reakcje stosowane podczas analizy nie są charakterystyczne i nie da się usunąć jonów ubocznych, zachodzi konieczność przeprowadzenia analizy w sposób systematyczny.

W jej toku rozdziela się od siebie grupy jonów wobec niektórych odczynników zwanych grupowymi. Reakcje z odczynnikami grupowymi pozwalają podzielić kationy na grupy, co ułatwia tok analizy jakościowej.

Klasyczny podział kationów według O.R.Freseniusa obejmuje 5 grup. Jako odczynniki grupowe stosuje się kolejno: rozcieńczony kwas solny, siarkowodor w środowisku rozcieńczonego kwasu solnego, jony siarczkowe w środowisku amoniakalnym i węglan amonowy. Wymienione odczynniki grupowe strącają z badanego roztworu kationy należące odpowiednio do grup: I, II, III, i IV.

W przesączu po oddzieleniu osadu węglanów kationów grupy IV, pozostają kationy grupy V, których nie strąca żaden z wymienionych czterech odczynników grupowych.

I grupa analityczna metali (grupa kwasu solnego) obejmuje kationy, które w środowisku kwaśnym tworzą z jonami chlorkowymi trudno rozpuszczalne chlorki. Do grupy tej należą kationy następujących metali:



Chlorek ołowiany rozpuszcza się częściowo w wodzie. W przesączu po oddzieleniu chlorku ołowianego zawsze jest wystarczające stężenie jonów Pb^{2+} , aby pod działaniem siarkowodoru wytrącił się znacznie trudniej rozpuszczalny osad siarczku ołowianego PbS i dlatego ołów umieszcza się zarówno w I jak i II grupie analitycznej kationów.

II grupa analityczna metali (grupa siarkowodoru) obejmuje kationy strącone przez siarkowodor (w ćwiczeniu tioacetamid) z kwaśnego roztworu (około 3 M HCl, $\text{pH} \leq 0,5$). Strącony osad mieszaniny siarczków w zależności od rozpuszczalności w roztworze siarczku amonowego lub wodorotlenków alkalicznych, dzielimy na dwie podgrupy.

Do grupy IIA należą kationy metali, których siarczki nie rozpuszczają się w siarczku amonu. Są to metale:

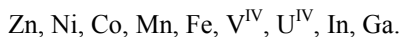
Hg^{II}, Pb, Cu, Bi, Cd, Re, Rh, Pd, Rn, Os.

Do podgrupy IIB należą kationy metali, których siarczki rozpuszczają się w siarczku amonowym tworząc kompleksy siarczkowe. W skład podgrupy wchodzi metale:



III grupa analityczna metali (grupa siarczku amonowego) obejmuje kationy strącone przez jony siarczkowe z roztworu słabo kwaśnego ($\text{pH} > 1$), obojętnego lub słabo alkalicznego ($\text{pH} \cong 9$) w postaci siarczków lub wodorotlenków. W skład III grupy kationów wchodzi stosunkowo liczna grupa metali, którą dzielimy na dwie podgrupy.

Podgrupa IIIA, w której kationy strącone są w postaci siarczków:



Podgrupa IIIB, w której kationy strącone są w postaci wodorotlenków:

Al, Cr, Ti, Zr, Hf, Th, La.

IV grupa analityczna metali (grupa węglanu amonowego) obejmuje kationy strącone przez węglan amonowy z roztworu obojętnego lub słabo alkalicznego (zawierającego amoniak i chlorek amonowy) w postaci trudno rozpuszczalnych węglanów. Do tej grupy należą metale:

Ca, Sr, Ba, Ra.

V grupa analityczna metali obejmuje metale, których kationy pozostają w roztworze po kolejnym oddzieleniu odczynnikami grupowymi kationów metali grup I-IV. Należą do niej następujące metale:

Mg, K, Na, Li, Rb, Cs.

Wytłuszczeniem wyróżniono metale obejmujące kurs studencki.

11.2. Przebieg ćwiczenia

Przeprowadzić identyfikację kationów w otrzymanych próbkach korzystając z załączonych schematów.

Z otrzymanego roztworu odlać do czystej probówki około 1 cm³ i dodać 3-4 krople odczynnika grupowego, rozpoczynając od I grupy analitycznej. Do każdej próby pobiera się czysty roztwór. Po sprawdzeniu w której grupie jest zadany kation, wykonać dla niego co najmniej dwie reakcje charakterystyczne.

Podobnie postępować z każdym zadany roztworem.

Opracowanie wyników

Opisać tok analizy i przedstawić reakcje charakterystyczne dla wykrytych kationów.

Literatura

1. J.Minczewski, Z.Marczenko: „Chemia analityczna”. Warszawa, PWN, 1985r.
2. H.Sikorska-Tornicka: „Ćwiczenia laboratoryjne z chemii”, Politechnika Białostocka, 1990r.

Tablica 11-1

Reakcje charakterystyczne kationów I grupy analitycznej

Badany kation	Odczynnik grupowy	Odczynniki (do reakcji charakterystycznych)			
		HCl	K₂CrO₄	KJ	NH₄OH
Ag⁺	Biały osad AgCl Rozpuszcza się w NH ₄ OH	brunatno-czerwony osad Ag ₂ CrO ₄ , rozpuszcza się w HNO ₃ i w NH ₄ OH	jasno-żółty, serowaty osad AgJ rozpuszcza się w Na ₂ S ₂ O ₃	biały osad Ag ₂ O rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika	biały osad AgSCN rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika
Hg²⁺	Biały osad Hg ₂ Cl ₂ po dodaniu NH ₄ OH czernieje	ceglasto-czerwony osad Hg ₂ CrO ₄	zielono-żółty osad Hg ₂ J ₂ – ciemnieje w nadmiarze odczynnika	czarny osad HgO, rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika	
Pb²⁺	biały osad PbCl ₂ rozpuszcza się po ogrzaniu	żółty osad PbCrO ₄ rozpuszcza się w HNO ₃	żółto-żłocisty osad PbJ ₂	biały osad Pb(OH) ₂	

Tablica 11 – 2

Reakcje charakterystyczne kationów II grupy analitycznej

Badany kation	Odczynnik grupowy tioacetamid ogrzać	Odczynniki (do reakcji charakterystycznych)					inne reakcje
		NaOH	NH ₄ OH	Na ₂ HPO ₄	KJ	K ₄ [Fe(CN) ₆]	
Cu⁺²	czarny osad CuS nie rozpuszcza się w kwasach	niebieski osad Cu(OH) ₂ po ogrzaniu czarno brunatny CuO	zielonkawo-niebieski osad [Cu(NH ₃) ₄] ⁺²	niebiesko-zielony osad Cu ₃ (PO ₄) ₂ rozpuszczalny w rozcieńcz. kwasach	słomkowo-biały osad CuS	czerwono-brunatny osad Cu ₂ [Fe(CN) ₆] rozpuszcza się w NH ₄ OH tworząc niebieski roztwór	KSCN – powstaje czarny osad CuSCN rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika
Cd⁺²	jasno-żółty osad rozpuszcza się w 2 M HCl i 1 M H ₂ SO ₄	biały osad Cd(OH) ₂ rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika	biały osad Cd(OH) ₂ rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika	biały osad Cd ₃ (PO ₄) ₂ rozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie octowym		biały osad rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika	
Hg⁺²	czarny osad HgS	żółty osad HgO rozpuszczalny w kwasach	biały osad NH ₂ HgCl	biały osad Hg ₃ (PO ₄) ₂ rozpuszczalny w rozcieńczonym HCl	ceglasto-czerwony osad HgJ ₂ rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika		SnCl₂ – w środowisku kwaśnym powstaje Hg ₂ Cl ₂ , ciemnieje od Hg przy nadmiarze SnCl ₂
Sn⁺²	brunatny osad SnS	biały osad Sn(OH) ₂ rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika, HCl i H ₂ SO ₄		biały osad Sn ₃ (PO ₄) ₂ rozpuszczalny w HCl, HNO ₃ , NaOH			Sn ⁺² redukuje HgCl ₂ do białego osadu kalomelu Hg ₂ Cl ₂ i kwas molibdenowy do błękitu molibdenowego
Sn⁺⁴	żółty osad SnS ₂ rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika	biały osad Sn(OH) ₄ rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika		biały osad nierozpuszczalny w HCl			HNO₃ – powstaje biały kwas cynowy
Pb⁺²	czarny osad PbS rozpuszcza się w 5% HCl	biały osad Pb(OH) ₂ rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika, po dodaniu H ₂ O ₂ brunatny osad PbO ₂	biały osad Pb(OH) ₂	biały osad Pb ₃ (PO ₄) ₂ rozpuszczalny w: 2M HNO ₃ i 2M NaOH	żółty krystaliczny osad PbJ ₂ rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika		H₂SO₄ 1M – daje biały krystaliczny osad PbSO ₄ rozpuszczalny w 2M NaOH
As⁺³	żółty osad As ₂ S ₃ nierozpuszcz. w gorącym HCl (1:1)						AgNO₃ – po dodaniu do roztworu NaOH jony Ag ⁺ strącają żółty osad Ag ₃ AsO ₃ lub czekoladowo-brunatny osad Ag ₃ AsO ₄
Sb⁺³	pomarańczowy osad Sb ₂ S ₃	biały osad Sb(OH) ₃ rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika i w HCl			żółty osad SbJ ₃ rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika, daje żółte zabarwienie		
Bi⁺³	brunatno-czarny osad Bi ₂ S ₃	biały osad Bi(OH) ₃ rozpuszczalny w kwasach		biały osad BiPO ₄ rozpuszczalny w stężonym HCl	brunatny osad BiJ ₃ rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika, tworzy pomarańczowe zabarw.	zielono-żółty osad	
Mo⁺⁶	brunatno-czarny osad MoS ₃ częściowo niebieski, nie rozpuszczalny w kwasach						H₂O₂ – żółte zabarwienie, po zalkalizowaniu przechodzi w ciemniejsze KSCN – pomarańczowy kompleks w środow. kwaśn. i w obecności SnCl ₂

Reakcje charakterystyczne kationów III grupy analitycznej

Badany kation	Odczynnik grupowy bufor + tioacetamid ogrzać	odczynniki (do reakcji charakterystycznych)				
		NaOH	NH₄OH	Na₂HPO₄	K₄[Fe(CN)₆]	inne reakcje
Zn⁺²	biały osad ZnS rozpuszcza się w HCl	biały żelatynowaty osad Zn(OH) ₂ rozpuszczalny w nadm. odczynnika	biały osad Zn(OH) ₂ rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika	galaretowaty osad Zn ₃ (PO ₄) ₂ rozpuszcz. w kwasie octowym i NaOH	biały osad K ₂ Zn ₃ [Fe(CN ₆) ₂] rozpuszcz. w NaOH	
Ni⁺²	czarny osad NiS nierozpuszczalny w HCl	jasno-zielony osad Ni(OH) ₂ rozpuszczalny w nadm. odczynnika	zielony osad rozpuszcz. w nadm. odczynnika, tworzy nieb.-fioletowy kompleks Ni	żółto-zielony osad Ni ₃ (PO ₄) ₂ rozpuszczalny w kwasie octowym	jasno-zielony osad	dwumetylogliksym – różowy kłaczkowaty osad reakcja Czugaiewa
Co⁺²	czarny osad CoS	niebieski osad Co(OH)Cl przy nadm. odczynnika i ogrzaniu powstaje różowy osad Co(OH) ₂	niebieski osad hydroksoli, po rozpuszcz. w nadm. odczynnika daje żółtobrunatne zabarwienie	niebiesko-fioletowy osad Co ₃ (PO ₄) ₂ rozpuszczalny w HCl i NH ₄ OH	zielono-szary osad	
Mn⁺²	cielisty osad MnS rozpuszcza się w kwasie oct.	biały osad Mn(OH) ₂ po dodaniu H ₂ O ₂ brunatny	biały osad Mn(OH) ₂ pod działaniem tlenu z powietrza brunatnieje	biały osad Mn ₃ (PO ₄) ₂ rozpuszczalny w kwasie octowym	biały osad	
Fe⁺²	czarny osad FeS rozpuszcza się w kwasie octowym	zielony osad Fe(OH) ₂ przechodzący w brunat. Fe(OH) ₃ rozpuszczalny w kwasach	zielony osad Fe(OH) ₂ utleniany przez H ₂ O ₂ do brunatnego Fe(OH) ₃	biały osad FeHPO ₄ i Fe ₃ (PO ₄) ₂ po chwili – przechodzi w niebiesko-zielony	blekit pruski	
Fe⁺³	rdzawo-brunatny osad Fe(OH) ₃	brunatny osad Fe(OH) ₃ rozpuszcz. w kwasie winowym i cytryn.	brunatny osad Fe(OH) ₃	jasno-żółty osad FePO ₄ rozpuszczalny w HCl	blekit pruski	KSCN – w środ. kwaśnym daje ciemno czerwony kompleks rodankowy
Al⁺³	biały galaretowaty osad Al(OH) ₃ rozpuszczalny w HCl i NaOH	biały galaretowaty osad Al(OH) ₃ rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika	biały osad Al(OH) ₃	biały galaretowaty osad AlPO ₄ rozpuszczalny w HCl i NaOH		CH₃COONa strąca galaretowaty osad. Aluminon w środ. octanu amonu daje różowo-czerwony kompleks
Cr⁺³	szaro-zielony osad Cr(OH) ₃ rozpuszczalny w HCl	szaro-zielony osad Cr(OH) ₃ rozpuszcz. w nadmiarze odczynnika, po dodaniu H ₂ O ₂ – żółte zabarwienie	szaro-zielony osad Cr(OH) ₃ rozpuszczalny w nadm. odczynnika daje fioletowe zabarw. Cr[(NH ₃) ₆] ₃	zielonkawy osad CrPO ₄ rozpuszczalny w HCl i NaOH		

Tablica 11 – 4

Reakcje charakterystyczne kationów IV grupy analitycznej

Badany kation	Odczynnik grupowy $(\text{NH}_4)\text{CO}_3$ w obecności NH_4OH i NH_4Cl	Odczynniki (do reakcji charakterystycznych)				
		NaOH	Na_2HPO_4	CaSO_4	K_2CrO_4	Barwa płomienia
Ca^{+2}	biały osad CaCO_3	biały osad CaCO_3	biały osad rozpuszczalny w HCl			ceglasto-czerwony
Sr^{+2}	biały osad SrCO_3		Biały osad rozpuszczalny w HCl	po ogrzaniu wytrąca się biały osad SrSO_4		karmazynowo-czerwony
Ba^{+2}	biały osad BaCO_3		biały osad rozpuszczalny w HCl	wytrąca się szybko biały osad BaSO_4	żółty osad BaCrO_4 nierozpuszczalny w kwasie octowym, rozpuszczalny w HCl , HNO_3	żółto-zielony

Tablica 11 – 5

Reakcje charakterystyczne kationów V grupy analitycznej

Badany kation	Odczynnik grupowy brak	Odczynniki (do reakcji charakterystycznych)	
		NaOH	Barwienie płomienia
Mg^{+2}		biały osad $\text{Mg}(\text{OH})_2$	
K^+			fiolkowy
Na^+			żółty