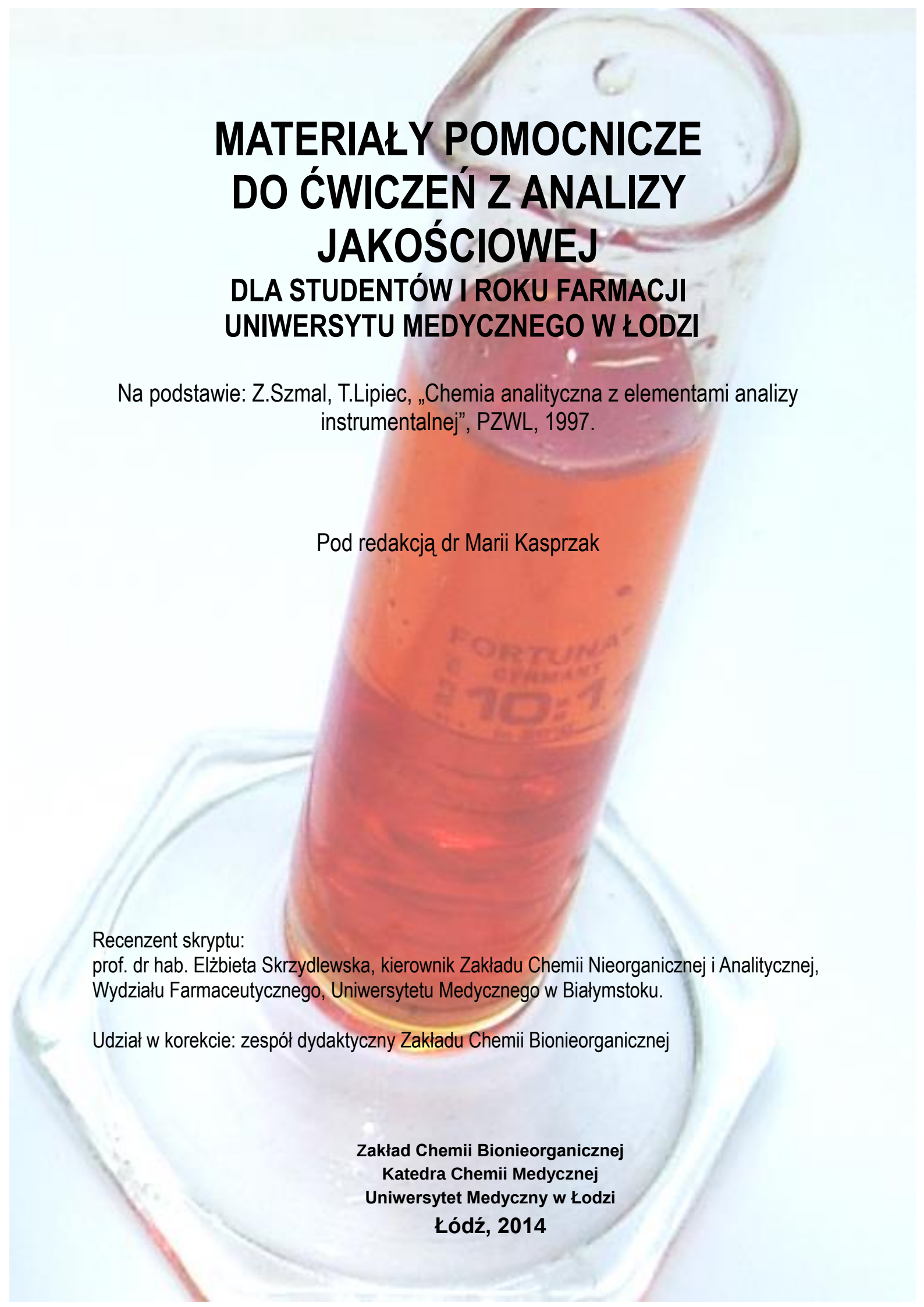




# **MATERIAŁY POMOCNICZE DO ĆWICZEŃ Z ANALIZY JAKOŚCIOWEJ DLA STUDENTÓW I ROKU FARMACJI UNIwersYTU MEDYCZNEGO W ŁÓDZI**

Na podstawie: Z.Szmal, T.Lipiec, „Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej”, PZWL, 1997.

Pod redakcją dr Marii Kasprzak

Recenzent skryptu:

prof. dr hab. Elżbieta Skrzydlewska, kierownik Zakładu Chemii Nieorganicznej i Analitycznej,  
Wydziału Farmaceutycznego, Uniwersytetu Medycznego w Białymstoku.

Udział w korekcie: zespół dydaktyczny Zakładu Chemii Bionieorganicznej

Zakład Chemii Bionieorganicznej  
Katedra Chemii Medycznej  
Uniwersytet Medyczny w Łodzi  
Łódź, 2014

|                                            |    |
|--------------------------------------------|----|
| ZASADY BEZPIECZEŃSTWA PRACY                | 5  |
| PODZIAŁ KATIONÓW NA GRUPY ANALITYCZNE      | 6  |
| I GRUPA ANALITYCZNA                        | 7  |
| JONY RTĘCI(I)                              | 8  |
| JONY OŁOWIU(II)                            | 9  |
| JONY SREBRA(I)                             | 10 |
| II GRUPA ANALITYCZNA                       | 11 |
| AKT – AMID KWASU TIOOCTOWEGO.              | 14 |
| ANALIZA III GRUPY KATIONÓW – PODGRUPA IIIA | 16 |
| JONY RTĘCI(II)                             | 18 |
| JONY MIEDZI(II)                            | 18 |
| JONY BIZMUTU(III)                          | 19 |
| PODGRUPA IIIB                              | 20 |
| JONY ANTYMONU(III) I (V)                   | 23 |
| JONY CYNY(II) I CYNY(IV)                   | 23 |
| WSTĘP DO ANALIZY IV GRUPY KATIONÓW         | 24 |
| WYKRYWANIE JONÓW ŻELAZA(II) I ŻELAZA(III)  | 25 |
| ANALIZA IV GRUPY KATIONÓW                  | 26 |
| JONY GLINU(III)                            | 30 |
| JONY CHROMU(III)                           | 30 |
| JONY ŻELAZA(II) I ŻELAZA(III)              | 30 |
| JONY NIKLU(II)                             | 31 |

|                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| JONY KOBALTU(II)-----                                               | 31 |
| JONY MANGANU(II) -----                                              | 32 |
| JONY CYNKU(II) -----                                                | 32 |
| ANALIZA V GRUPY KATIONÓW: -----                                     | 33 |
| JONY MAGNEZU(II) -----                                              | 35 |
| JONY POTASU(I) -----                                                | 35 |
| JONY AMONOWE-----                                                   | 35 |
| ANALIZA ANIONÓW -----                                               | 36 |
| JAK POSTĘPOWAĆ PO OTRZYMANIU PROBÓWKI Z ROZTWOREM DO ANALIZY? ----- | 36 |
| OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA ANIONÓW WYSTĘPUJĄCYCH W ANALIZACH -----      | 37 |
| REAKCJE GRUPOWE DLA I GRUPY ANIONÓW -----                           | 40 |
| REAKCJE GRUPOWE DLA II GRUPY ANIONÓW -----                          | 40 |
| REAKCJE GRUPOWE DLA III GRUPY ANIONÓW -----                         | 41 |
| REAKCJE GRUPOWE DLA IV GRUPY ANIONÓW -----                          | 43 |
| REAKCJE GRUPOWE DLA V GRUPY ANIONÓW: -----                          | 44 |
| REAKCJE GRUPOWE DLA VI GRUPY ANIONÓW: -----                         | 44 |
| REAKCJE GRUPOWE DLA VII GRUPY ANIONÓW -----                         | 44 |
| REAKCJA W KIERUNKU REDUKTORÓWREAKCJA W KIERUNKU UTLENIACZY -----    | 45 |
| PRZYKŁADY REAKCJI REDOKS, JAKIM ULEGĄJĄ POSZCZEGÓLNE JONY -----     | 47 |
| REDUKTORY-----                                                      | 47 |
| CHLORKI (BROMKI, JODKI)-----                                        | 47 |
| JONY HALOGENKOWE -----                                              | 47 |

|                                                                                                  |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>HEKSACYJANOZELAZIANY(II)</b>                                                                  | <b>47</b> |
| <b>TIOSIARCZANY</b>                                                                              | <b>48</b> |
| <b>ARSENIANY(III)</b>                                                                            | <b>48</b> |
| <b>SZCZAWIANY (PODOBNIIE JAK WINIANY)</b>                                                        | <b>48</b> |
| <b>UTLENIACZE</b>                                                                                | <b>48</b> |
| <b>HEKSACYJANOZELAZIANY(III)</b>                                                                 | <b>48</b> |
| <b>AZOTANY(V)</b>                                                                                | <b>48</b> |
| <b>CHLORANY(V)</b>                                                                               | <b>49</b> |
| <b>ANIONY O WŁASNOŚCIACH UTLENIAJĄCYCH I REDUKUJĄCYCH</b>                                        | <b>49</b> |
| <b>AZOTANY(III)</b>                                                                              | <b>49</b> |
| <b>SIARCZANY(IV)</b>                                                                             | <b>49</b> |
| <b>PRÓBA „BRUNATNEJ OBRĄCZKI” SŁUŻY DO WYKRYWANIA JONÓW AZOTANOWYCH(III) ORAZ AZOTANOWYCH(V)</b> | <b>50</b> |
| <b>REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE ANIONÓW Z INNYMI ODCZYNNIKAMI</b>                                   | <b>51</b> |
| <b>REAKCJE Z MOCNYMI KWASAMI</b>                                                                 | <b>51</b> |
| <b>REAKCJE ZE STĘŻONYM KWASEM SIARKOWYM(VI)</b>                                                  | <b>52</b> |
| <b>CHARAKTERYSTYCZNE REAKCJE Z JONAMI ŻELAZA(III)</b>                                            | <b>52</b> |
| <b>INNE REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE ANIONÓW</b>                                                    | <b>53</b> |
| <b>WINIANY</b>                                                                                   | <b>53</b> |
| <b>BORANY – PRÓBA PŁOMIENIOWA</b>                                                                | <b>53</b> |
| <b>WYKRYWANIE BROMKÓW OBOK JODKÓW</b>                                                            | <b>54</b> |
| <b>WYKRYWANIE CHLORKÓW OBOK INNYCH ANIONÓW GRUPY I</b>                                           | <b>54</b> |
| <b>WYKRYWANIE CHLORANÓW(V) OBOK CHLORKÓW</b>                                                     | <b>55</b> |

|                                                                                      |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>WYKRYWANIE OBOK SIEBIE ARSENIANÓW(V), ARSENIANÓW(III) I FOSFORANÓW(V)</b> -----   | <b>55</b> |
| <b>SŁOWNICZEK NAJWAŻNIEJSZYCH DEFINICJI</b> -----                                    | <b>57</b> |
| <b>WODA AMONIAKALNA – WODNY ROZTWÓR AMONIAKU.</b> -----                              | <b>57</b> |
| <b>WODA BROMOWA – WODNY ROZTWÓR BROMU. MA WŁAŚCIWOŚCI UTLENIAJĄCE.</b> -----         | <b>57</b> |
| <b>WODA CHLOROWA – WODNY ROZTWÓR CHLORU. MA SILNE WŁAŚCIWOŚCI UTLENIAJĄCE.</b> ----- | <b>57</b> |
| <b>WZÓR SPORZĄDZANIA SPRAWOZDAŃ Z ANALIZ JAKOŚCIOWYCH</b> -----                      | <b>57</b> |

## Zasady bezpieczeństwa pracy

- Większość substancji, z jakimi macie do czynienia w czasie ćwiczeń jest żrąca, trująca lub w inny sposób szkodliwa. Należy zachowywać dużą ostrożność przy posługiwaniu się nimi.
- Każdy wypadek natychmiast trzeba zgłosić asystentowi lub technikowi!** Udzielą oni pomocy i w razie potrzeby wezwą lekarza.
- Nigdy **nie wolno jeść ani pić podczas ćwiczeń**, ani przechowywać jedzenia i napojów na stołach laboratoryjnych.
- Nie należy trzymać na stołach zbędnych przedmiotów, aby uniknąć ich zanieczyszczenia szkodliwymi substancjami.
- Zawsze należy mieć na sobie **fartuch ochronny**, a na nosie **okulary ochronne**.
- Przy pracy z substancjami żrącymi lub trującymi, należy mieć na rękach gumowe rękawice, albo umyć ręce zaraz po pracy z daną substancją.
- Zawsze należy **umyć ręce** po kontakcie skóry z odczynnikami, a obowiązkowo przed opuszczeniem pracowni (nawet jeżeli pracowało się w rękawicach).
- Trzeba dokładnie posprzątać swoje stanowisko pracy po zakończeniu ćwiczeń.
- Należy **zapoznać się z oznaczeniami substancji niebezpiecznych** i zawsze patrzeć na etykiety używanych odczynników. Objasnienia tych oznaczeń są dostępne w pracowni, jak również poniżej:



## PODZIAŁ KATIONÓW NA GRUPY ANALITYCZNE

| Nr grupy | Kationy                                                                                                                                                                                                  | Odczynnik grupowy                    | Uwagi                                                                                                                                                    |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| I        | $\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$                                                                                                                                                    | 3 mol/l HCl                          | Kationy te wytrącają się w postaci trudno rozpuszczalnych chlorków, a reszta pozostaje w roztworze                                                       |
| II       | $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$                                                                                                                                                   | 1,5 mol/l $\text{H}_2\text{SO}_4$    | Kationy te, po oddzieleniu grupy I, wytrącają się w postaci trudno rozpuszczalnych siarczanów(VI), a reszta pozostaje w roztworze                        |
| III      | IIIA) $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Cd}^{2+}$<br>IIIB) $\text{As}^{3+}$ , $\text{As}^{5+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Sb}^{5+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ | AKT w środowisku kwaśnym             | Kationy te, po oddzieleniu grup I i II, wytrącają się w postaci trudno rozpuszczalnych siarczków, a reszta pozostaje w roztworze                         |
| IV       | $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$                                                    | AKT w środowisku zasadowym (pH=9-10) | Kationy te, po oddzieleniu grup I i II i III, wytrącają się w postaci trudno rozpuszczalnych siarczków lub wodorotlenków, a reszta pozostaje w roztworze |
| V        | $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{NH}_4^+$ ,                                                                                                                                      | Brak                                 | Reszta kationów, która pozostała po oddzieleniu poprzednich grup                                                                                         |

Na dalszych stronach znajduje się instrukcja i objaśnienie sposobu, w jaki oddzielamy od siebie te grupy analityczne i szukamy w roztworze poszczególnych jonów.

UWAGA: do każdej reakcji należy wykonać reakcję kontrolną, czyli z użyciem odczynnika, który zawiera jon, którego szukamy. Czasem postępowanie takie nazywa się „ślepą próbą”, innym określeniem jest „próba kontrolna” lub „próba wzorcowa”. Dzięki temu możemy zobaczyć na własne oczy, jak w praktyce wygląda dodatni wynik danej próby.

## I GRUPA ANALITYCZNA

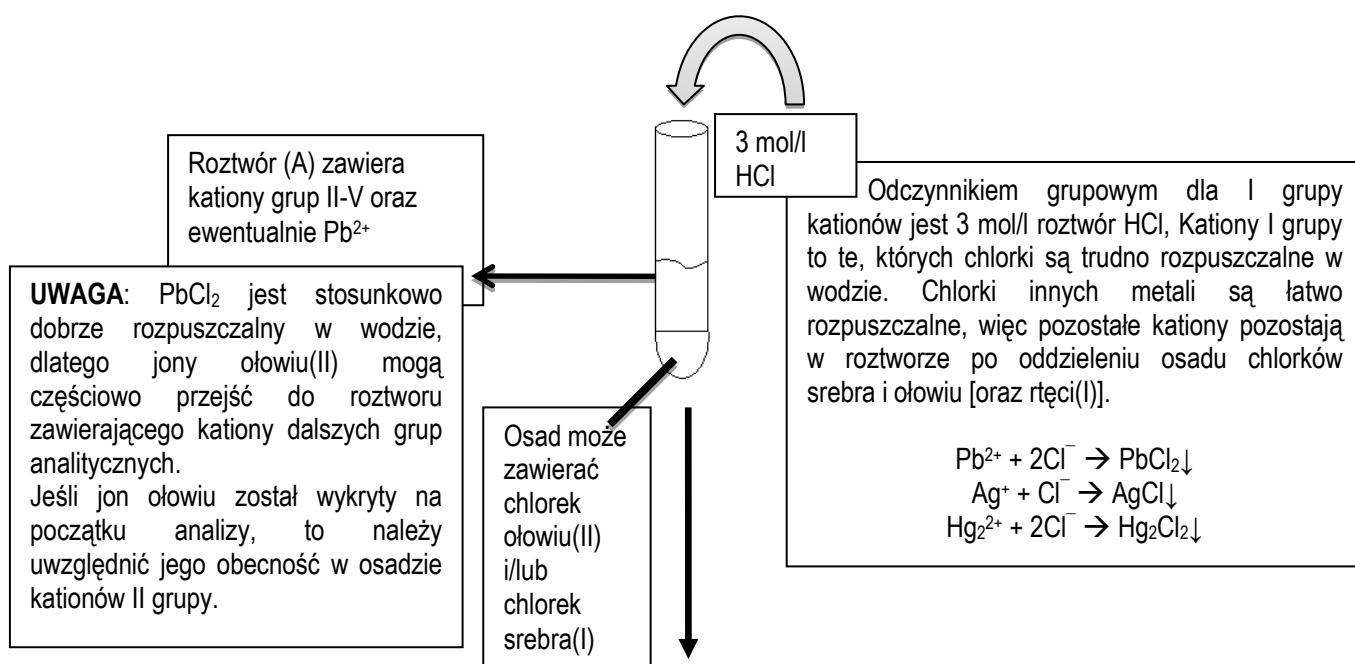
**Ag<sup>+</sup> jony srebra(I),  
Pb<sup>2+</sup> jony ołowiu(II),  
Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> jony rtęci(I).**

UWAGA: kationy rtęci nie są dawane do analizy, jednak obowiązuje znajomość reakcji, jakim ulegają.

Rada praktyczna:

Do każdej analizy należy użyć ok. 1-2 ml roztworu. Jeśli wykonujemy analizę większej liczby grup analitycznych, należy wziąć więcej roztworu.

UWAGA: po każdorazowym wytrąceniu jakiegokolwiek osadu, należy sprawdzić całkowitość jego wytrącenia!



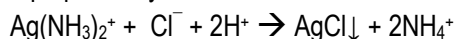
1. Biały osad chlorków I grupy kationów może zawierać chlorek srebra(I) i/lub chlorek ołowiu(II). Aby je od siebie oddzielić, należy do osadu chlorków dodać ok. 2-3 ml wody, ogrzać probówkę w łaźni wodnej przez ok. 2-3 min i natychmiast oddzielić roztwór od pozostałego osadu. PbCl<sub>2</sub> dość dobrze rozpuszcza się w wodzie, zwłaszcza gorącej. Jony ołowiu(II) w tych warunkach przejdą do roztworu:  $\text{PbCl}_2\downarrow \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ , a osad AgCl pozostanie niezmienny. Jeśli więc osad rozpuści się całkowicie, można wykluczyć obecność jonów srebra - ponieważ gdyby były obecne, to chlorek srebra pozostałby w postaci osadu.

Osad, który ciemnieje na świetle, świadczy o obecności jonów srebra w roztworze. Ciemnienie na świetle to cecha charakterystyczna soli srebra, z powodu wydzielania się metalicznego srebra wskutek rozkładu soli.

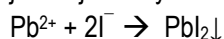
Osad AgCl rozpuszcza się w roztworze amoniaku:



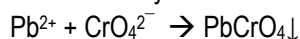
a po ponownym zakwaszeniu roztworu kwasem azotowym(V) wytrąca się na nowo:



Roztwór otrzymany po ogrzaniu osadu chlorków należy badać pod kątem obecności jonów ołowiu(II), np. za pomocą jonów jodkowych. W obecności jonów Pb<sup>2+</sup> wytrąca się jaskrawożółty osad jodku ołowiu



Można też użyć roztworu chromianu(VI) potasu, wtedy otrzymamy żółty osad chromianu(VI) ołowiu(II):

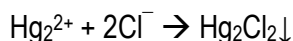


## JONY RTĘCI(I)

Jak wspomniano, jony rtęci nie występują w Waszych analizach, ale reakcje, jakim ulegają, należy znać.

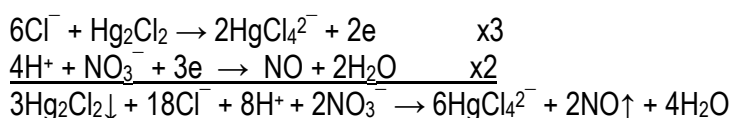
Jon rtęci(I) to jon o budowie:  $^+Hg-Hg^+ = Hg_2^{2+}$ . Bardzo łatwo ulega reakcji dysproporcjonowania (samoutleniania i samoredukcji), w której produktami są jon  $Hg^{2+}$  i rtęć metaliczna.

**Jony chlorkowe (np. 3 mol/l HCl)** wytrącają z roztworów zawierających rtęć(I) biały osad chlorku rtęci(I), czyli tzw. kalomelu.

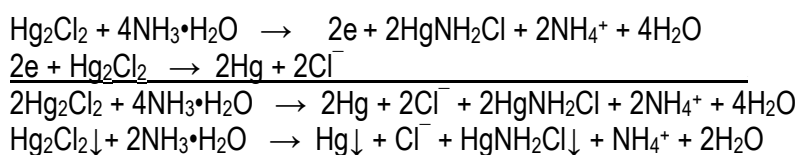


Rozpuszcza się on w tzw. „wodzie królewskiej”, czyli mieszaninie składającej się ze stężonych kwasów: solnego i azotowego(V), w stosunku 3:1. Mieszanina ta ma silne własności utleniające.

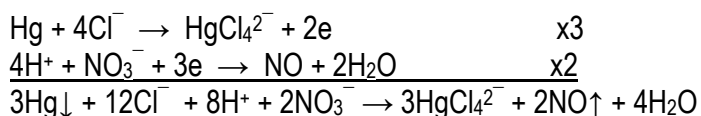
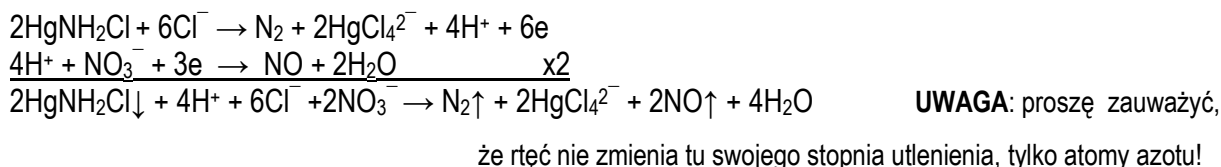
W tej konkretnej reakcji rtęć(I) utlenia się do rtęci(II), przy czym powstaje jon tetrachlorortęcianowy(II) -  $HgCl_4^{2-}$



Pod wpływem roztworu amoniaku, kalomel, czyli  $Hg_2Cl_2$  ulega reakcji dysproporcjonowania, przy czym powstaje amidochlorek rtęci(II)  $HgNH_2Cl$  – biały osad i rtęć metaliczna  $Hg$  – czarny osad.

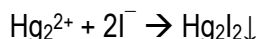


Obydwa te produkty rozpuszczają się w wodzie królewskiej zgodnie z poniższymi schematami:

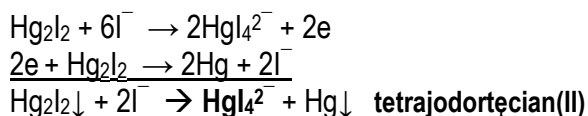


### **Jony jodkowe (np. roztwór KI).**

Ilość stechiometryczna powoduje wytrącenie żółtozielonego osadu jodku rtęci(I):

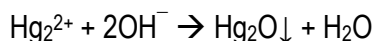


Osad ten reaguje z nadmiarem odczynnika – reakcja dysproporcjonowania:

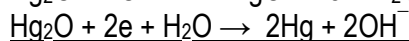
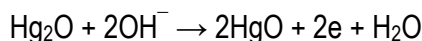


### Roztwory wodne mocnych wodorotlenków (np. NaOH, KOH).

Wytrącają tlenek rtęci(II)  $\text{Hg}_2\text{O}$ , w postaci czarnego osadu, nierozpuszczalnego w nadmiarze odczynnika.

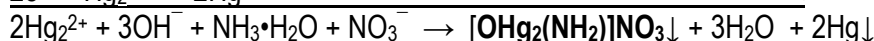
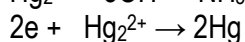
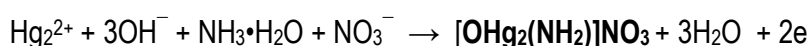


$\text{Hg}_2\text{O}$  łatwo ulega reakcji dysproporcjonowania:



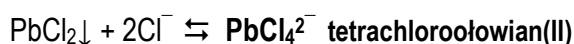
### Wodny roztwór amoniaku.

Powoduje reakcję dysproporcjonowania jonu rtęci(II), a produktami są np. azotan amidooksortęci(II) oraz rtęć metaliczna:

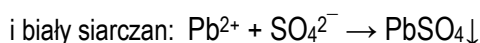
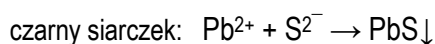


## JONY OŁOWIU(II)

**Jodek i chlorek ołowiu(II)** rozpuszczają się na gorąco, w bardzo dużym nadmiarze roztworów odpowiednich halogenków (w warunkach, które stosujemy w naszej pracowni, te reakcje praktycznie nie zachodzą):

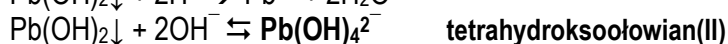
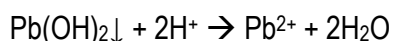
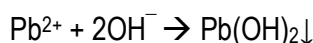


### Jony ołowiu wytrącają



*Ciekawostka: Dawniej artyści malarze, jako białego pigmentu używali tzw. bieli ołowianej (bieli weneckiej), która składała się z węglanu ołowiu i wodorotlenku ołowiu ( $\text{PbCO}_3$ )<sub>2</sub> ·  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ . Po dziesiątkach lat, białe fragmenty obrazów zaczynały zwykle czernieć. Działo się tak, ponieważ niewielkie ilości siarkowodoru ( $\text{H}_2\text{S}$ ) obecne w powietrzu powodowały przemianę białej soli ołowiu w czarny siarczek ołowiu. Konserwacja takich obrazów polega na przemywaniu poczerniałych miejsc roztworem nadtlenku wodoru, który utlenia czarny siarczek ołowiu do białego siarczanu ołowiu. W ten sposób obraz odzyskuje swoje dawne barwy.*

**Wodorotlenek ołowiu(II) jest amfoteryczny** i rozтворя się w roztworach mocnych wodorotlenków oraz w roztworach kwasów.

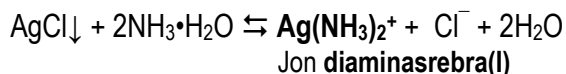


## JONY SREBRA(I)

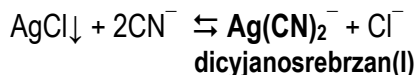
Jony srebra(I) często tworzą jony kompleksowe o liczbie koordynacyjnej 2.

Biały osad AgCl rozтворя się w szeregu odczynników, przy czym tworzą się jony kompleksowe:

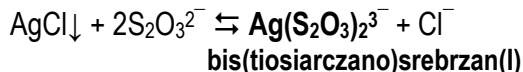
**Roztwór amoniaku**



**Roztwór cyjanku (np. cyjanku potasu)**



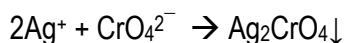
**Roztwór tiosiarczynu (np. tiosiarczynu sodu)**



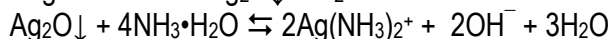
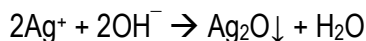
Bromek i jodek srebra są żółtawymi osadami, praktycznie nierozpuszczalnymi w nadmiarze halogenków. W amoniaku rozpuszczają się znacznie trudniej, niż chlorek srebra. Dobrze się rozpuszczają w roztworach cyjanków i tiosiarczynu, z utworzeniem podobnych kompleksów, jak w przypadku chlorku srebra. Halogenki srebra łatwo rozkładają się na świetle – ciemniejąc wskutek wydzielania metalicznego srebra.

*Ciekawostka: halogenki srebra były i są używane jako materiał światłoczuły w fotografii tradycyjnej. Klisza pokryta jest emulsją, zawierającą bardzo drobny, równo rozproszony halogenek srebra. W momencie uniesienia przesłony, padające na kliszę światło „uczula” materiał światłoczuły, inicjując reakcję rozkładu halogenku srebra. Następnie, w procesie wywoływania obrazu, odpowiednie związki redukujące, redukują jony srebra(I) do koloidalnego srebra metalicznego w „uczulonych” miejscach, czyli kończą zainicjowaną przez światło reakcję. Następnie nadmiar halogenku srebra należy usunąć, aby uniknąć dalszej reakcji światłoczułej, która mogłaby zaciemnić obraz. Wypłukuje się go właśnie w kąpeli z tiosiarczynu sodu:  $\text{AgBr}\downarrow + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{Br}^-$ , czyli tam, gdzie padło światło, mamy obszary zaczernione od koloidalnego srebra, a tam, gdzie światło nie padło i srebro nie zostało wydzielone – „wymyta” tiosiarczynom kliszę. Tak powstaje negatyw fotograficzny. Następnie poprzez kliszę z negatywem, przez naświetlenie obraz przenosi się na papier powleczony emulsją światłoczułą i proces odbywa się na nowo. W efekcie otrzymujemy na papierze „negatyw negatywu”, czyli pozytyw. Jeśli resztki halogenku srebra nie zostaną dokładnie wypłukane z papieru fotograficznego, zdjęcie po pewnym czasie zaczyna ciemnieć – to resztki substancji światłoczułej ulegają rozkładowi na świetle. Jest to bardzo uproszczony opis, nie uwzględniający ponadto chemii fotografii kolorowej. Zainteresowanych odsyłam do literatury specjalistycznej, wszystkich zachęcam do choćby pobieżnego poznawania procesów chemicznych towarzyszących nam w codziennym życiu.*

**Chromian(VI) srebra** jest czekoladowo-brunatnym osadem.



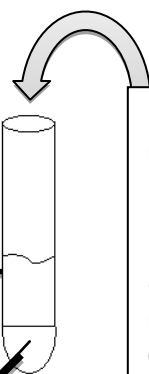
**Roztwory mocnych zasad i wodny roztwór amoniaku**, z roztworów zawierających jony srebra, wytrącają brązowy osad tlenku srebra(I), rozpuszczalny w nadmiarze roztworu amoniaku, ale nie w roztworach mocnych zasad.



## II GRUPA ANALITYCZNA

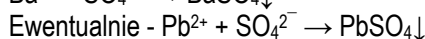
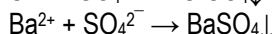
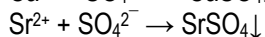
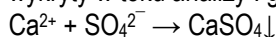
**Ca<sup>2+</sup> jony wapnia(II)**  
**Sr<sup>2+</sup> jony strontu(II)**  
**Ba<sup>2+</sup> jony baru(II)**,  
Odczynnikiem grupowym jest  
roztwór 1,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Roztwór B,  
Zawiera  
kationy grup  
III-V



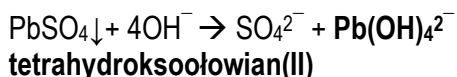
### 2. Osad może zawierać:

Siarczany(VI) wapnia, strontu i baru, a także ołowiu(II), jeśli jon został wykryty w toku analizy I grupy.



Jeśli wcześniej w analizie wykryto jony ołowiu(II), to należy teraz usunąć z osadu II grupy ich pozostałości:

Do osadu, uprzednio przepłukanego wodą, należy dodać 1-2 ml 6 mol/l roztworu NaOH i dokładnie mieszać bagietką, można lekko ogrzać w łaźni wodnej. Roztwór, w którym znajdują się rozpuszczone jony tetrahydroksoołowianowe(II), można odrzucić, a osad siarczanów(VI) przeprowadzić w węglany, o czym zaraz będzie mowa.



### 5. Jak osad siarczanów przeprowadza się w osad węglanów?

Osad siarczanów(VI) kationów II grupy (po ewentualnym usunięciu jonów Pb<sup>2+</sup>) należy przemyć wodą i do samego osadu dodać ok. 5 ml nasyconego roztworu węglanu sodu, czyli Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Następnie mieszając, gotować przez 5-10 min w łaźni wodnej, po czym płyn z nad osadu wylać. Teraz wziąć na szpatułkę lub bagietkę trochę osadu i sprawdzić (np. na szkiełku), czy rozpuszcza się w 6 mol/l kwasie octowym. Jeśli nie, lub niecałkowicie, to znaczy, że w osadzie są jeszcze siarczany i należy powtórzyć czynność z ogrzewaniem osadu w roztworze Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i znów sprawdzić rozpuszczalność w kwasie octowym. Po otrzymaniu osadu, który rozpuszcza się w kwasie octowym, należy oddzielić go od roztworu i rozpuścić w ok. 2 ml 6 mol/l kwasu octowego.

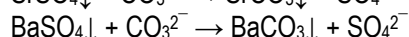
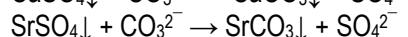
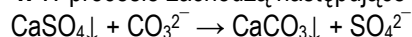
1. Roztwór A – zawierający kationy grup II-V oraz nadmiar jonów chlorkowych, należy odparować do połowy objętości na parownicze ustawione nad palnikiem, po uprzednim dodaniu 2-3 ml roztworu 1,5 mol/l kwasu siarkowego(VI). Ogrzewanie to przeprowadza się w celu usunięcia nadmiaru chlorków w postaci gazowego chlorowodoru, który łatwiej ulatnia się w wysokiej temperaturze, z mocno kwaśnych roztworów:  $\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{HCl}\uparrow$ .

Po ostygnięciu, roztwór należy przelać do probówki, oraz – jeśli nie zaobserwowano wytrącenia osadu, pocierać bagietką o ścianki probówki. Ułatwi to ewentualne wytrącenie osadu siarczanu(VI) wapnia, który wytrąca się najtrudniej ze wszystkich siarczanów kationów II grupy.

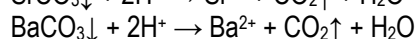
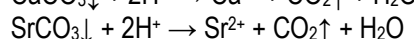
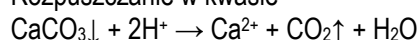
### 3. Po co osad siarczanów przeprowadza się w osad węglanów?

Aby zidentyfikować dany jon, należy wykryć go za pomocą jakiejś charakterystycznej dla niego reakcji. Dlatego najlepiej, aby jon nie był związany w osadzie, bo wtedy mamy niewielkie pole manewru. Trzeba rozpuścić otrzymany osad. Jednak siarczany(VI), jeśli już się wytrąca, praktycznie nie rozpuszczają się w wodzie, w zasadach i w kwasach. Węglany wapnia, strontu i baru łatwo rozpuszczają się w kwasach z wydzielaniem dwutlenku węgla. Dlatego, poprzez gotowanie osadu siarczanów(VI) kationów II grupy z nasyconym roztworem węglanu sodu, można z siarczanów(VI) grupy II otrzymać odpowiednie węglany, a te z kolei łatwo rozpuścić w kwasie octowym. W ten sposób, otrzymujemy nasze jony II grupy w roztworze, wyodrębnione spośród jonów pozostałych grup.

### 4. W procesie zachodzą następujące reakcje:



Rozpuszczanie w kwasie



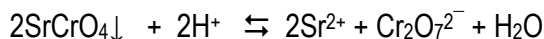
6. Obecnie jony wapnia, strontu i baru są już w roztworze, w środowisku kwasu octowego, można więc powiedzieć, że są w postaci rozpuszczalnych octanów. Można teraz przejść do właściwej analizy i wykrywania każdego z nich.

7.

- Po pierwsze: jeśli w roztworze występują jony baru, to będą przeszkadzały w wykryciu jonów wapnia i strontu – trzeba je więc oddzielić na początku.
- Po drugie: jeśli jonów baru w roztworze nie ma, to można od razu przystąpić do wykrywania jonów wapnia, a później strontu.

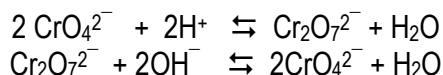
### 8. Jaka cecha odróżnia jony baru od jonów wapnia i strontu?

W środowisku kwasu octowego, tylko jony baru wytrącają osad chromianu(VI). Żółty chromian strontu wytrąca się powoli, ale tylko w roztworach obojętnych lub zasadowych, a w kwaśnych rozpuszcza się:



Chromian(VI) wapnia jest dobrze rozpuszczalny w roztworach wodnych i nie wytrąca się wcale.

W naszym roztworze obecny jest kwas octowy, więc po wprowadzeniu doń chromianu(VI), wytrąci się tylko chromian(VI) baru. Należy pamiętać, że w roztworach wodnych zawsze istnieje równowaga pomiędzy dwiema formami chromianów, przy czym w roztworach kwaśnych przesunięta jest w stronę dichromianów(VI)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , a w obojętnych i zasadowych – chromianów(VI)  $\text{CrO}_4^{2-}$ :



Pojawia się pytanie: jeśli w kwaśnym roztworze kwasu octowego jest przewaga dichromianów(VI) nad chromianami(VI), to dlaczego otrzymujemy osad chromianu? Otóż chromian baru jest trudniej rozpuszczalny, niż dichromian baru, dlatego przy wytrącaniu osadu, preferowane jest tworzenie tego trudniej rozpuszczalnego.

9. Aby wykryć jony  $\text{Ba}^{2+}$  w roztworze, należy wziąć na szkiełko zegarkowe lub do probówki parę kropli roztworu kationów II grupy – próbkę - i dodać kroplę roztworu chromianu(VI) potasu. Żółty osad świadczy o obecności jonów baru, a te będą przeszkadzały w wykryciu jonów wapnia i strontu – trzeba je więc oddzielić, poprzez odwirowanie lub odsączenie osadu. Trzeba pamiętać o sprawdzeniu całkowitości wytrącenia, aby nie zostawiać resztek soli baru w roztworze! Jeśli **osad w próbce się nie pojawi**, to jonów baru w roztworze nie ma, można więc od razu przystąpić do wykrywania jonów wapnia, a później strontu, i **nie** dodawać roztworu chromianu do całości roztworu!

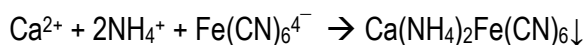
**UWAGA:** jeśli wcześniej nie oczyszczono osadu siarczanów z soli ołowiu(II), w tej reakcji jony ołowiu mogą dać nam fałszywie dodatni wynik tej próby!

10. Pozbywszy się jednego kłopotu przy analizie jonów wapnia i strontu, czyli jonów baru, wprowadziliśmy do roztworu następny kłopot – chromiany. Mają one własności utleniające, a do wykrywania jonów wapnia będziemy używać heksacyjanożelazianów(II) -  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , które są bardzo wrażliwe na utlenianie, przechodzą wtedy w heksacyjanożelaziany(III) -  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ .

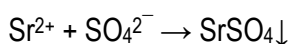
Aby chromiany nie przeszkadzały w wykrywaniu jonów wapnia, trzeba je oddzielić od jonów wapnia i strontu. Jony wapnia i strontu należy związać je w osadzie węglanów, przemyć i z powrotem rozpuścić w kwasie octowym.

Proszę pamiętać, że mamy jednak roztwór kwaśny, w którym nie możemy wytrącić węglanów. Aby to zmienić, należy dodać stężonego roztworu amoniaku, aż roztwór zmieni barwę z pomarańczowej na żółtą – świadczy to o przejściu dichromianu w chromian -  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ , i o neutralizacji kwasu. Teraz można przystąpić do wytrącania węglanów, dodając do probówki 5 ml nasyconego roztworu węglanu sodu, czyli  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Jeśli nie nastąpi wytrącanie białego osadu, to można wykluczyć obecność jonów wapnia i strontu. Jeśli osad się wytrąci:  $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow$ ;  $\text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{SrCO}_3\downarrow$ , to należy go odwirować i przemywać wodą, aż zaniknie żółty kolor, a osad będzie całkiem biały. Wtedy trzeba rozpuścić go w 1-2 ml (w zależności od ilości osadu) kwasu octowego.

**12.** Do roztworu należy dodać po kilka kropli roztworów chlorku amonu i heksacyjanożelazianu(II) potasu. Pojawienie się białego osadu świadczy o obecności jonów wapnia. UWAGA: osad może nie wytrącić się od razu, i czasem trzeba bagietką potrząsnąć ścianki próbówki. **Należy koniecznie sprawdzić całkowitość wytrącenia!**



Jeśli osad jest, to należy go odwirować i odrzucić. Do pozostałego roztworu należy dodać 1,5 mol/l roztworu kwasu siarkowego, lub siarczanu amonu. Wytrącenie białego osadu świadczy o obecności jonów strontu:



**UWAGA:** Własności chemiczne jonów wapnia, strontu i baru są do siebie bardzo podobne, dlatego należy zwrócić baczniejszą uwagę na te nieliczne różnice między nimi. **Powyższa reakcja pozwala na potwierdzenie obecności jonów strontu TYLKO wtedy, kiedy z roztworu usunięto już inne kationy, które wytrącają trudno rozpuszczalne siarczany: ołowiu, baru i wapnia.** W przeciwnym wypadku, reakcja ta nie wskazuje jednoznacznie na obecność jonów strontu!

Jony wapnia, strontu i baru można rozróżnić również za pomocą tzw. próby płomieniowej. Oznacza to, że sole tych metali barwią płomień na różne kolory (wykorzystuje się to zjawisko np. w barwnych fajerwerkach).

Próbę płomieniową wykonuje się następująco: Drucik platynowy trzeba dokładnie umyć w wodzie destylowanej i zanurzyć w stężonym kwasie solnym, a następnie trzymać w płomieniu palnika, aż płomień przestanie się barwić (nazywa się to wyżarzaniem). Teraz należy zamoczyć drucik w roztworze badanej soli, a następnie pobraną kroplę roztworu umieścić znów w płomieniu i obserwować kolor. Płomień przyjmuje następujące barwy w obecności soli:

wapnia – ceglastowoczerwoną  
strontu – karminowoczerwoną  
baru – żółtozieloną.

Najlepiej jest najpierw wykonać próby wzorcowe, aby mieć punkt odniesienia.

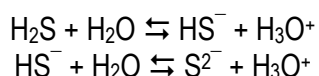
## AKT – amid kwasu tiooctowego.

Dla III i IV grupy odczynnikiem grupowym jest kwas siarkowodorowy (a właściwie AKT), jako źródło jonów siarczkowych. Siarczki większości metali są trudno rozpuszczalne. Jak więc za pomocą tego samego odczynnika rozdzielić mieszaninę kilkunastu soli na dwie grupy? Jak zwykle, trzeba wykorzystać fakt, że pomimo wielu podobieństw między poszczególnymi kationami i ich solami, są między nimi (mniejsze lub większe) różnice. Cała sztuka polega na tym, żeby je zauważyć i odpowiednio wykorzystać.

Otóż pojęcie soli „trudno” rozpuszczalnej, jak już wiecie z ćwiczeń z chemii ogólnej, jest pojęciem względnym – dla ułatwienia nazywamy tak te sole, które wytrącają osady w tym zakresie stężeń, w jakim się najczęściej poruszamy w praktyce codziennej. To jasne, że wśród nich są sole lepiej lub gorzej rozpuszczalne. Taki przypadek mieliśmy już w grupie I, gdzie chlorek ołowiu(II) był na tyle dobrze rozpuszczalny, że część jonów mogła przejść do roztworu do dalszej analizy. Ilościowym, dokładnym określeniem rozpuszczalności danej soli lub wodorotlenku w wodzie jest tzw. iloczyn rozpuszczalności lub rozpuszczalność, określana w mol/l.

Jeśli więc do naszej analizy dodamy bardzo, bardzo mało odczynnika wytrącającego (jonów siarczkowych), wytrąca się tylko najtrudniej rozpuszczalne sole, te, których iloczyn rozpuszczalności może być w tych warunkach przekroczony.

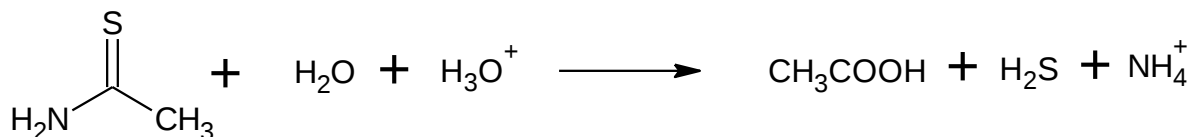
Przyjrzyjmy się najpierw samemu odczynnikowi. Używamy **AKT – amidu kwasu tiooctowego**, inaczej tioacetamidu. Używamy go jako źródła siarkowodoru, ponieważ w procesie hydrolizy, w wysokiej temperaturze, w środowisku kwaśnym lub obojętnym, z AKT wydziela się właśnie siarkowodor. Rozpuszczony **w wodzie, siarkowodor zachowuje się jak słaby kwas (kwas siarkowodorowy)**, czyli ulega w niewielkim stopniu dysocjacji. To znaczy, że ustala się równowaga tej reakcji, której przesunięcie w stronę produktów lub substratów – zgodnie z prawem działania mas – zależy od stosunku stężeń jednych i drugich. Oto zapis reakcji dysocjacji siarkowodoru w wodzie:



**Jednym z produktów reakcji jest jon hydroniowy**, który w uproszczeniu nazywamy jodem wodorowym, ten sam, **od którego zależy pH roztworu**. Zgodnie z prawem działania mas, stan równowagi reakcji, można przesuwać, manipulując stężeniem jednego z reagentów. W tym przypadku najłatwiej jest regulować pH. Jeśli zwiększymy kwasowość roztworu (czyli zmniejszymy pH!), to równowaga reakcji przesunie się w lewo – czyli w stronę formy niezdisocjowanej. Przez to obniża się stężenie interesujących nas produktów – jonów siarczkowych. **Im niższe pH, tym niższe stężenie jonów siarczkowych.**

Stosując takie warunki, możemy więc wytrącić tylko najtrudniej rozpuszczalne siarczki. Reszta – to te, które potrzebują większego stężenia jonów siarczkowych, aby się wytrącić.

Proszę także zapamiętać równanie reakcji **hydrolizy**, jakiej ulega **AKT w środowisku kwaśnym**.



Te kationy, które tworzą najtrudniej rozpuszczalne siarczki, wyodrębniamy jako III grupę analityczną. Wytrąca się ją za pomocą AKT w środowisku kwaśnym.

Tę grupę stanowią następujące kationy: III A **Hg<sup>2+</sup> Cu<sup>2+</sup> Cd<sup>2+</sup> Bi<sup>3+</sup>**  
III B **As<sup>3+</sup> As<sup>5+</sup> Sb<sup>3+</sup> Sb<sup>5+</sup> Sn<sup>2+</sup> Sn<sup>4+</sup>**

Kwaśny odczyn roztworu, z którego wytrąca się osad siarczków III grupy jest ważny z dwóch powodów:

**1.Osiągnięcie małego stężenia jonów siarczkowych, tak, aby nie wytrącić przy okazji łatwiej rozpuszczalnych siarczków IV grupy**

**2.Otrzymanie w roztworze jonów arsenu w postaci kationowej.**

Przyjrzyjmy się punktowi 2: siarczki kationów oznaczonych jako podgrupa III B, mają właściwości amfoteryczne, o czym później. Należą do niej również jony arsenu(III) i arsenu(V), którego charakter kwasowo-zasadowy wyraża się tym, że w innej formie występuje w roztworach kwaśnych, a w innej w zasadowych.

W roztworach zasadowych zachowuje się on jak kwas, tworzy więc reszty kwasów arsenowych, mianowicie arseniany(III) lub (V):

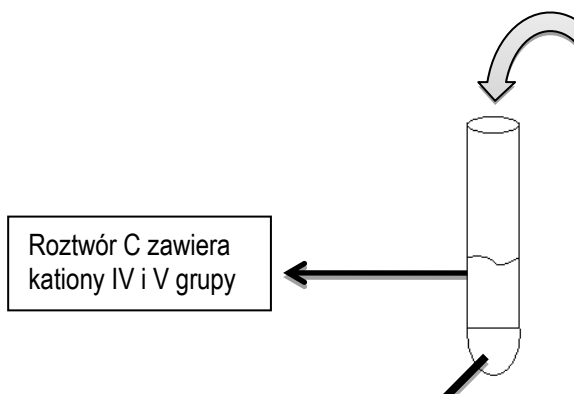


Uwaga: arsenian(III) może występować w dwóch formach; jako tzw. ortoarsenian(III) -  $\text{AsO}_3^{3-}$ , lub jako metaarsenian(III) -  $\text{AsO}_2^-$ . Metaarsenian również ulega podobnym reakcjom z kwasami i zasadami, co ortoarsenian.

**W roztworach kwaśnych z kolei, arseniany przechodzą w formę kationową. Tylko w tej formie można wytrącić ich siarczki, dlatego roztwór do wytrącania siarczków grupy III B musi być kwaśny!**



## ANALIZA III GRUPY KATIONÓW – PODGRUPA IIIA



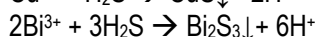
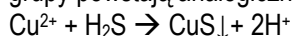
Roztwór C zawiera kationy IV i V grupy

1. Do roztworu B (zawierającego kationy grupy III) dodać taką samą objętość roztworu AKT. Należy upewnić się, że roztwór jest kwaśny! Jeśli nie, zakwasić kwasem siarkowym(VI). Oczywiście, jeśli wcześniej oddzielono II grupę kationów, to w roztworze kwas siarkowy(VI) już jest. Probówkę trzeba ogrzewać w łaźni wodnej przez ok. 10 minut, bo dopiero wtedy zachodzi hydroliza AKT. Oddzielić osad od roztworu C.

### 2. Osad zawiera barwne siarczki:

$\text{Bi}_2\text{S}_3$  - brunatny,  $\text{CuS}$  - czarny,  $\text{CdS}$  - żółty/pomarańczowy,  $\text{As}_2\text{S}_5$   $\text{As}_2\text{S}_3$  - żółte,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$   $\text{Sb}_2\text{S}_5$  - pomarańczowe do czerwonego,  $\text{SnS}$  - brązowy,  $\text{SnS}_2$  - żółty

Przykładowe równanie reakcji wytrącania takich siarczków (pozostałe siarczki II grupy powstają analogicznie):

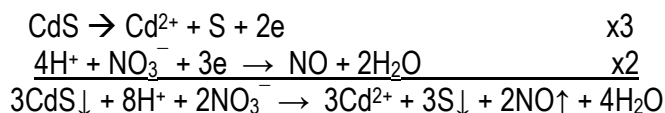


3. Teraz należy podzielić III grupę na dwie podgrupy: A i B. Niektóre z otrzymanych siarczków, a mianowicie  $\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{SnS}_2$ , mają własności amfoteryczne, w odróżnieniu od  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuS}$  i  $\text{CdS}$ , które mają właściwości zasadowe. Jeśli doda się do roztworu mocnej zasady, to można rozpuścić siarczki amfoteryczne, a zasadowe zostaną w osadzie. Jako że  $\text{SnS}$  jest stosunkowo trudno rozpuszcza się w roztworze mocnej zasady, więc dla ułatwienia rozpuszczania go, należy go utlenić (np. za pomocą nadtlenku wodoru), aby atomy cyny znalazły się na IV stopniu utlenienia. W tym celu, do osadu należy dodać ok. 3 ml 1 mol/l  $\text{KOH}$  i 1 ml 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ogrzewać i mieszać przez 5 min. W osadzie pozostaną siarczki kationów grupy IIIA, a do roztworu przejdą jony grupy IIIB, choć wcale nie w formie kationowej! Osad oddzielić od roztworu i zachować obydwa do analizy!

**UWAGA:** Reakcje, które zachodzą w czasie roztrawiania osadu w  $\text{KOH}$  z nadtlenkiem wodoru, zostaną opisane dalej, w części poświęconej podgrupie IIIB.

4. Jeśli pozostał w probówce osad (jeśli nie, to można wykluczyć obecność kationów grupy IIIA), należy rozpuścić go w 6 mol/l kwasie azotowym(V) – ok. 2-3 ml, w zależności od ilości osadu. Jeśli wtedy pozostanie jakiś osad, to należy go odrzucić, jest to prawdopodobnie siarka.

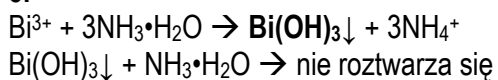
Przykładowa reakcja roztrawiania siarczku kadmu(II) w kwasie azotowym (inne zachodzą analogicznie):



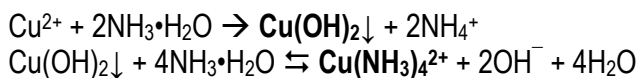
**Należy długo ogrzewać roztwór z 3 mol/l kwasem azotowym, aby całkowicie usunąć resztki siarkowodoru! Inaczej po dodaniu amoniaku z powrotem wytrąca się siarczki!** Po rozpuszczeniu osadu siarczków w kwasie azotowym(V), roztwór zawiera jony  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Bi}^{3+}$ . Należy dodawać stężonego roztworu amoniaku, aż do pH 9-10.

Jeśli wytrąci się biały osad, nierozpuszczalny w nadmiarze amoniaku, ani mocnej zasady, świadczy to o obecności jonów bizmutu(III). Jest to wodorotlenek bizmutu(III). Wodorotlenki miedzi(II) i kadmu(II) roztrawiają się w nadmiarze roztworu amoniaku, tworząc aminakompleksy (patrz poniżej):

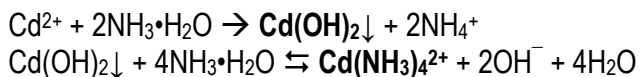
5.



biały osad **wodorotlenku bizmutu(III)**



jasnoniebieski osad **wodorotlenku miedzi(II)**  
granatowy roztwór **tetraaminamiedzi(II)**



biały osad **wodorotlenku kadmu(II)**  
bezbarny roztwór **tetraaminakadmu(II)**

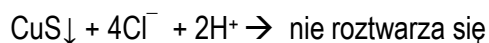
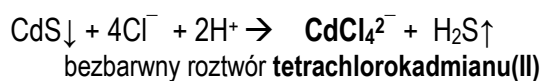
6. Osad wodorotlenku bizmutu(III) należy oddzielić, a roztwór badać w kierunku obecności  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$ . W tym celu do roztworu należy dodać AKT i ogrzewać. Pozwoli to na nowo wytrącić te jony w postaci siarczków.

7. Brak osadu pozwala wykluczyć obecność jonów  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$

8. Żółty osad  $\text{CdS}$  – świadczy o obecności jonów kadmu(II), a wyklucza obecność jonów miedzi(II), ponieważ czarny  $\text{CuS}$ , maskowałby żółty kolor siarczku kadmu(II).

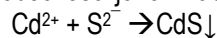
9. Czarny osad wskazuje na obecność jonów miedzi –  $\text{CuS}$  jest czarny. Nie można wykluczyć obecności jonów  $\text{Cd}^{2+}$ , ponieważ pod czarnym osadem  $\text{CuS}$ , żółty  $\text{CdS}$  jest „zamaskowany”. Osad trzeba odwirować.

Do osadu należy dodać ok. 2 ml 6 mol/l  $\text{HCl}$  i ogrzewać.  $\text{CdS}$  powinien się w tych warunkach roztopczyć, a  $\text{CuS}$  pozostać:



10. Czarny osad  $\text{CuS}$  oddzielić i odrzucić

11. Należy sprawdzić, czy w roztworze znajdują się jony kadmu(II). W tym celu trzeba dodać stężonego roztworu amoniaku i AKT, i ogrzewać. Wytrącenie żółtego osadu ( $\text{CdS}$ ) świadczy o obecności jonów kadmu(II).

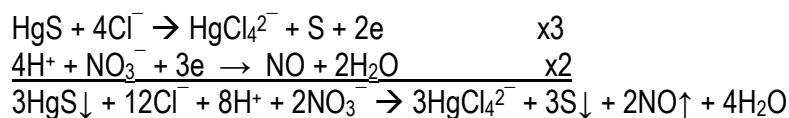


Osad może być jasnobrazowy, ze względu na możliwe zanieczyszczenie resztkami czarnego  $\text{CuS}$ .

## JONY RTĘCI(II)

– pomimo, że nie otrzymujecie do analizy jonów rtęci, to obowiązuje Was znajomość reakcji, jakim ulegają.

**Siarkowodór lub AKT w środowisku kwaśnym**, wytrąca czarny siarczek rtęci(II) – HgS. Nie rozтворя się on w kwasach: solnym, azotowym(V), ani siarkowym(VI), za to rozтворя się w wodzie królewskiej (mieszanie składającej się ze stężonych kwasów: solnego i azotowego(V), w stosunku 3:1) przy czym powstaje jon tetrachlorortęcianowy(II) -  $\text{HgCl}_4^{2-}$

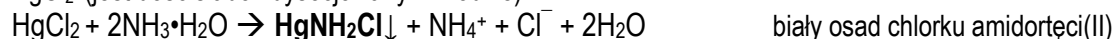


**Roztwory mocnych zasad** wytrącają z roztworów zawierających jony rtęci(II), żółty osad tlenku rtęci(II):

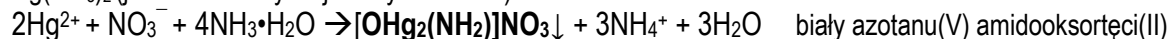


**Roztwór wodny amoniaku** daje różne produkty reakcji, w zależności od występującej w roztworze badanym soli rtęci:

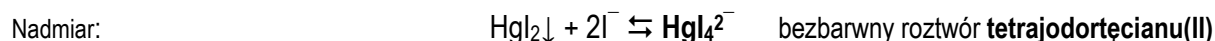
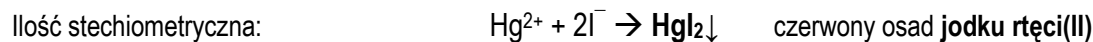
$\text{HgCl}_2$  (jest dość słabo zdysocjowany w wodzie):



$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (jest dobrze zdysocjowany w wodzie):



### Jony jodkowe:



## JONY MIEDZI(II)

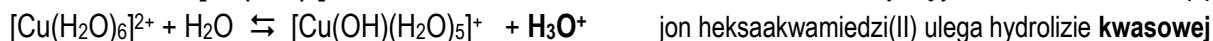
Uwodnione sole i roztwory wodne soli miedzi(II) mają kolor niebieski lub zielononiebieski.

### Jony jodkowe:



UWAGA: mamy tu do czynienia z reakcją redoks! Zachodzi ona dlatego, że jony jodkowe są silnymi reduktorami, a jony miedzi(II), stosunkowo dobrymi utleniaczami.

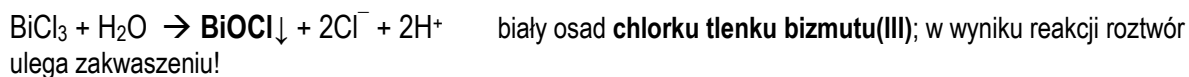
**Sole miedzi(II) (i innych metali oprócz I i II grupy bez berylu i magnezu), zakwaszają roztwory, w których się znajdują.** Dzieje się tak dzięki reakcji hydrolizy akwakompleksów jonów metali:



## JONY BIZMUTU(III)

Roztwory wodne jego soli są bezbarwne.

**Hydroliza.** Sole bizmutu(III) – zwłaszcza chlorek i azotan(V), po rozcieńczeniu wodą, ulegają hydrolizie z wytrąceniem białych osadów tlenosoli:

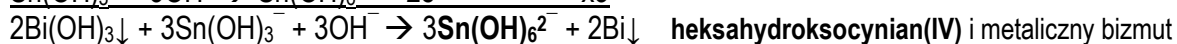
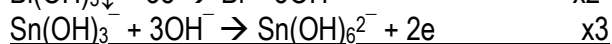


Taki osad nie przeszkadza w wytrącaniu siarczku bizmutu(III), który jest trudniej rozpuszczalny od BiOCl.

### **Jony jodkowe:**



**Trihydroksocynian(II) w środowisku zasadowym** redukuje jony bizmutu(III) do bizmutu metalicznego:

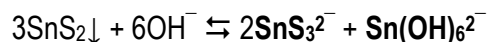
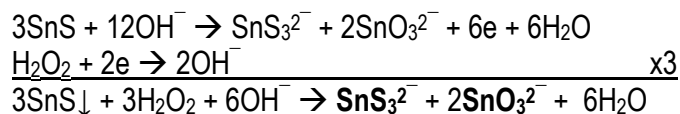
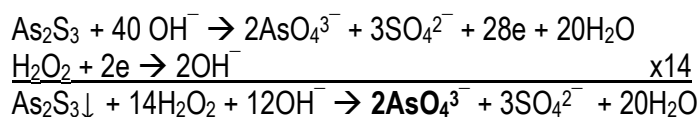


## PODGRUPA IIIB

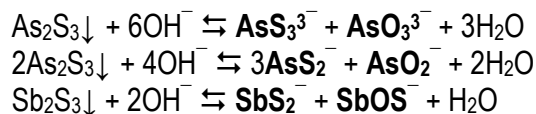
Wracamy teraz do roztworu, który otrzymaliśmy przez potraktowanie osadu siarczków III grupy roztworem KOH z dodatkiem nadtlenu wodoru. Roztwór ten zawiera jony grupy IIIB, ale – jak już wspomniano – nie w formie kationowej! Przyjrzymy się więc temu, co takiego zaszło podczas rozpuszczania amfoterycznych siarczków w roztworze mocnej zasady, w warunkach utleniających.

Zanim wykonacie te czynności, zwróćcie proszę uwagę na to, dlaczego trzeba tu użyć KOH, a nie NaOH: otóż w roztworze mogą występować jony antymonu(V). W silnie zasadowym środowisku przechodzą one w heksahydroksoantymonian(V), który wytrąca osad z kationami sodu:  $\text{Na}^+ + \text{Sb}(\text{OH})_6^- \rightarrow \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6] \downarrow$ , a to przeszkadzałoby nam w wykryciu antymonu(V).

**UWAGA:** Dodatek nadtlenu wodoru ma umożliwić utlenienie cyny(II) do cyny(IV), której związki łatwiej rozpuszczają się w roztworach mocnych zasad. Jednak w warunkach utleniających, czyli po dodaniu  $\text{H}_2\text{O}_2$ , wszystkie jony grupy IIIB, będące na niższych stopniach utlenienia, przechodzą na wyższe stopnie utlenienia. Dlatego przy rozpuszczaniu ich siarczków w KOH i  $\text{H}_2\text{O}_2$  zachodzą następujące reakcje:



W warunkach nieutleniających (KOH bez nadtlenu wodoru), siarczki kationów grupy IIIB na niższych stopniach utlenienia roztwarzają się następująco:



**Pogrubieniem** zaznaczono te postaci jonów grupy IIIB, które obecnie mamy w roztworze. Są to aniony tlenosoli, siarkosoli i tlenosiarkosoli. W silnie zasadowym roztworze, te jony stają się atomami centralnymi anionów, czyli reszt kwasowych!

Oczywiście nie chcemy, aby tak już zostało, więc roztwór ten należy zakwasić za pomocą 3 mol/l HCl.

1. Silnie alkaliczny roztwór (KOH), należy zakwasić 3 mol/l HCl do pH i dodać równą objętość roztworu AKT; ogrzewać przez 5-10 min. W tych warunkach wytrąca się siarczki. Osad odwirować lub odsączyć i zachować do dalszej analizy.

Oczywiście, jeśli osadu nie będzie, wykluczamy obecność kationów grupy IIIB.

UWAGA: przy ogrzewaniu AKT zawsze wytrąca się pewna ilość siarki elementarnej, która ma postać żółtawego zmętnienia lub zawiesiny. Łatwo ją pomylić z osadem żółtych siarczków, dlatego trzeba: (a) wykonać próbę kontrolną, aby porównać osady i (b) wykonać reakcje potwierdzające obecność poszczególnych jonów.

2. Do osadu należy dodać ok. 3-5 ml (w zależności od ilości osadu) 6 mol/l HCl, wymieszać bagietką i ogrzewać przez 5-10 min w łaźni wodnej. W tych warunkach nastąpi rozтворzenie siarczków cyny(IV) i antymonu(III) i (V), natomiast siarczki arsenu pozostaną w osadzie (podobnie jak ewentualne pozostałości siarki):

$\text{As}_2\text{S}_5\downarrow + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow$  nie rozpuszcza się

$\text{As}_2\text{S}_3\downarrow + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow$  nie rozpuszcza się ( $\text{As}_2\text{S}_3$  mógł powstać przez redukcję As(V) w obecności siarczków)

$\text{Sb}_2\text{S}_3\downarrow + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Sb}^{3+} + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$  ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$  mógł powstać przez redukcję Sb(V) w obecności siarczków)

$\text{Sb}_2\text{S}_5\downarrow + 10\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Sb}^{5+} + 5\text{H}_2\text{S}\uparrow$

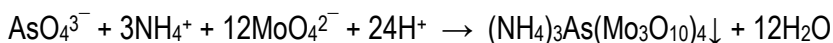
$\text{Sb}_2\text{S}_5\downarrow + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Sb}^{3+} + 2\text{S}\downarrow + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$  (zachodzi tu redukcja Sb(V) do Sb(III) w obecności siarczków)

$\text{SnS}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + 6\text{Cl}^- \rightarrow \text{SnCl}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{S}\uparrow$  **heksachlorocynian(IV)**

$\text{SnS}\downarrow + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{H}_2\text{S}\uparrow$

3. Osad, który zawiera  $\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  i S, należy podzielić na dwie części:

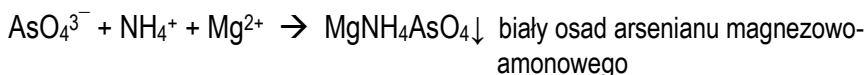
1) Do pierwszej części dodać 1 ml 6 mol/l  $\text{HNO}_3$ , [wtedy ewentualny As(III) zostanie utleniony do As(V)!], ogrzewać przez 3 min. Siarczki arsenu rozpuszczają się. Ewentualny osad – siarkę – należy odsączyć i odrzucić. Do roztworu należy dodać roztworu molibdenianu(VI) amonu. Żółty osad wskazuje na obecność jonów arsenianowych(V), a pośrednio: na obecność jonów arsenu(III) lub arsenu(V) w wyjściowej analizie.



2) Do drugiej części osadu dodać roztwór węglanu amonu. Siarczek arsenu(V) rozpuszcza się w nim:



Roztwór należy oczyścić od ewentualnych osadów stałych (sączenie) i dodać roztwór mieszaniny magnezowej ( $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ). Biały osad świadczy o obecności jonów arsenianowych(V), a pośrednio: o obecności jonów arsenu(III) lub arsenu(V) w wyjściowej analizie.

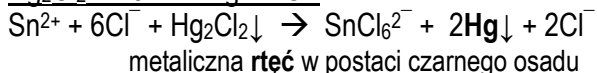
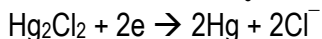
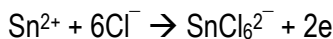
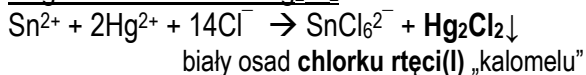
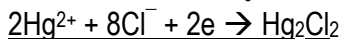
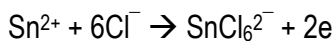


4. Roztwór – analiza opisana poniżej (od pkt. 5).

5. Roztwór może zawierać jony  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{SnCl}_6^{2-}$ . Trzeba podzielić go na 3 części (w tym 1 na „wszelki wypadek”).

6. W jednej części wykrywamy jony cyny (bez rozróżnienia stopnia utlenienia).

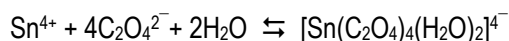
Do roztworu dodać „szczyptę” sproszkowanego żelaza, które redukuje  $\text{Sn(IV)} \rightarrow \text{Sn(II)}$  i  $\text{Sb(III)/Sb(V)} \rightarrow \text{Sb(0)}$ . Ogrzewać. Część żelaza może się rozpuścić w kwaśnym roztworze, zaobserwujemy wtedy wydzielanie gazu (wodoru). Roztwór należy odsączyć od metalicznego osadu i do klarownego płynu dodać kilka kropli roztworu  $\text{HgCl}_2$ . Biały, **stopniowo szarzejący osad** świadczy o obecności jonów cyny(II), która redukuje rtęć(II) do rtęci(I) i do rtęci metalicznej.



**UWAGA:** czasem może pojawić biały osad, nawet w nieobecności jonów cyny. Dzieje się tak wtedy, gdy za krótko ogrzewano roztwór w obecności kwasu i niecałkowicie wyparto siarkowodór. Wtedy może wytrącić się biały siarczek rtęci(II), który wytrącany na zimno jest biały lub lekko szary.

7. W drugiej części wykrywamy jony antymonu (bez rozróżnienia stopnia utlenienia).

Jeśli wykryto jony cyny, należy je zamaskować, aby nie przeszkadzały. W tym celu zobojętnić roztwór roztworem amoniaku i dodać stałego kwasu szczawiowego. Dzięki temu jony cyny(IV) będą związane w trwały kompleks:

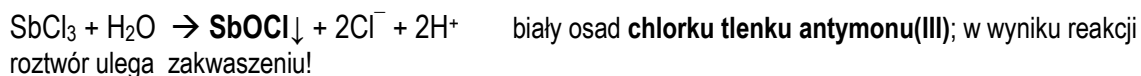


Następnie dodać roztworu AKT. Pomarańczowy osad może być tylko siarczkiem antymonu, więc świadczy o obecności jonów antymonu.

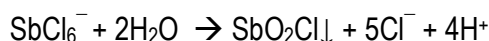
Jeśli nie wykryto jonów cyny, można pominąć dodawanie kwasu szczawiowego. Od razu można dodać ok. 1 ml rozcieńczonej wodnego roztworu amoniaku i AKT. Pomarańczowy osad może być tylko siarczkiem antymonu, więc jego obecność świadczy o obecności jonów antymonu.

## JONY ANTYMONU(III) i (V)

**Hydroliza:** pod wpływem rozcieńczania wodą, z roztworów soli antymonu(III), wytrącają się białe osady tlenosoli:

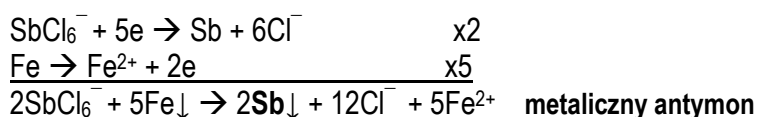


W środowisku stężonego kwasu solnego, antymon(V) występuje w postaci jonów heksachloroantymonianowych(V), a reakcja hydrolizy ma następujący przebieg:



UWAGA: w wytrącaniu tych osadów przeszkadza obecność winianów, ponieważ w ich obecności jony antymonu tworzą rozpuszczalne związki kompleksowe. Osady tlenosoli antymonu rozpuszczają się w roztworach kwasu winowego lub winianów.

**Redukcja metalicznym żelazem** – żelazo redukuje antymon(III) i antymon(V) do formy metalicznej:

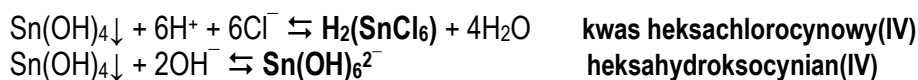


Reakcja z udziałem jonów antymonu(III) ma analogiczny przebieg.

## JONY CYNII i CYNIV

**Siarczki:** siarczek cyny(IV) jest żółty, jednak pod wpływem nadmiaru redukujących jonów siarczkowych, może redukować się do siarczku cyny(II), który jest brązowy. Obserwuje się wtedy ciemnienie osadu.

**Wodorotlenki cyny(II) i cyny(IV) mają własności amfoteryczne.** Oznacza to, że te związki reagują z kwasami oraz z nadmiarem mocnych zasad:

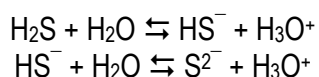


Proszę zauważyć, że w roztworach jony cyny(IV) występują przeważnie w postaci  $\text{Sn(OH)}_6^{2-}$  i  $\text{SnCl}_6^{2-}$ .

## WSTĘP DO ANALIZY IV GRUPY KATIONÓW

Wróćmy teraz do zagadnienia selektywnego wytrącania siarczków metali za pomocą roztworu AKT, dzięki regulacji pH.

Przyjrzyjmy się najpierw samemu odczynnikowi. Używamy **AKT – amidu kwasu tiooctowego**, inaczej tioacetamidu. Używamy go jako **źródła siarkowodoru**, ponieważ w procesie hydrolizy, w wysokiej temperaturze z AKT wydzielą się właśnie siarkowodor. Rozpuszczony **w wodzie, siarkowodor zachowuje się jak słaby kwas**, czyli ulega dysocjacji w niewielkim stopniu. To znaczy, że ustala się równowaga tej reakcji, której przesunięcie w stronę produktów lub substratów – zgodnie z prawem działania mas – zależy od stosunku stężeń jednych i drugich. Oto zapis reakcji dysocjacji siarkowodoru w wodzie:



Jednym z produktów reakcji jest jon hydroniowy, który w uproszczeniu nazywamy jonem wodorowym, ten sam, **od którego zależy pH roztworu**. Zgodnie z prawem działania mas, stan równowagi reakcji, można przesuwając, manipulując stężeniem jednego z reagentów. W tym przypadku najłatwiej jest regulować pH. Jeśli zwiększymy zasadowość roztworu (czyli zwiększymy pH!), to równowaga reakcji przesunie się w prawo – czyli w stronę formy zdysocjowanej. Przez to podwyższy się stężenie interesujących nas produktów – jonów siarczkowych. **Im wyższe pH, tym wyższe stężenie jonów siarczkowych.**

Podwyższenie pH do 9-10 osiągamy stosując bufor amonowy, czyli mieszaninę roztworu amoniaku i chlorku amonu.

Można zadać sobie jednak pytanie: dlaczego stosować tak słabo zasadowy roztwór, skoro użycie mocnego wodorotlenku podwyższyłoby pH o wiele efektywniej?

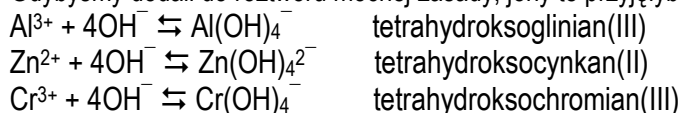
Sprawa nie jest taka oczywista. Przyjrzyjmy się jonom, jakie zostały nam w roztworze. Są to jony IV i V grupy analitycznej:

IV  $\text{Fe}^{3+}$   $\text{Fe}^{2+}$   $\text{Co}^{2+}$   $\text{Ni}^{2+}$   $\text{Cr}^{3+}$   $\text{Al}^{3+}$   $\text{Zn}^{2+}$   $\text{Mn}^{2+}$

V  $\text{NH}_4^+$   $\text{Mg}^{2+}$   $\text{K}^+$   $\text{Na}^+$

Pierwszy powód: proszę zauważyć, że w IV grupie znajdują się jony trzech amfoterycznych metali:  $\text{Cr}^{3+}$   $\text{Al}^{3+}$   $\text{Zn}^{2+}$ .

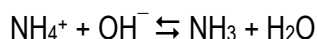
Gdybyśmy dodali do roztworu mocnej zasady, jony te przyjęłyby formę rozpuszczalnych jonów kompleksowych:



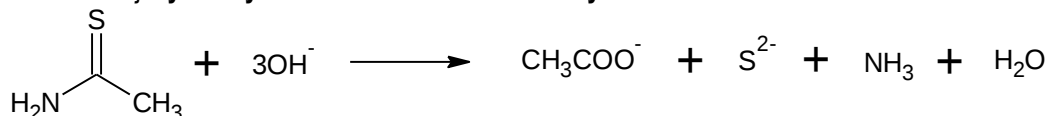
Nie dałoby się ich więc wydzielić w postaci osadu.

Drugi powód: w V grupie mamy jony  $\text{Mg}^{2+}$ . W silnie zasadowym środowisku od razu wytrąciłyby się w postaci wodorotlenku magnezu i nie wykrylibyśmy ich już w grupie V.

Mieszanina roztworów amoniaku i chlorku amonu (bufor amonowy) ma pH dość wysokie (ok. 9), aby zwiększyć dysocjację kwasu siarkowodorowego, a jednocześnie nie pozwala na zbyt gwałtowny wzrost pH (bufor!), wiążąc nadmiar jonów  $\text{OH}^-$ .



A oto równanie reakcji **hydrolizy AKT w środowisku zasadowym**.



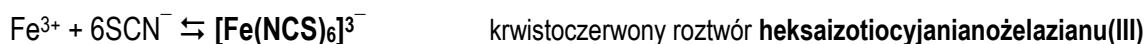
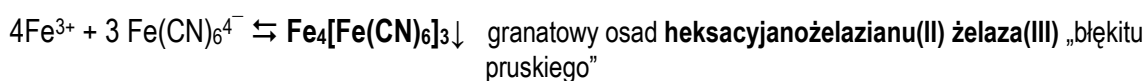
Przejdźmy teraz do roztworu C, który - jak pamiętamy - zawiera kationy grup IV i V.

### WYKRYWANIE JONÓW ŻELAZA(II) I ŻELAZA(III)

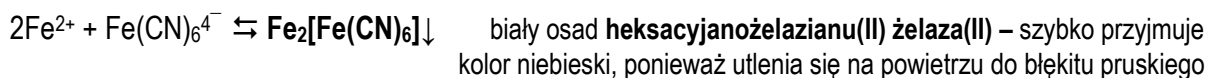
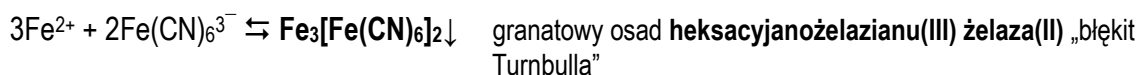
Najpierw należy wziąć dwie małe próbki otrzymanego do analizy roztworu i wykonać próby na obecność i stopień utlenienia jonów żelaza:

**UWAGA:** Reakcje te wykonujemy w tym miejscu tylko wtedy, kiedy dostajemy do analizy roztwór kationów TYLKO grupy IV. Jeśli mamy do czynienia z analizą wielu grup, reakcje te wykonuje się na samym początku, przed przystąpieniem do systematycznej analizy!

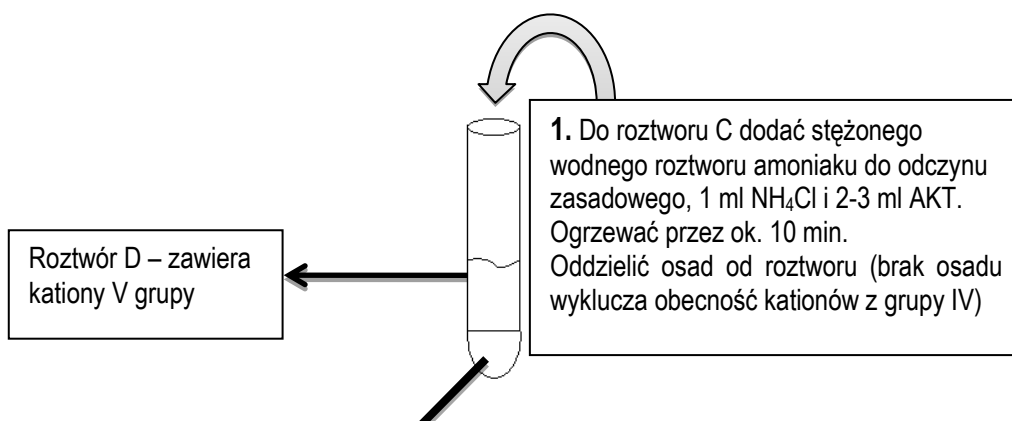
Do jednej próbki dodać roztwór heksacyjanożelazianu(II) potasu lub tiocyjanianu potasu (potocznie: rodanku potasu). Odpowiednio granatowy osad lub krwistoczerwony roztwór świadczy o obecności jonów żelaza(III):



Do drugiej próbki dodać roztwór heksacyjanożelazianu(III). Granatowy osad świadczy o obecności jonów żelaza(II):

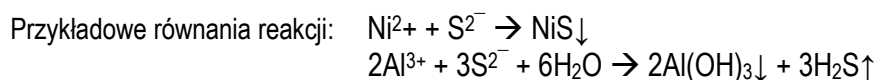


## ANALIZA IV GRUPY KATIONÓW



### 2. Osad zawiera siarczki lub wodorotlenki kationów grupy IV:

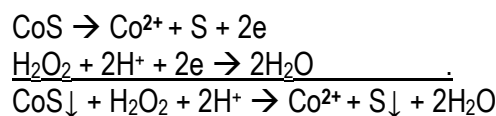
$\text{Fe}_2\text{S}_3$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$  – czarne,  $\text{ZnS}$  - biały,  $\text{MnS}$  – beżowy,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – biały,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  – szarozielonkawy. Kationy chromu i glinu wytrącają się w postaci wodorotlenków, ponieważ ich siarczki są bardzo nietrwale i natychmiast hydrolizują w środowisku wodnym.



Inne kationy niż glin(III) i chrom(III) tworzą w tych warunkach siarczki, pomimo, że przecież ich wodorotlenki są również trudno rozpuszczalne. Dzieje się tak dlatego, że siarczki są trudniej rozpuszczalne, niż odpowiednie wodorotlenki, dlatego wytrącane są jako pierwsze.

3. Do osadu siarczków i wodorotlenków należy dodać 2-3 ml (w zależności od ilości osadu) roztworu 1 mol/l  $\text{HCl}$ . Mieszać bagietką przez co najmniej 5 min, można trochę ogrzać. Jeśli pozostanie część osadu, to należy go oddzielić od roztworu i analizować osobno. W osadzie pozostaną ewentualnie czarne siarczki:  $\text{NiS}$  i  $\text{CoS}$ . Reszta siarczków i wodorotlenków rozpuści się w roztworze kwasu.

4. Czarny osad może zawierać siarczki  $\text{NiS}$  i  $\text{CoS}$ . Aby przeprowadzić kationy do roztworu, trzeba dodać 1-3 ml (w zależności od ilości osadu) 6 mol/l  $\text{HCl}$  i 0,5-1 ml 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dokładnie mieszać bagietką przez kilka minut. Siarczki powinny rozpuścić się, wg reakcji, zachodzącej z utlenieniem siarczku do siarki:



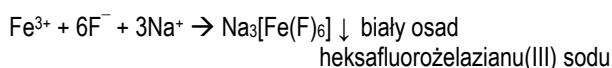
$\text{NiS}$  rozpuszcza się analogicznie.  
Ewentualny osad siarki należy odsączyć i wyrzucić.

5. Po odsączeniu wydzielonej siarki, roztwór zawiera jony  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$ . Należy podzielić go na 3 części:

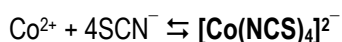
1) Do pierwszej części dodać stężonej wodnego roztworu amoniaku, aż do odczynu zasadowego i kilka kropli roztworu dimetylogliksymu. Różowy osad świadczy o obecności jonów niklu(II).

2) Reakcja Vogla: Do drugiej części dodać 0,5 ml roztworu 5 mol/l  $\text{KSCN}$ .

Jeśli pojawi się krwistoczerwone zabarwienie, świadczy to o zanieczyszczeniu jonami  $\text{Fe}^{3+}$ . Przeszkadzają one w reakcji, więc należy je zamaskować za pomocą fluorków, które wiążą je w bardzo trwałe kompleksy:

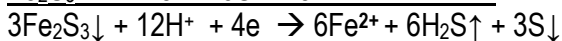
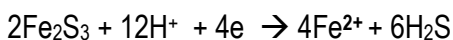
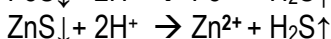
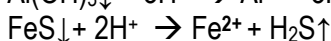
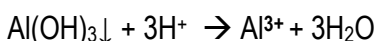


Następnie dodać 1 ml alkoholu amylogowego (n-pentylogowego) i mocno wstrząsnąć probówką. Niebieskie zabarwienie warstwy alkoholowej (górnej) świadczy o obecności jonów kobaltu(II), a pochodzi od rozpuszczonego w alkoholu **tetraizotiocyjanianokobaltanu(II)**:



7. Roztwór może zawierać następujące jony:  $\text{Fe}^{3+}$   $\text{Fe}^{2+}$   $\text{Cr}^{3+}$   $\text{Al}^{3+}$   $\text{Zn}^{2+}$   $\text{Mn}^{2+}$ .

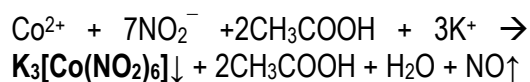
Oto niektóre przykłady reakcji, jakie zachodzą podczas rozpuszczania osadów w kwasie solnym (inne zachodzą analogicznie do trzech pierwszych równań):



Jak widzimy, może wydzielać się podczas tego procesu pewna ilość siarki elementarnej. Należy ją odsączyć lub odwirować.

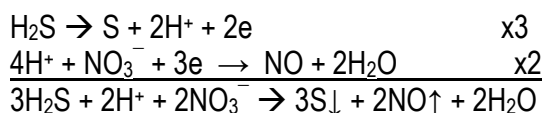
6.

3) Do trzeciej części dodać po 5 kropli roztworów: kwasu octowego i octanu sodu, oraz niewielką ilość stałego  $\text{KNO}_2$ . Powstanie żółtego osadu świadczy o obecności jonów kobaltu(II). (Wytrącanie  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  zachodzi przy nadmiarze jonów  $\text{K}^+$ , w przeciwnym razie powstaje  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ).



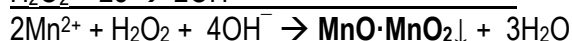
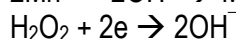
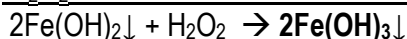
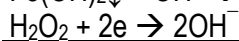
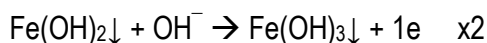
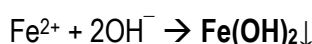
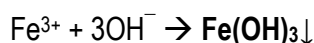
żółty osad **heksaazotano(III)kobaltanu(III)** potasu

8. Do roztworu należy dodać 0,5-1 ml 6 mol/l  $\text{HNO}_3$  i ogrzewać w łaźni wodnej, w celu usunięcia nadmiaru  $\text{H}_2\text{S}$ , przez utlenienie go do siarki, którą następnie należy oddzielić przez sączenie lub wirowanie:



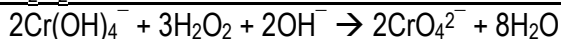
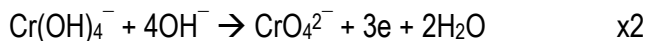
Następnie do roztworu należy dodać 6 mol/l  $\text{NaOH}$ , do zobojętnienia odczynu i kilka kropli nadmiaru, następnie 1 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Pozwoli to uzyskać dwie rzeczy:

Po pierwsze - wytrącić następujące osady:

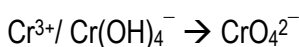


**9.**

Po drugie – przeprowadzić do roztworu jony metali amfoterycznych i utlenić chrom(III) do chromianu(VI):



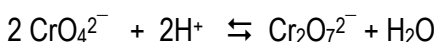
Proszę zauważyć, że pod wpływem nadtlenu wodoru ulegają utlenieniu związki trzech kationów IV grupy:



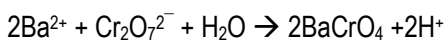
**10.** Osad należy oddzielić od roztworu (oczywiście, jeśli osadu nie ma, to możemy wykluczyć te jony, które w tych warunkach dałyby osady), a więc jony żelaza i manganu.

**11.**

Jeśli roztwór jest żółty – co wskazuje na obecność jonów chromianowych(VI) (proszę zauważyć, że na początku roztwór musiał wówczas mieć kolor ciemnozielony, od jonów  $\text{Cr}^{3+}$ ). Następnie dodawać kroplami kwas octowy, do zmiany zabarwienia na pomarańczowe (chromian przejdzie w dichromian):



Należy usunąć je, wytrącając jonami baru:

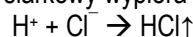


Osad należy oddzielić, a roztwór przeznaczyć do dalszej analizy.

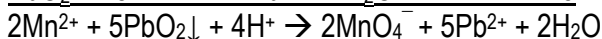
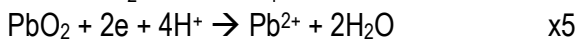
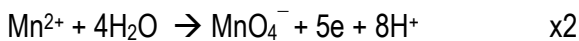
UWAGA: jeśli nie stwierdzimy w analizie obecności jonów  $\text{Cr}^{3+} / \text{CrO}_4^{2-}$ , należy pominąć etap ich usuwania – to oczywiste. Wtedy należy od razu przejść do wykrywania jonów  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ .

**13.** Osad zawierający  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  i  $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$  badamy w kierunku obecności jonów manganu(II). Jony żelaza wykrywano już wcześniej, za pomocą heksacyjanożelazianów.

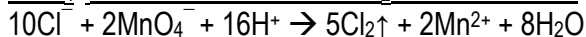
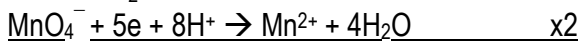
W tym celu wykonuje się tzw. reakcję Cruma. Osad należy przełożyć do parowniczk i dodać do niego 5-10 kropli stężonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Należy parowniczkę ogrzewać (Uwaga! Należy pracować pod wyciągiem; chronić oczy i skórę rąk) nad palnikiem, w celu wyparcia i usunięcia chlorków przez odparowanie chlorowodoru, ponieważ stężony kwas siarkowy wypiera z roztworu kwas solny.



Do pozostałej „papk” należy dodać porcję stałego  $\text{PbO}_2$ , i ogrzewać przez 2-3 min. Jeśli obecne są jony  $\text{Mn}^{2+}$ , zostaną utlenione do  $\text{MnO}_4^-$ . Jeśli mieszaninę rozprowadzi się wodą, zostanie ona zabarwiona na różowo lub fioletowo od jonów  $\text{MnO}_4^-$ .

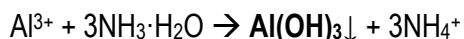


Chlorki należało wcześniej usunąć, bo są reduktorami i mogłyby zredukować  $\text{MnO}_4^-$  z powrotem do  $\text{Mn}^{2+}$ , wg reakcji:

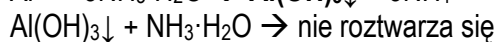


**12.** Jeżeli wcześniej usuwano chromiany, to roztwór jest zakwaszony, należy więc zalkalizować go stężonym wodnym roztworem amoniaku, do pH ok. 9-10. [Jeśli roztworu w toku analizy roztworu „zrobiło się dużo” i tym samym został znacznie rozcieńczony, można go zatężyć, odparowując część wody].

Jeśli nie, to roztwór jest alkaliczny, od NaOH. Nasze jony są w roztworze jako hydroksokompleksy, a żeby je od siebie oddzielić i oznaczyć każdy z osobna, dobrze byłoby jeden z nich mieć w osadzie. Jak to zrobić? Trzeba zneutralizować odczyn do obojętnego lub lekko kwaśnego, a następnie dodać stężonego amoniaku. Wytrącenie białego osadu świadczy o obecności jonów  $\text{Al}^{3+}$ , ponieważ  $\text{Al}(\text{OH})_3$  nie rozpuszcza się w nadmiarze amoniaku:

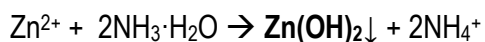


biały osad **wodorotlenku glinu(III)**

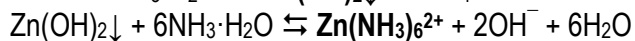


UWAGA: przy małym stężeniu jonów  $\text{Al}^{3+}$ , osadu może być bardzo niewiele. Należy go oddzielić bardzo ostrożnie, (roztwór zachować do wykrycia jonów cynku) rozpuścić w kilku kroplach roztworu kwasu octowego, dodać węglanu amonu i 0,5-1 ml roztworu aluminonu, i ogrzewać w łaźni wodnej przez ok. 5 min. Czerwono-różowy osad świadczy o obecności jonów  $\text{Al}^{3+}$ . Identyfikacja osadu może budzić wątpliwości; najlepiej przeprowadzić w drugiej próbówce próbę kontrolną!

Jony  $\text{Zn}^{2+}$  z kolei tworzą amina kompleksy, i przechodzą do roztworu:



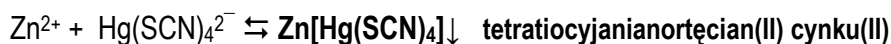
biały osad **wodorotlenku cynku(II)**



bezbarwny roztwór **heksaaminacynku(II)**

W celu wykrycia jonów cynku(II) należy przygotować następującą mieszaninę: 1 kroplę 0,02% roztworu  $\text{CoCl}_2$  i 0,5-1 ml roztworu  $\text{K}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ , czyli tetratiocyjanianortęcianu(II) potasu. Należy uważać, żeby mieszanina była całkowicie klarowna – bez żadnego osadu.

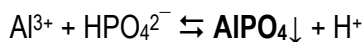
Do analizowanego roztworu, po ewentualnym oddzieleniu osadu wodorotlenku glinu, należy dodać roztworu 3 mol/l HCl do zakwaszenia i przygotowaną przed chwilą mieszaninę. Jeśli w roztworze są jony cynku, to po kilku minutach pojawi się jasnoblękitny osad. Gdyby w mieszaninie nie było niewielkiego dodatku jonów  $\text{Co}^{2+}$ , pochodzącego z  $\text{CoCl}_2$ , osad miałby biały kolor i wytrącałby się trudniej.



## JONY GLINU(III)

Sole glinu(III) są bezbarwne.

Roztwór  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :

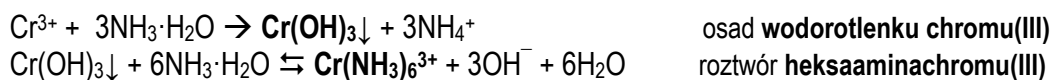


Biały osad **fosforanu(V) glinu(III)** jest nierozpuszczalny w kwasie octowym, ale rozpuszczalny w kwasach nieorganicznych i stężonych roztworach mocnych wodorotlenków.

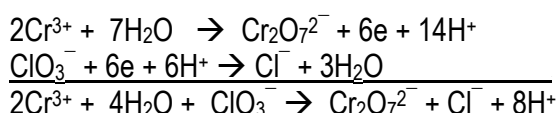
## JONY CHROMU(III)

Sole chromu(III) w roztworach zwykle mają zabarwienie szarozielone.

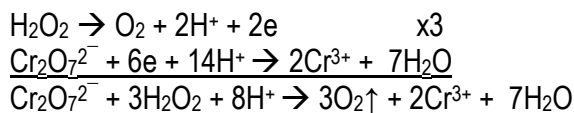
Wodorotlenek chromu(III) rozpuszcza się w stężonym roztworze amoniaku, w obecności soli amonowych, tworząc aminakompleks chromu(III):



Chlorany(V) w środowisku kwaśnym utleniają  $\text{Cr}^{3+}$  do  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , przy czym barwa roztworu zmienia się z ciemnozielonej na pomarańczową:



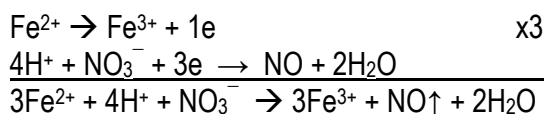
Nadtlenek wodoru w środowisku zasadowym utlenia  $\text{Cr}^{3+}$  do  $\text{CrO}_4^{2-}$ , ale w środowisku kwaśnym redukuje  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  do  $\text{Cr}^{3+}$ . Barwa roztworu zmienia się wtedy z pomarańczowej na szarozieloną:



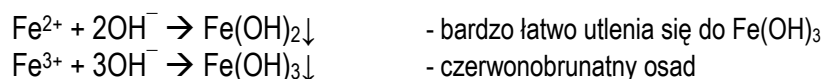
## JONY ŻELAZA(II) I ŻELAZA(III)

Roztwory soli żelaza(II) mają kolor bladozielonkawy, a żelaza(III) – od żółtego do brązowego, w zależności od stężenia.

Związki żelaza(II) bardzo łatwo utleniają się do żelaza(III), zwłaszcza w środowisku zasadowym. Pod wpływem silniejszych utleniaczy reakcje te zachodzą także w środowisku kwaśnym [poniższy przykład dotyczy kwasu azotowego (V)]:



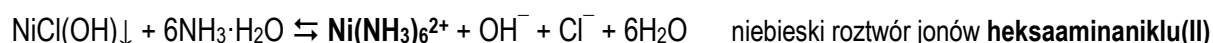
Wodorotlenki lub wodny roztwór amoniaku powodują wytrącanie osadu wodorotlenków żelaza, nierozpuszczalnych w nadmiarze odczynnika:



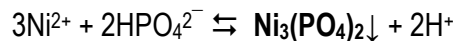
## JONY NIKLU(II)

Roztwory soli niklu(II) są jasnozielone.

Wodny roztwór amoniaku: wodorotlenosole niklu(II) rozpuszczają się w nadmiarze amoniaku, tworząc niebieski roztwór aminakompleksu:



Roztwór  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :

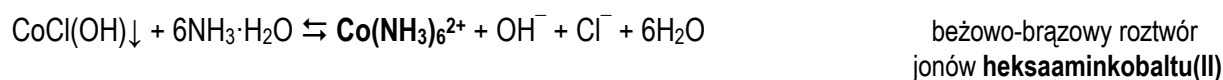


Osad **fosforanu(V) niklu(II)** jest rozpuszczalny w kwasie octowym i w kwasach nieorganicznych.

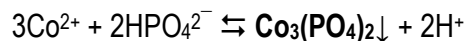
## JONY KOBALTU(II)

Roztwory soli kobaltu(II) są różowe.

Wodny roztwór amoniaku: wodorotlenosole kobaltu(II) rozpuszczają się w nadmiarze amoniaku, tworząc różowy roztwór aminakompleksu:



Roztwór  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :



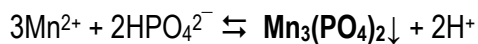
Osad **fosforanu(V) kobaltu(II)** jest rozpuszczalny w kwasie octowym i w kwasach nieorganicznych.

## JONY MANGANU(II)

Roztwory soli manganu są bezbarwne lub lekko różowe.

$\text{Mn}(\text{OH})_2$  nie rozpuszcza się w nadmiarze wodorotlenku ani w amoniaku. Na powietrzu utlenia się do  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  i ciemnieje.

Roztwór  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :

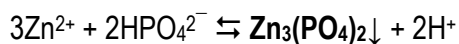


Osad **fosforanu(V) manganu(II)** jest rozpuszczalny w kwasie octowym i w kwasach nieorganicznych.

## JONY CYNKU(II)

Roztwory soli cynku są bezbarwne.

Roztwór  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :



Osad **fosforanu(V) cynku(II)** jest rozpuszczalny w kwasie octowym i w kwasach nieorganicznych.

## ANALIZA V GRUPY KATIONÓW:

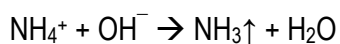
Przejdźmy teraz do roztworu D, który - jak pamiętamy - zawiera kationy grupy V,  
czyli:  $\text{NH}_4^+$   $\text{Mg}^{2+}$   $\text{K}^+$   $\text{Na}^+$

**UWAGA:** przy analizie zawierającej więcej, niż jedną grupę kationów, należy czynności rozpocząć od wykrywania jonów amonowych. W toku analizy dodajemy odczynniki zawierające sole amonowe, więc po tym wszystkim wykrylibyśmy te dodane przez nas jony.

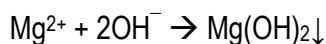
Część pierwsza: analiza w kierunku wykrywania jonów potasu.

Do probówki zawierającej ok. 2 ml roztworu, dodać 0,5-1ml 6 mol/l roztworu NaOH, ogrzać.

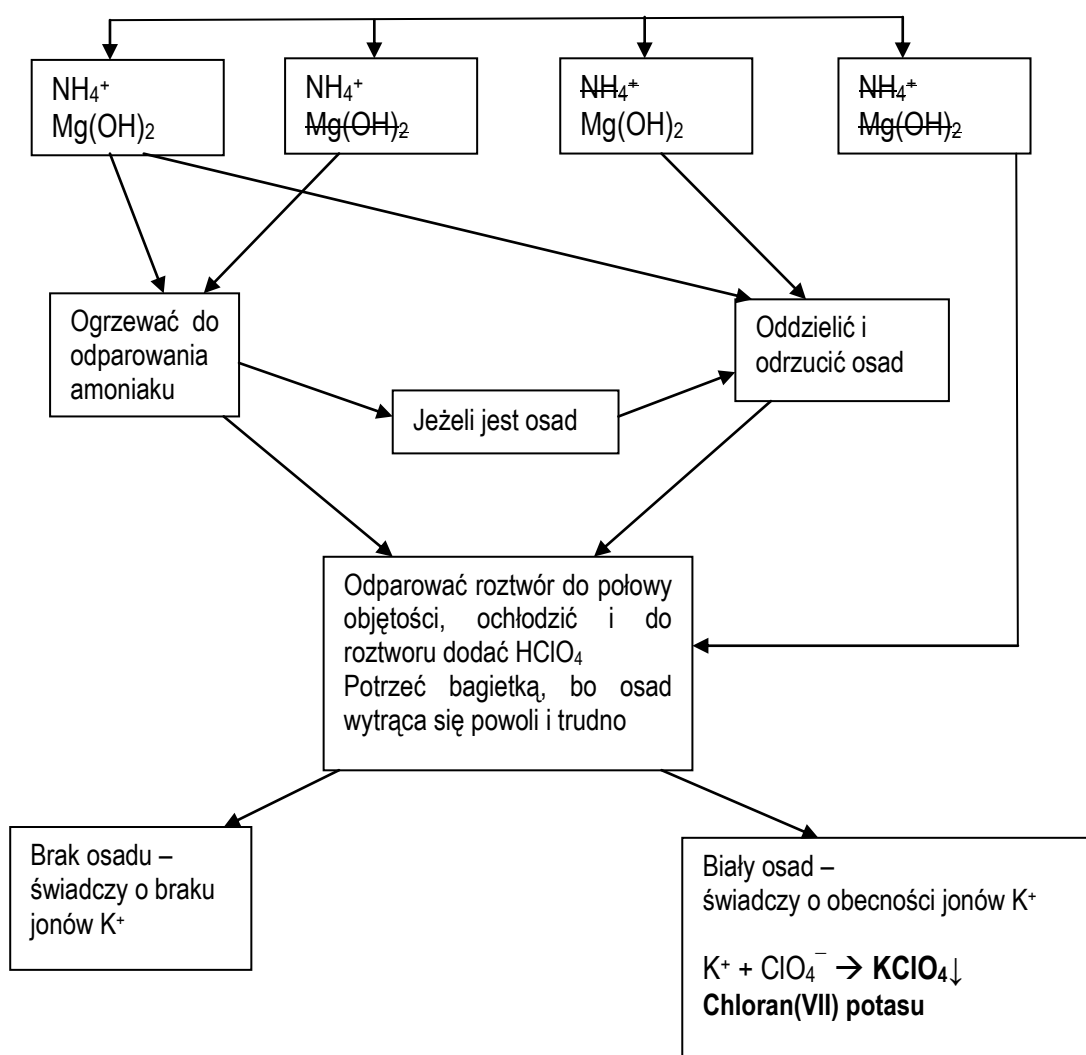
Zapach amoniaku, lub zaniebieszczenie zmoczonego papierka wskaźnikowego (umieszczonego w oparach z probówki), świadczy o obecności jonów amonowych w analizie:



Biały osad świadczy o obecności jonów magnezu – jest to wodorotlenek magnezu:



Sposób dalszego postępowania, w zależności od wykrytych jonów ( UWAGA: jeśli analiza przebiega po oddzieleniu poprzednich grup, to proszę pamiętać, że zawsze zawiera jony amonowe!):



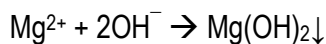
Część druga: analiza w kierunku wykrywania jonów sodu.

Do próbówki zawierającej ok. 2 ml roztworu, dodać 1-2 ml 1 mol/l roztworu KOH.

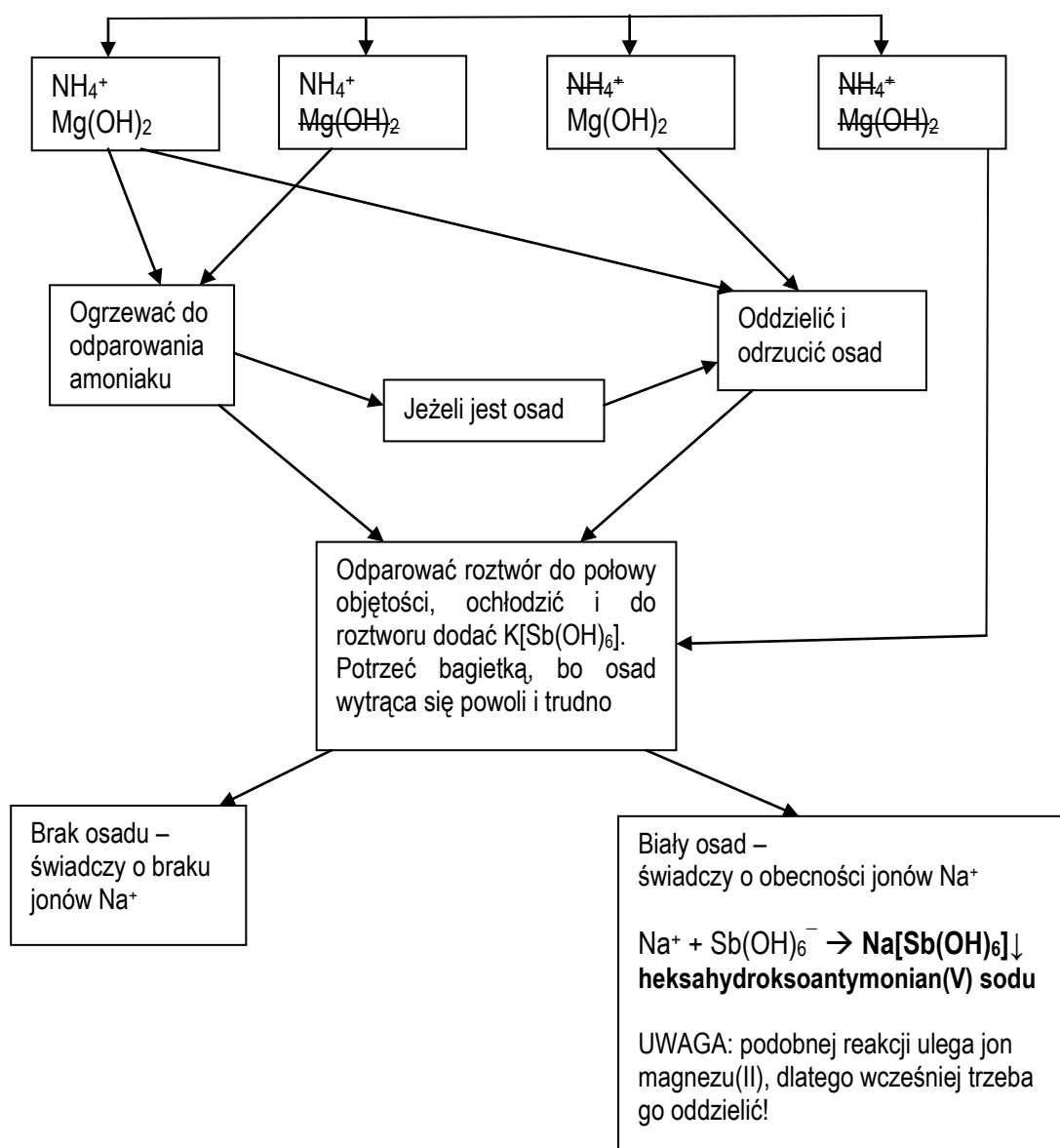
Zapach amoniaku, lub zaniebieszczenie zmoczonego papierka wskaźnikowego (umieszczonego w oparach z ogrzanej próbówki), świadczy o obecności jonów amonowych w analizie:



Biały osad świadczy o obecności jonów magnezu – jest to wodorotlenek magnezu:



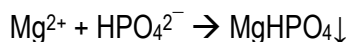
Sposób dalszego postępowania, w zależności od wykrytych jonów ( UWAGA: jeśli analiza przebiega po oddzieleniu poprzednich grup, to proszę pamiętać, że zawsze zawiera jony amonowe!):



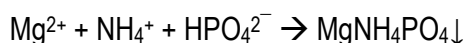
## JONY MAGNEZU(II)

Roztwór  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :

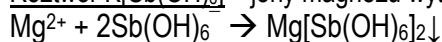
- 1) Z obojętnych roztworów, przy braku jonów amonowych, wytraca się biały wodorofosforan magnezu:



- 2) W obecności buforu amonowego wytrąca się biały fosforan magnezowo-amonowy, rozpuszczalny w kwasach:

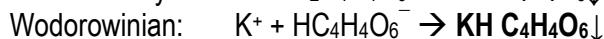
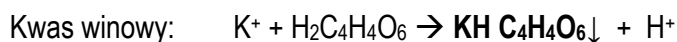


Roztwór  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  – jony magnezu wytrącają osad, podobnie jak jony sodu:

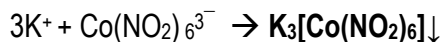


## JONY POTASU(I)

Kwas winowy lub wodorowiniany, wytrącają – z obojętnych lub słabo kwaśnych roztworów – osad **wodorowinianu potasu**. UWAGA: osad wytrąca się trudno, ze zbyt rozcieńczonych roztworów może się nie wytrącać. Podobnym reakcjom ulegają jony amonowe!



Roztwór  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ : ze słabo kwaśnych roztworów wytrąca żółty osad heksaazotao(III)kobaltanu(III) potasu (potocznie: azotynokobaltan potasu):



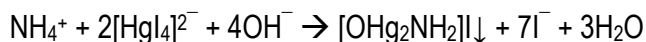
żółty osad **heksaazotano(III)kobaltanu(III) potasu**, który powstaje w obecności nadmiaru jonów potasu.

W innym wypadku powstaje sól potasowo-sodowa, o wzorze  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .

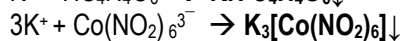
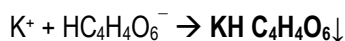
**UWAGA:** jony amonowe i reduktory przeszkadzają w tej reakcji!

## JONY AMONOWE

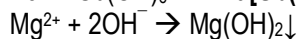
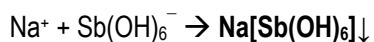
Odczynnik Nesslera - zasadowy roztwór tetrajodortęcianu(II) potasu. Wytrąca z zasadowych lub obojętnych roztworów soli amonowych/amoniaku, czerwono-brunatny osad. Przy małych stężeniach soli amonowych, może nie być osadu, tylko żółte zabarwienie roztworu:



Jony amonowe przeszkadzają w następujących reakcjach:



} ulegają podobnym reakcjom



- powodują zakwaszenie roztworu i wytrącenie  $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$

- powodują zakwaszenie roztworu i niewytrącenie osadu  $\text{Mg}(\text{OH})_2$

## ANALIZA ANIONÓW

Aniony występują w roztworach zawsze razem z kationami (nawet, jeśli jest to kation wodorowy). Jeśli macie za zadanie wykryć tylko aniony w danym roztworze, to nie znaczy, że nie ma w nim kationów, a tylko tyle, że one Was chwilowo nie interesują.

Aniony umownie dzielimy na 7 grup, według tego, czy dają osady z solami srebra i baru, oraz czy osady te są rozpuszczalne w 3 mol/l kwasie azotowym(V) [aniony, które przekreślono, nie występują w Waszych analizach]:

| Grupa | Reakcja z jonami $\text{Ag}^+$ ( $\text{AgNO}_3$ )                      | Reakcja z jonami $\text{Ba}^{2+}$ ( $\text{Ba(NO}_3)_2$ lub $\text{BaCl}_2$ ) | Aniony                                                                                                                                            |
|-------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1     | Białe lub barwne osady, nierozpuszczalne w rozcieńczonym $\text{HNO}_3$ | Nie wytrącają osadów                                                          | $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ , $\text{Fe(CN)}_6^{4-}$                   |
| 2     | Białe osady, rozpuszczalne w rozcieńczonym $\text{HNO}_3$               | Nie wytrącają osadów                                                          | $\text{S}^{2-}$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .                                                                                   |
| 3     | Białe osady, rozpuszczalne w rozcieńczonym $\text{HNO}_3$               | Białe osady, rozpuszczalne w rozcieńczonym $\text{HNO}_3$                     | $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{BO}_2^-$ , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ .                 |
| 4     | Barwne osady, rozpuszczalne w rozcieńczonym $\text{HNO}_3$              | Białe lub barwne osady, rozpuszczalne w rozcieńczonym $\text{HNO}_3$          | $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{AsO}_4^{3-}$ , $\text{AsO}_3^{3-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ |
| 5     | Nie wytrącają osadów                                                    | Nie wytrącają osadów                                                          | $\text{NO}_3^-$ , $\text{MnO}_4^-$ , $\text{ClO}_3^-$ , $\text{ClO}_4^-$                                                                          |
| 6     | Nie wytrącają osadów                                                    | Białe osady, nierozpuszczalne w rozcieńczonym $\text{HNO}_3$                  | $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{F}^-$ , $\text{SiF}_6^{2-}$                                                                                           |
| 7     | Żółty osad, rozpuszczalny w rozcieńczonym $\text{HNO}_3$                | Biały osad, rozpuszczalny w rozcieńczonym $\text{HNO}_3$                      | $\text{SiO}_3^{2-}$                                                                                                                               |

### Jak postępować po otrzymaniu próbówki z roztworem do analizy?

1. Wymieszać zawartość próbówki!
2. Zanotować barwę roztworu i jego pH (pamiętajcie: aniony słabych kwasów ulegają hydrolizie z powstaniem odczynu zasadowego!).
3. W małych porcjach roztworu należy przeprowadzić reakcje grupowe z solami srebra i baru. Sprawdzić rozpuszczalność osadu (po odsączeniu) w rozcieńczonym  $\text{HNO}_3$ . Zanotować wyniki.
4. Wykonać testy (reakcje) w kierunku obecności reduktorów i utleniaczy i zanotować wyniki (patrz schematy poniżej)
5. Potwierdzić lub wykluczyć obecność poszczególnych anionów na podstawie reakcji charakterystycznych.

**UWAGA: w przypadku otrzymania do analizy roztworu, w którym chcemy wykryć zarówno kationy, jak i aniony, należy podzielić ów roztwór na 3 części: jedną do analizy kationów, drugą do analizy anionów, a trzecią „na wszelki wypadek”.**

W takim roztworze możemy otrzymać do analizy sole metali, które mogą przeszkadzać w analizie anionów, ponieważ np. są barwne, mają własności utleniające, lub mogą fałszować wyniki poszczególnych reakcji. Wtedy dla analizy anionów, roztwór należy przygotować, sporządzając tzw. „wyciąg sodowy” : do roztworu dodać nasyconego roztworu węglanu sodu (jeśli roztwór jest kwaśny, to na początku zaobserwujemy wydzielanie się pęcherzyków gazu. Należy wtedy dodać więcej węglanu) i gotować przez 5-10 minut, czynność powtórzyć. Kationy, oprócz sodowego, potasowego i amonowego, wytrącają się w tych warunkach w postaci trudno rozpuszczalnych węglanów lub/i wodorotlenków. Osad należy oddzielić, a w roztworze przeprowadzać analizę anionów, zaczynając od reakcji na obecność reduktorów i utleniaczy, a następnie przeprowadzić reakcje grupowe.

Trzeba też pamiętać, że wprowadzamy w ten sposób do roztworu jon węglanowy, więc to, że go wykryjemy, nie znaczy, że był w analizie od początku!

## Ogólna charakterystyka anionów występujących w analizach

**Chlorki –  $\text{Cl}^-$**  - są to aniony kwasu chlorowodorowego, czyli solnego. Kwas solny to wodny roztwór chlorowodoru HCl, który w stanie wolnym jest gazem. Kwas solny jest mocnym kwasem, więc anion pochodzący od niego nie ulega hydrolizie. Większość chlorków jest dobrze rozpuszczalna w wodzie, oprócz AgCl,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ , CuCl. Chlorki są słabymi reduktorami – odbarwiają roztwór manganianu(VII) dopiero na gorąco.

**Bromki –  $\text{Br}^-$**  - są to aniony kwasu bromowodorowego. Kwas bromowodorowy to wodny roztwór bromowodoru HBr, który w stanie wolnym jest gazem. Kwas ten jest mocnym kwasem, więc anion pochodzący od niego nie ulega hydrolizie. Większość bromków jest dobrze rozpuszczalna w wodzie, oprócz AgBr,  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Bromki są dość mocnymi reduktorami – odbarwiają roztwór manganianu(VII) na zimno.

**Jodki –  $\text{I}^-$**  - są to aniony kwasu jodowodorowego. Kwas jodowodorowy to wodny roztwór jodowodoru HI, który w stanie wolnym jest gazem. Kwas ten jest mocnym kwasem, więc anion pochodzący od niego nie ulega hydrolizie. Większość jodków jest dobrze rozpuszczalna w wodzie, oprócz AgI,  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ,  $\text{HgI}_2$ ,  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{I}_2$ ,  $\text{BiI}_3$ . Jodki są mocnymi reduktorami (mocniejszymi od chlorków i bromków) – odbarwiają roztwór manganianu(VII) na zimno.

**Tiocyjaniany/ izotiocyjaniany** – pochodzą od mocnego kwasu tiocyjanowego H-SCN lub izotiocyjanowego H-NCS. Aniony te wiążą się przez atomy azotu (jako izotiocyjaniany) z jonami metali 4 okresu układu okresowego oraz sodu. Z metalami ciężkimi wiążą się przez atom siarki (jako tiocyjaniany). Nie ulegają hydrolizie; mają właściwości redukujące - odbarwiają roztwór manganianu(VII) na zimno. Trudno rozpuszczalne sole (izo)tiocyjanianowe to AgSCN,  $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ ,  $\text{Cu}_2(\text{NCS})_2$ .

**Heksacyjanożelaziany(II) -  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$**  - są to aniony kompleksowe, pochodzące od mocnego kwasu heksacyjanożelazowego(II), nietrwałego w stanie wolnym. Heksacyjanożelaziany(II) mają własności redukujące, mogą utleniać się tlenem z powietrza, dlatego ich roztwory często zawierają niewielkie domieszki heksacyjanożelazianów(III). Trudno rozpuszczalne są prawie wszystkie sole heksacyjanożelazianów(II), oprócz soli litowców, strontu i baru. Ich roztwory mają kolor żółtozielonkawy.

**Heksacyjanożelaziany(III) -  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$**  - są to aniony kompleksowe, pochodzące od mocnego kwasu heksacyjanożelazowego(III), dość trwałego w stanie wolnym. Mają własności utleniające. Trudno rozpuszczalne są prawie wszystkie sole heksacyjanożelazianów(III), oprócz soli litowców i wapniowców. Ich roztwory mają kolor żółtobrazowy.

**Octany -  $\text{CH}_3\text{COO}^-$**  - pochodzą od słabego kwasu octowego (etanowego), więc ulegają hydrolizie zasadowej. Większość soli octanów jest dobrze rozpuszczalna w wodzie, z wyjątkiem  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  i  $\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Octany nie mają ani właściwości utleniających, ani redukujących.

**Azotany(III) -  $\text{NO}_2^-$**  - pochodzą od słabego kwasu azotowego(III), więc ulegają hydrolizie zasadowej. Kwas azotowy(III) nie istnieje w stanie wolnym, a w roztworach wodnych jest nietrwały; ulega reakcji dysproporcjonowania do tlenku azotu(II) i kwasu azotowego(V). Większość soli azotanów(III) jest dobrze rozpuszczalna w wodzie, z wyjątkiem  $\text{AgNO}_2$ . Jony są zarówno utleniaczami, jak i reduktorami.

**Siarczany(IV) -  $\text{SO}_3^{2-}$**  - pochodzą od średniej mocy kwasu siarkowego(IV), więc ulegają hydrolizie zasadowej. Kwas siarkowy(IV) nie istnieje w stanie wolnym, a w roztworach wodnych jest nietrwały (ulega rozkładowi na tlenek siarki(IV) i wodę). Jony są reduktorami, choć wobec bardzo silnych reduktorów mogą być utleniaczami. Sole siarczanowe(IV) są trudno rozpuszczalne w wodzie, z wyjątkiem soli litowców.

**Węglany -  $\text{CO}_3^{2-}$**  - pochodzą od bardzo słabego kwasu węglowego, więc ulegają hydrolizie zasadowej. Kwas węglowy nie istnieje w stanie wolnym, a w roztworach wodnych jest nietrwały (ulega rozkładowi na dwutlenek węgla i wodę). Węglany nie mają ani właściwości utleniających, ani redukujących. Sole węglanowe są trudno rozpuszczalne w wodzie, z wyjątkiem soli litowców i amonu.

**Szczawiany -  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$**  - są anionami kwasu szczawiowego (dikarboksylowego), o średniej mocy. W stanie czystym kwas szczawiowy ma postać białej, krystalicznej substancji stałej, dobrze rozpuszczalnej w wodzie. Szczawiany są słabymi reduktorami, odbarwiają roztwór manganianu(VII) dopiero na gorąco. Większość soli szczawianowych jest trudno rozpuszczalna w wodzie.

**Winiany -  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$**  - są anionami kwasu winowego, o średniej mocy. W stanie czystym kwas winowy ma postać białej, krystalicznej substancji stałej, dobrze rozpuszczalnej w wodzie, jest związkiem optycznie czynnym, choć tymi jego właściwościami nie będziemy się zajmować. Winiany są słabymi reduktorami, odbarwiają roztwór manganianu(VII) dopiero na gorąco, dają też pozytywną próbę „lustra srebrnego”. Większość soli winianowych jest trudno rozpuszczalna w wodzie.

**Borany -  $\text{BO}_2^-$  i  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$**  - są anionami kwasu metaborowego ( $\text{HBO}_2$ ) (powstającego wskutek ogrzania  $\text{H}_3\text{BO}_3$  pow.  $100^\circ\text{C}$ ) lub tetraborowego ( $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), nieznanego w stanie wolnym. Znany jest kwas ortoborowy (borowy)  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , który w stanie wolnym ma postać białej, krystalicznej substancji stałej, niezbyt dobrze rozpuszczalnej w wodzie. Borany nie mają ani właściwości utleniających, ani redukujących. Tetraborany hydrolizują w roztworach wodnych, z utworzeniem kwasu borowego i metaboranu. Większość soli boranowych jest słabo rozpuszczalna w wodzie.

**Tiosiarczany -  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$**  - są anionami dość mocnego kwasu tiosiarkowego, nieistniejącego w stanie wolnym. Kwas ten jest bardzo nietrwały, natychmiast rozkłada się na tlenek siarki(IV), siarkę i wodę. Tiosiarczany mają własności redukujące. W obecności mocnych utleniaczy (np. manganianu(VII), chloru) utleniają się do siarczanów(VI), a w obecności słabych utleniaczy (np. jodu) do tetratianów.

**Chromiany(VI) -  $\text{CrO}_4^{2-}$  i dichromiany(VI) -  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$**  - są anionami kwasów chromowych(VI). Chromiany są trwale w roztworach zasadowych, a dichromiany w kwaśnych. Mają właściwości utleniające. Sole chromianowe są przeważnie trudno rozpuszczalne w wodzie, z wyjątkiem soli litowców, magnezu i wapnia. Ich roztwory są żółte (chromiany) lub pomarańczowe (dichromiany).

**Fosforany(V) [ortofosforany] -  $\text{PO}_4^{3-}$**  - są anionami kwasu ortofosforowego(V), który w stanie wolnym jest substancją stałą, o niskiej temperaturze topnienia. Jest kwasem o średniej mocy, przynajmniej na pierwszym etapie dysocjacji. Jego aniony ulegają więc hydrolizie zasadowej. Często mamy do czynienia z następującymi solami kwasu ortofosforowego: fosforanami, diwodorofosforanami i wodorofosforanami, z których większość jest trudno rozpuszczalna w wodzie. Fosforany nie mają ani właściwości utleniających, ani redukujących. Większość fosforanów jest słabo rozpuszczalna w wodzie.

**Arseniany(V) -  $\text{AsO}_4^{3-}$**  - są anionami kwasu arsenowego(V), który w stanie wolnym jest substancją stałą, o niskiej temperaturze topnienia, łatwo rozpuszczalną w wodzie. Arseniany(V) są utleniaczami. Większość arsenianów(V) trudno rozpuszcza się w wodzie, wszystkie jednak rozpuszczają się w mocnych kwasach.

**Arseniany(III) -  $\text{AsO}_3^{3-}$  i  $\text{AsO}_2^-$**  - są anionami kwasu arsenowego(III), nieistniejącego w stanie wolnym. W roztworach wodnych tego kwasu występują dwie formy: kwas ortoarsenowy(III) i metaarsenowy(III):  $\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Arseniany(III) są reduktorami.

**Azotany(V) -  $\text{NO}_3^-$**  - są anionami mocnego kwasu azotowego(V)  $\text{HNO}_3$ . Kwas ten i stężone roztwory azotanów mają własności utleniające. Wszystkie sole azotanowe(V) [zwyczajowo zwane saletrami] są dobrze rozpuszczalne w wodzie, z wyjątkiem niektórych tleno- lub wodorotlenosoli (np. azotan chloru tlenku bizmutu).

**Chlorany(V) -  $\text{ClO}_3^-$**  - są anionami mocnego kwasu chlorowego(V)  $\text{HClO}_3$ . Kwas ten istnieje tylko w roztworach wodnych. Kwas chlorowy(V) i chlorany(V) mają własności utleniające. Wszystkie sole chloranowe(V) są dobrze rozpuszczalne w wodzie.

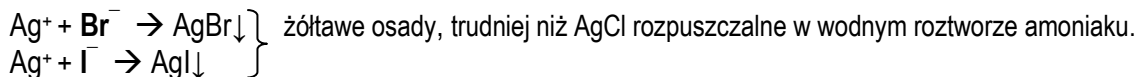
**Siarczany(VI) -  $\text{SO}_4^{2-}$**  - są anionami mocnego kwasu siarkowego(VI). Czysty kwas siarkowy jest oleistą, bardzo gęstą i żrącą cieczą, o właściwościach utleniających i higroskopijnych. Większość soli siarczanowych(VI) jest dobrze rozpuszczalna w wodzie, z wyjątkiem siarczanów wapnia, strontu, baru i ołowiu i rtęci(I). Rozcieńczone roztwory siarczanów nie mają właściwości utleniających.

**Fluorki -  $\text{F}^-$**  - są anionami słabego kwasu fluorowodorowego. Kwas fluorowodorowy to wodny roztwór fluorowodoru HF, który w stanie wolnym jest bezbarwną cieczą, o drażniącym zapachu i temperaturze wrzenia  $19,4^\circ\text{C}$ . Jest to związek bardzo żrący, trawi nawet szkło. Fluorki nie mają ani właściwości utleniających, ani redukujących.

**Krzemiany -  $\text{SiO}_3^{2-}$**  - są anionami bardzo słabego kwasu krzemowego  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , słabszego nawet niż kwas węglowy, więc krzemiany ulegają hydrolizie zasadowej. Kwas krzemowy - a raczej kwasy, bo jest ich kilka rodzajów - są białymi substancjami, tworzącymi w nawet słabo zakwaszonych roztworach koloidy – „galaretki”. Wzór kwasów krzemowych można zapisywać również jako  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , w zależności od stopnia uwodnienia. Krzemiany nie mają ani właściwości utleniających, ani redukujących. Sole krzemianowe są trudno rozpuszczalne w wodzie, z wyjątkiem metakrzemianów litowców.

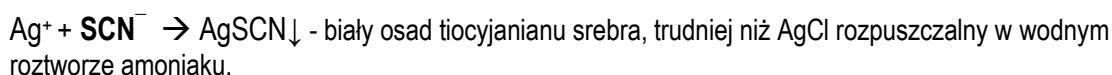
## Reakcje grupowe dla I grupy anionów

### Chlorki, bromki, jodki

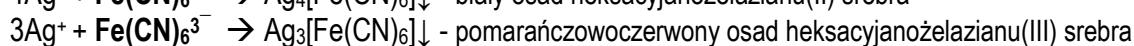
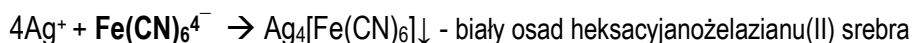


Reakcje halogenków srebra – patrz reakcje kationu srebra.

### Tiocyaniany



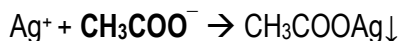
### Heksacyjanożelaziany



## **Reakcje grupowe dla II grupy anionów**

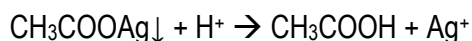
*Osady soli poniższych anionów roztwarzają się w rozcieńczonych kwasach mineralnych, dlatego mogą nie wytrącić się, jeśli pH badanego roztworu jest zbyt niskie. Należy wtedy podwyższyć pH, poprzez dodanie np. niewielkiej ilości NaOH.*

### Octany

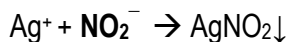


biały osad **octanu srebra** wytrąca się **tylko ze stężonych roztworów**. Często bywa tak, że w Waszych badanych roztworach osad ten się nie wytrąci. Dlatego pomimo braku takiego osadu należy zawsze sprawdzić obecność octanów w analizie!

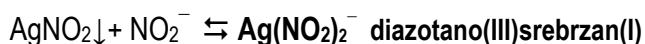
Osad ten rozpuszcza się w gorącej wodzie i w rozcieńczonym kwasie azotowym(V):



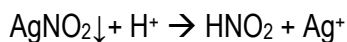
### Azotany(III)



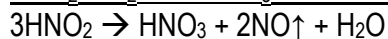
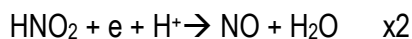
Biały osad azotanu(III) srebra jest rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika:



Biały osad azotanu(III) srebra jest rozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie azotowym(V):



Powstający w tej reakcji kwas azotowy(III) jest nietrwały i rozkłada się szybko do kwasu azotowego(V) i tlenu azotu(II) – jest to reakcja dysproporcjonowania:

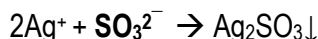


Gazowy, bezbarwny tlenek azotu(II) – NO – szybko utlenia się tlenem z powietrza do brunatnego gazowego NO<sub>2</sub>, co można zaobserwować w probówce.

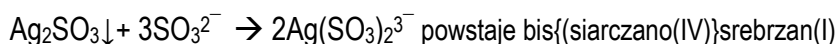
## Reakcje grupowe dla III grupy anionów

Osady soli poniższych anionów rozтворяją się w rozcieńczonych kwasach mineralnych, dlatego mogą nie wytrącić się, jeśli pH badanego roztworu jest zbyt niskie. Należy wtedy podwyższyć pH, poprzez dodanie np. niewielkiej ilości NaOH.

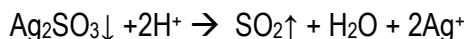
### Siarczany(IV)



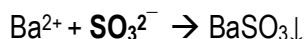
Biały osad siarczanu(IV) srebra jest rozpuszczalny w kwasie octowym, wodnym roztworze amoniaku i w nadmiarze siarczanów(IV):



Biały osad siarczanu(IV) srebra jest rozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie azotowym(V):



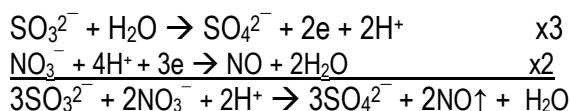
Powstający w tej reakcji kwas siarkowy(IV) jest nietrwały i rozkłada się szybko do tlenku siarki(IV) i wody.



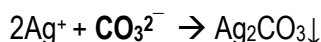
Biały osad siarczanu(IV) srebra jest rozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie azotowym(V):



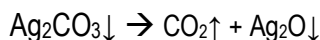
Jeśli powstały roztwór ogrzeje się, tlenek siarki(IV) utleni się do siarczanu(VI), który wytrąci biały osad siarczanu(VI) baru, nierozpuszczalny nawet w 6 mol/l kwasie azotowym(V) na gorąco. W ten sposób można pośrednio, ale jednoznacznie potwierdzić obecność jonu siarczanowego(IV) w roztworze.



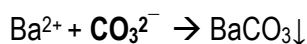
### Węglany



Biały osad węglanu srebra bardzo szybko rozkłada się do CO<sub>2</sub> i Ag<sub>2</sub>O. Tlenek srebra jest brązowy, dlatego osad przybiera (czasem zaraz po wytrąceniu) kolor żółty do brązowego:



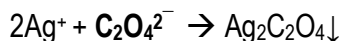
Węglan srebra i tlenek srebra rozpuszczają się w kwasie azotowym(V).



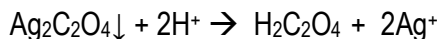
Biały osad węglanu baru jest rozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie azotowym(V) i w innych kwasach, wydzielają się przy tym pęcherzyki gazu – dwutlenku węgla:



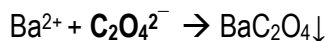
### Szczawiany



Osad rozpuszcza się w wodnym roztworze amoniaku i w rozcieńczonym kwasie azotowym(V):

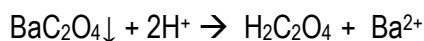


**Kwas szczawiowy**



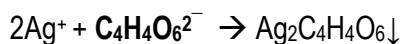
Osad rozpuszcza się w wodnym roztworze amoniaku i kwasie octowym oraz w rozcieńczonym kwasie azotowym(V):

UWAGA: szczawian baru rozpuszcza się w kwasie octowym, w odróżnieniu od szczawianu wapnia, który rozpuszcza się tylko w mocnych kwasach!



**Kwas szczawiowy**

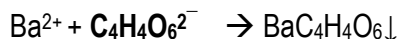
### Winiany



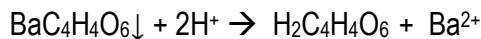
Osad rozpuszcza się w wodnym roztworze amoniaku, nadmiarze winianów i w rozcieńczonym kwasie azotowym(V):



**Kwas winowy**

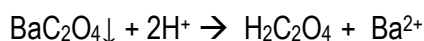


Osad rozpuszcza się w nadmiarze winianu, kwasie octowym oraz w rozcieńczonym kwasie azotowym(V).



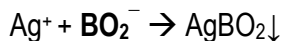
**Kwas winowy**

UWAGA: winian baru wytrąca się trudno i tylko z roztworów obojętnych lub lekko zasadowych! Dlatego pomimo braku takiego osadu należy zawsze sprawdzić obecność winianów w analizie!

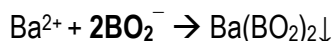
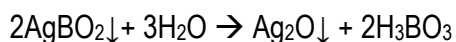


**Kwas szczawiowy**

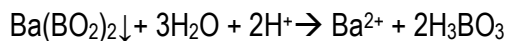
### Borany



Biały osad metaboranu srebra łatwo hydrolizuje, zwłaszcza po ogrzaniu, co objawia się żółknięciem osadu od wydzielającego się tlenku srebra. Roztwarza się także w rozcieńczonych kwasach mineralnych.



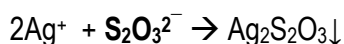
Biały osad metaboranu baru roztwarza się w mocnych kwasach:



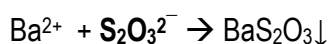
## Reakcje grupowe dla IV grupy anionów

Osady soli poniższych anionów rozтворяją się w rozcieńczonych kwasach mineralnych, dlatego mogą nie wytrącić się, jeśli pH badanego roztworu jest zbyt niskie. Należy podwyższyć pH poprzez dodanie np. niewielkiej ilości NaOH.

### Tiosiarczany

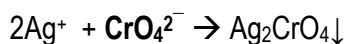


Początkowo biały osad tiosiarczanu srebra szybko żółknie i czernieje, przekształcając się w czarny siarczek srebra  $\text{Ag}_2\text{S}$  i kwas siarkowy(VI). Jest to bardzo charakterystyczne zjawisko. Tiosiarczan srebra rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika (patrz charakterystyka kationu srebra).

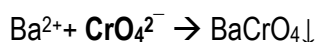


Biały tiosiarczan baru może nie wytrącić się, jeśli roztwór jest zbyt rozcieńczony. Rozpuszcza się w mocnych kwasach, przy czym wydziela się siarka i tlenek siarki(IV).

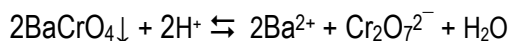
### Chromiany(VI)



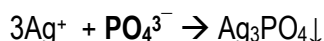
brązowy osad chromianu(VI) srebra, rozpuszcza się w wodnym roztworze amoniaku i w rozcieńczonym kwasie azotowym(V):



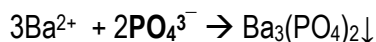
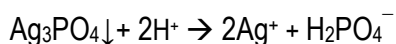
żółty osad chromianu(VI) baru, nie rozpuszcza się w kwasie octowym, ale rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie azotowym(V):



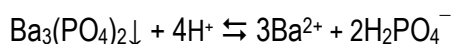
### Fosforany(V) [ortofosforany]



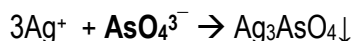
Żółty osad fosforanu srebra łatwo rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach mineralnych i wodnym roztworze amoniaku.



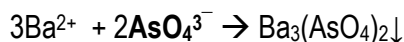
Biały osad fosforanu baru łatwo rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach mineralnych.



### Arseniany(V)

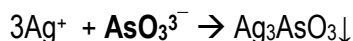


Brunatny osad arsenianu(V) srebra rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach mineralnych, w kwasie octowym i wodnym roztworze amoniaku.

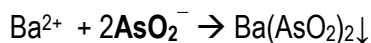


Biały osad arsenianu(V) baru rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach mineralnych.

#### Arseniany(III)



Żółty osad arsenianu(III) srebra rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach mineralnych, w kwasie octowym i wodnym roztworze amoniaku.



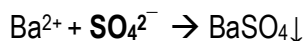
Biały osad metaarsenianu(III) baru wytrąca się tylko z roztworów zasadowych (amoniak); rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach mineralnych.

### **Reakcje grupowe dla V grupy anionów:**

*Aniony V grupy nie wytrącają osadów ani z jonami srebra, ani z jonami baru.*

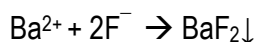
### **Reakcje grupowe dla VI grupy anionów:**

#### Siarczany(VI)



Biały osad siarczanu(VI) baru, nierozpuszczalny w kwasach, nawet na gorąco.

#### Fluorki

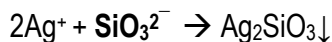


Biały osad fluorku baru, nierozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach, ale rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach mineralnych po ogrzaniu – można go po tym odróżnić od siarczanu(VI) baru.

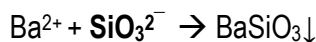
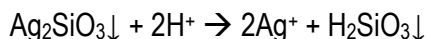
### **Reakcje grupowe dla VII grupy anionów**

*Jony krzemianowe pochodzą od bardzo słabego kwasu, dlatego ich roztwory mają silnie zasadowy odczyn.*

#### Krzemiany



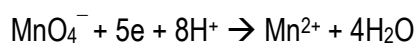
Żółty osad krzemianu srebra rozpuszcza się w kwasach i wodnym roztworze amoniaku. Po rozpuszczeniu osadu w kwasie, np. HCl, roztwór może zmętnieć od powstającego koloidalnego kwasu krzemowego.



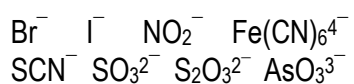
Biały osad krzemianu baru, rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie azotowym(V).

## Reakcja w kierunku reduktorów

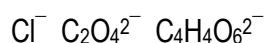
W małej (świeżej) porcji roztworu przeprowadzić reakcję w kierunku obecności reduktorów. W tym celu do 1 ml roztworu dodać 0,5-1 ml 1,5 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i jedną (nie więcej!) kroplę roztworu  $\text{KMnO}_4$ . Jeśli odbarwienie nie nastąpi na zimno, probówkę należy ogrzać w łaźni wodnej przez 2-3 minuty. Odbarwienie roztworu (czasem, przy niecałkowitej redukcji może powstać brązowa zawiesina;  $\text{MnO}_2$ ), świadczy o obecności reduktorów w analizowanym roztworze.



Odbarwienie nastąpi na zimno:



Odbarwienie nastąpi dopiero po ogrzaniu w łaźni wodnej:

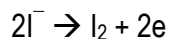


Brak odbarwienia, nawet po ogrzaniu:

Wykluczona obecność reduktorów

## Reakcja w kierunku utleniaczy

W małej (świeżej) porcji roztworu przeprowadzić reakcję w kierunku obecności utleniaczy. W tym celu do 1 ml roztworu dodać 0,5-1 ml 1,5 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i kilka kropli roztworu KI, a ponadto skrobię lub chloroform. Mocno wstrząsać, pozostawić na kilka minut. Wystąpienie zabarwienia: skrobi na granatowo, lub warstwy chloroformu na różowo/fioletowo, świadczy o obecności utleniaczy w analizowanym roztworze. Jony jodkowe zostają utlenione do jodu:



UWAGA: probówek z chloroformem nie wolno ogrzewać!

Zabarwienie wystąpi:



Zabarwienie nie wystąpi, nawet po dłuższym czasie: Wykluczona obecność utleniaczy

Z pewnością zauważyliście, że jest anion, który w zależności od substancji, z którą reaguje, ma własności utleniające bądź redukujące

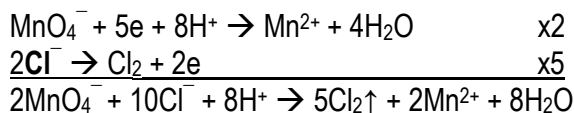
Jest to  $\text{NO}_2^-$

## Przykłady reakcji redoks, jakim ulegają poszczególne jony

### Reduktory

#### Chlorki (bromki, jodki)

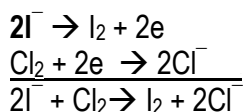
za pomocą manganianu(VII) i innych utleniaczy, można utlenić do chloru (bromu, jodu): (Przy tym chlorki odbarwią nadmanganian dopiero na gorąco, a bromki i jodki – na zimno)



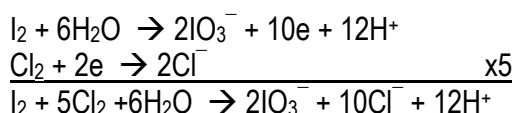
#### Jony halogenkowe

**bromkowe i jodkowe** są reduktorami i mają dość podobne właściwości. Można jednak wykryć je obok siebie, wykorzystując prosty fakt, że jodki mają silniejsze własności redukujące, niż bromki, oraz to, że jod i brom na różne kolory barwią chloroform (jod na fioletowo, brom na żółto-brązowo).

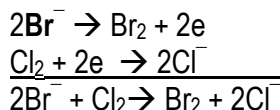
Wykonanie: 1 ml analizy należy zakwasić, dodając 1,5 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dodać ok. 1 ml chloroformu (zbierze się on na dole probówki), a następnie po kropli dodawać wodę chlorową (wodny roztwór chloru, chlor ma silne własności utleniające) i za każdym razem wstrząsać probówką. Jeśli w roztworze obecne są jodki, to utlenią się do jodu, który zabarwi chloroform na różowo lub fioletowo (w zależności od stężenia):



Następnie należy dodawać wodę chlorową, aż do zaniku koloru fioletowego. Oznacza to utlenienie jodu do jodanu(V), który nie zabarwia chloroformu:

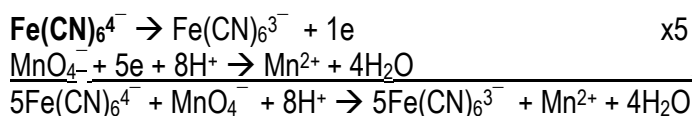


Dalsze dodawanie wody chlorowej spowoduje utlenienie bromków do bromu, który zabarwi chloroform na żółto-brązowo (w zależności od stężenia):



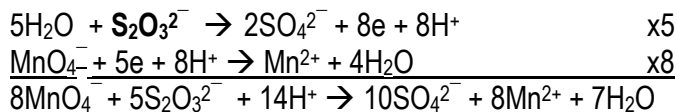
#### Heksacyjanozelaziany(II)

są również reduktorami

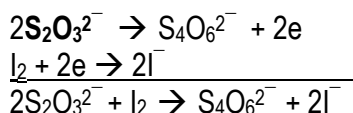


### Tiosiarczany

pod wpływem mocnych utleniaczy (np. manganianu(VII), chloru) utleniają się do siarczanów(VI):

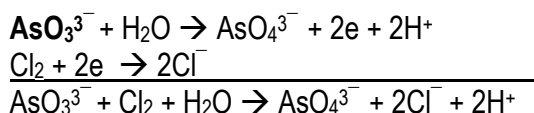


Pod wpływem słabych utleniaczy (np. jodu) tiosiarczany utleniają się do tetratationianów:



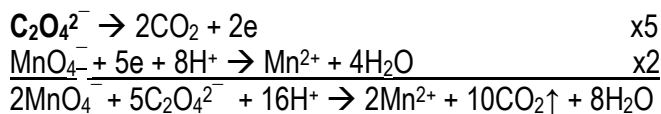
### Arseniany(III)

mają własności redukujące, utleniają się do arsenianów(V):



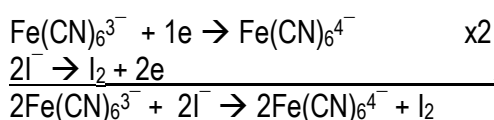
### Szczawiany (podobnie jak winiany)

są reduktorami, które odbarwiają manganian(VII) dopiero na gorąco:



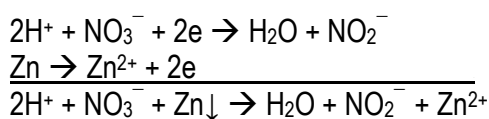
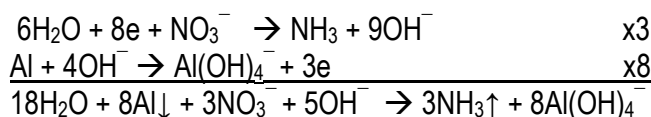
### **Utleniacze**

#### Heksacyjanożelaziany(III)



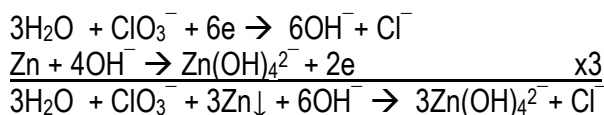
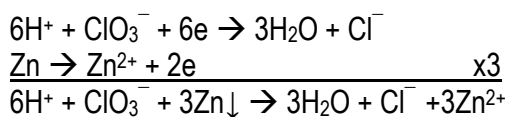
### Azotany(V)

Glin lub cynk w postaci pyłu, w środowisku zasadowym redukuje azotany(V) do amoniaku, a w kwaśnym środowisku (kwas octowy) redukuje azotany(V) do azotanów(III). Przy nadmiarze metalu reakcja zachodzi dalej, do jonu amonowego.



### Chlorany(V)

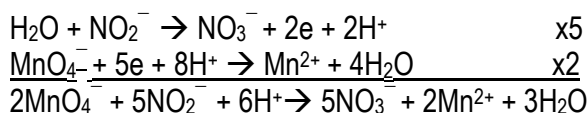
redukuja się w obecności reduktorów [cynku w postaci pyłu, jodków, azotanu(III)] do chlorków, zarówno w środowisku kwaśnym, jak i zasadowym. Oto przykładowe równania reakcji:



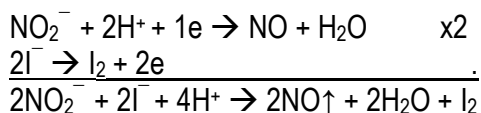
## **Aniony o własnościach utleniających i redukujących**

### Azotany(III)

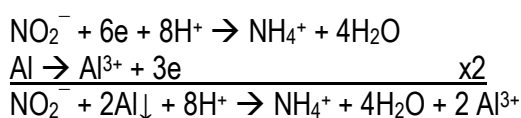
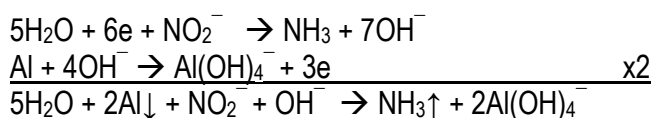
mają własności redukujące, np. wobec manganianu(VII):



Azotany(III) mają również własności utleniające, np. wobec jodków:

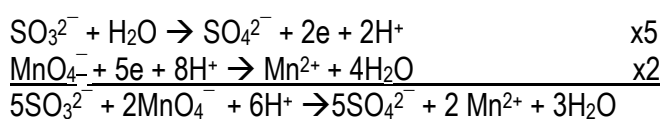


Glin lub cynk w postaci pyłu, w środowisku zasadowym redukuje azotany(III) do amoniaku, a w kwaśnym środowisku (kwas octowy) do jonu amonowego:



### Siarczany(IV)

Mają własności redukujące. (Rzadko, w obecności bardzo mocnych reduktorów mogą być utleniaczami)

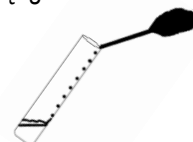
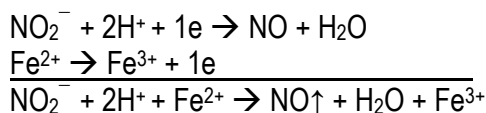


## Próba „brunatnej obrączki” służy do wykrywania jonów azotanowych(III) oraz azotanowych(V)

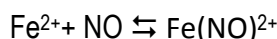
Dla wykrycia azotanów(III) można użyć rozcieńczonego albo stężonego kwasu siarkowego(VI), natomiast dla wykrycia azotanów(V), trzeba użyć stężonego kwasu.

### Wykonanie reakcji dla azotanów(III):

1ml badanego roztworu należy wymieszać z 1ml 1,5 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a następnie przechylić probówkę i delikatnie, po ściance wlać kroplami trochę nasyconego roztworu  $\text{FeSO}_4$ , tak, aby nie dopuścić do wymieszania się go z tym, co znajduje się w probówce (patrz rysunek obok).

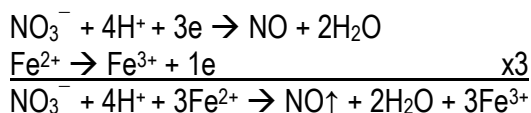


Tlenek azotu(II), powstały wskutek redukcji azotanów jonami żelaza(II) tworzy ciemnobrunatny kompleks z nadmiarem jonów żelaza(II). Ze względu na sposób wykonania reakcji jest on widoczny w postaci cienkiej „obrączki” w miejscu zetknięcia warstwy roztworu  $\text{FeSO}_4$  z warstwą badanego roztworu.

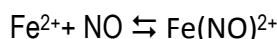


### Wykonanie reakcji dla azotanów(V):

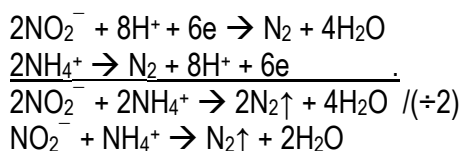
1ml badanego roztworu należy wymieszać z 1ml nasyconego roztworu  $\text{FeSO}_4$ , następnie przechylić probówkę i „podwarstwić” roztwór stężonym kwasem siarkowym, czyli delikatnie, po ściance wlać kroplami trochę stężonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , tak, aby nie dopuścić do wymieszania się go z tym, co znajduje się w probówce.



Tlenek azotu(II), powstały wskutek redukcji azotanów jonami żelaza(II) tworzy ciemnobrunatny kompleks z nadmiarem jonów żelaza(II). Ze względu na sposób wykonania reakcji jest on widoczny w postaci cienkiej „obrączki” w miejscu zetknięcia roztworu z warstwą kwasu siarkowego



**Jeśli w próbie podejrzewamy obecność obydwu azotanów, to po potwierdzeniu obecności azotanów(III), należy je usunąć z roztworu, aby potem szukać w nim azotanów(V).** w tym celu należy wziąć świeżą porcję roztworu, dodać niewielką porcję stałego  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i ogrzewać w łaźni wodnej przez kilka minut. Azotany(III) powinny w tych warunkach zredukować się do azotu i ulotnić:



**UWAGA:** w „próbie obrączkowej” przeszkadza obecność barwnych jonów, oraz octanów, bromków i jodków. W takim wypadku azotany oznaczają poprzez redukcję metalicznym glinem lub cynkiem w środowisku mocnej zasady i wykrywać wydzielający się amoniak, uprzednio rozróżniwszy właściwości utleniające lub redukujące szukanych jonów.

## Reakcje charakterystyczne anionów z innymi odczynnikami

### Reakcje z mocnymi kwasami

Niektóre aniony reagują z rozcieńczonymi, mocnymi kwasami (np. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), wydzielając produkty gazowe. Są to następujące aniony, zaś produkty gazowe powstają bezpośrednio, lub w reakcji kilkuetapowej. Aniony te, oraz gazowe produkty reakcji są zaznaczone pogrubieniem:

**Węglany:**  $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

**Siarczany(IV):**  $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

**Tiosiarczany:**  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_2\uparrow + \text{S}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$

– w tej reakcji wydzielą się również siarka w postaci mlecznego osadu w kolorze kremowożółtym.

**Azotany(III):**  $\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{HNO}_2$

|                                                                                                     |   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$            | } |
| $\text{1e}^- + \text{H}^+ + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O} \quad \times 2$ |   |
| $3\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{2NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$                  |   |
| $2\text{NO}\uparrow + \text{O}_2\uparrow \rightarrow \text{2NO}_2\uparrow$ brunatny gaz             |   |

Są też aniony, które w reakcji z rozcieńczonymi, mocnymi kwasami nie dają produktów gazowych, dają jednak charakterystyczne produkty:

**Octany:**  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$

Kwas octowy, o charakterystycznym zapachu octu (zapach wyczuwalny po ogrzaniu), nie jest gazem, tylko lotną cieczą.

**Krzemiany:**  $\text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3\downarrow$  lub  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Powstaje galaretowaty osad kwasu krzemowego. Reakcja ta zachodzi lepiej w obecności chlorku amonu, którego roztwory mają również odczyn kwaśny.

Roztwory **krzemianów barwią na żółto roztwór molibdenianu(VI) amonu**, w środowisku kwasu azotowego(V). Można je przez to pomylić z fosforanami, które w wytrącają żółty osad w tych warunkach, a kiedy występują w małym stężeniu, zabarwiają tylko roztwór na żółto.

**Arseniany(V) i arseniany(III)** w kwaśnym środowisku przechodzą w odpowiednie kationy arsenu:

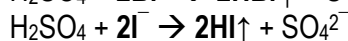
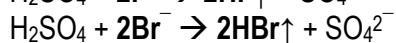
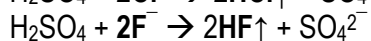
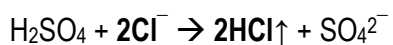
$\text{AsO}_4^{3-} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{As}^{5+} + 4\text{H}_2\text{O}$        $\text{AsO}_3^{3-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{As}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$

Jest to reakcja odwracalna, poprzez podwyższenie pH roztworu:

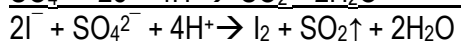
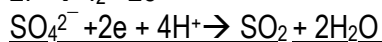
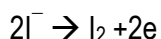
$\text{As}^{5+} + 8\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AsO}_4^{3-} + 4\text{H}_2\text{O}$        $\text{As}^{3+} + 6\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AsO}_3^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$

### Reakcje ze stężonym kwasem siarkowym(VI)

Stężony – 98% kwas siarkowy(VI) wypiera gazowe halogenowodory z wodnych roztworów halogenków (chlorków, bromków itd.):



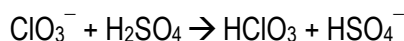
W przypadku bromków i jodków zachodzi też reakcja utlenienia odp. do bromu lub jodu (stężony kwas siarkowy (VI) ma własności utleniające):



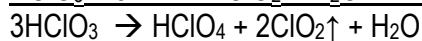
**Stężony – 98% kwas siarkowy(VI) powoduje wydzielanie się tlenku chloru(IV) w obecności chloranów(V).**

Po dodaniu takiego kwasu roztwór zabarwia się na żółto i wydziela się gaz o gryzącym zapachu chloru .

Najpierw chlorany(V) przechodzą w kwas chlorowy(V):



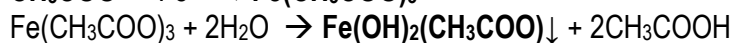
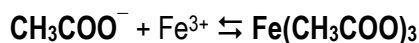
Kwas chlorowy(V) w obecności stężonego kwasu siarkowego(VI) rozkłada się na kwas chlorowy(VII) i tlenek chloru(IV), gaz o ostrym zapachu. Tlenek chloru(IV) ulega następnie rozkładowi na chlor i tlen.



### Charakterystyczne reakcje z jonami żelaza(III)

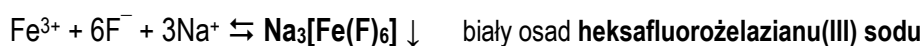
#### **Octany**

tworzą w połączeniu z jonami żelaza(III) brunatny roztwór octanu żelaza, który po rozcieńczeniu wodą i ogrzaniu hydrolizuje, przy czym wytrąca się brązowoczerwony osad dihydroksooctanu żelaza(III):



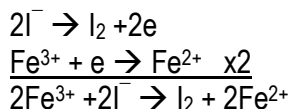
#### **Fluorki**

tworzą z jonami żelaza(III) białą, drobnokrystaliczną osad soli kompleksowej. Powstały heksafluorożelazian(III) jest bardzo trwały, z tego powodu ta reakcja może służyć do „maskowania” jonów żelaza przy tych reakcjach, w których by one przeszkadzały (patrz wykrywanie jonów kobaltu metodą Vogla):



## Jodki

Ulegają utlenieniu przez żelazo(III) do wolnego jodu, przez co roztwór nabiera barwy pomarańczowobrazowej. Reakcja ta często bywa mylona z reakcją tiocyjanianów z jonami  $\text{Fe}^{3+}$ , jednak kolory są zupełnie inne.



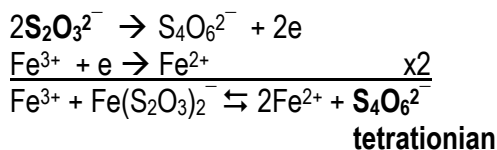
## Tiocyjaniany

(potocznie rodanki) tworzą z jonami żelaza(III) rozpuszczalne jony kompleksowe, zabarwiające roztwór na kolor krwi. Anion łączy się z jonem metalu poprzez atom azotu, czyli przybiera formę izotiocyjanianu. Jest to bardzo charakterystyczna reakcja, pozwalająca wykryć już bardzo małe stężenia soli żelaza(III):



## Tiosiarczany

tworzą z jonami żelaza(III) rozpuszczalne jony kompleksowe o barwie fioletowej. Szybko następuje rozkład kompleksu, z utworzeniem tetratationianu i jonu żelaza(III). Jest to reakcja redoks – żelazo(III) jest utleniaczem, natomiast tiosiarczany – reduktorem.



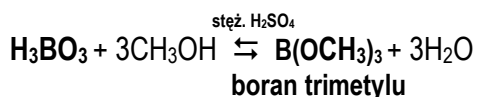
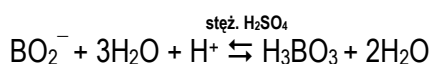
## Inne reakcje charakterystyczne anionów

### Winiany

Do parowniczkii nanieść 1-2 ml badanego roztworu. Ogrzewać do sucha nad palnikiem i prażyć jeszcze przez kilka minut. Jeśli w roztworze są jony winianowe, to w tych warunkach ulegną zwęgleniu, co można zaobserwować jako czarny osad na dnie parowniczkii, jakby przypalony cukier.

### Borany – próba płomieniowa

Wykonanie próby: 1-2 ml badanego roztworu należy odparować do sucha w parowniczkce. Kiedy naczynie ostygnie, należy dodać 3-4 krople 98% kwasu siarkowego(VI) i ok. 5 ml metanolu. Powstanie wtedy ester metylowy kwasu borowego (boran trimetylu). Po zapaleniu mieszaniny, płomień w obecności boranów barwi się na jasnozielono.

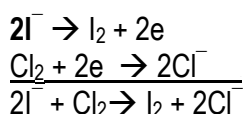


Często mamy do czynienia z jonami o podobnych właściwościach, które dość trudno jest od siebie odróżnić.

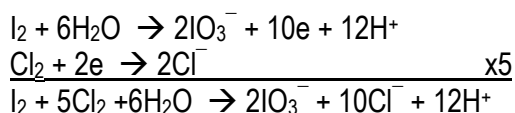
### Wykrywanie bromków obok jodków

Jony halogenkowe (aniony fluorowców): bromkowe i jodkowe są mocnymi reduktorami i mają dość podobne właściwości. Można jednak wykryć je obok siebie, wykorzystując prosty fakt, że jodki mają silniejsze własności redukujące, niż bromki; oraz to, że jod i brom na różne kolory barwią chloroform (jod na fioletowo, brom na żółto-brązowo).

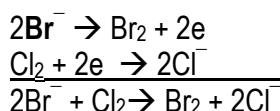
Wykonanie: 1 ml analizy należy zakwasić, dodając kilka kropli 1,5 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dodać ok. 1 ml chloroformu (zbierze się on na dole probówki), a następnie po kropli dodawać wodę chlorową (wodny roztwór chloru) i za każdym razem wstrząsać probówką. Jeśli w roztworze obecne są jodki, to utlenią się do jodu, który zabarwi chloroform na różowo lub fioletowo (w zależności od stężenia):



Następnie należy dodawać wodę chlorową, aż do zaniku koloru fioletowego. Oznacza to utlenienie jodu do jodanu(V), który nie zabarwia chloroformu:



Dalsze dodawanie wody chlorowej spowoduje utlenienie bromków do bromu, który zabarwi chloroform na żółto lub brązowo (w zależności od stężenia):

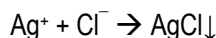


### Wykrywanie chlorków obok innych anionów grupy I

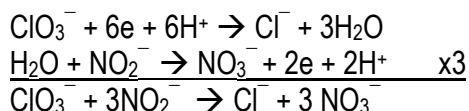
Właściwości chlorków, bromków i jodków są bardzo podobne, dlatego wykrywanie ich obok siebie jest bardzo trudne. Chlorek srebra jest najlepiej rozpuszczalną w wodnym roztworze amoniaku solą anionów I grupy. Aby wykryć go pośród innych anionów I grupy, należy wytrącić osad soli srebra wymieszać go z kwasem azotowym(V), aby pozbyć się anionów innych grup i odwirować. Następnie należy wymieszać osad z rozcieńczonym wodnym roztworem węglanu amonu. Chlorki (a w mniejszych ilościach bromki, jodki i tiocyjani) powinny przejść do roztworu. Jeśli po dodaniu porcji roztworu  $\text{AgNO}_3$  i kwasu azotowego(V) do tego roztworu wytrąci się biały osad, to w roztworze występuje jon chlorkowy.

### Wykrywanie chloranów(V) obok chlorków

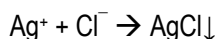
Najpierw należy wykonać reakcję odpowiednią dla wykrycia jonów chlorkowych, np. dodając roztworu azotanu srebra i kwasu azotowego(V):



Reakcja ta pozwoli wytrącić osady soli również innych jonów I grupy. Osad należy odwirować lub odsączyć, a do pozostałego roztworu dodać stałego azotanu(III) sodu, w celu redukcji ewentualnie obecnych chloranów(V) do chlorków:



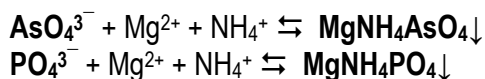
Następnie do roztworu znowu należy dodać azotanu srebra. Jeśli wytrąci się biały osad, oznacza to, że jony chloranowe były w roztworze, zostały zredukowane do chlorków i można było wytrącić osad chlorku srebra:



Jest to pośredni dowód na obecność w roztworze jonów chloranowych(V).

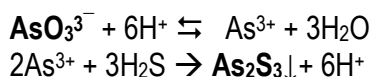
### Wykrywanie obok siebie arsenianów(V), arsenianów(III) i fosforanów(V)

Do ok. 2 ml badanego roztworu należy dodać ok. 2 ml mieszaniny magnezowej (roztwór  $\text{MgCl}_2$ , amoniaku i chlorku amonu), co pozwoli wytrącić jony arsenianowe(V) i fosforanowe w postaci białych osadów soli magnezowo-amonowych:



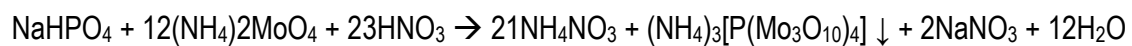
UWAGA: jeśli badany roztwór ma zbyt wysokie pH (powyżej 8), wtedy może wytrącić się osad wodorotlenku magnezu -  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  - i dać fałszywie dodatni wynik reakcji. W takim przypadku należy obniżyć pH roztworu do ok. 7, najlepiej dodając chlorku amonu (stałego lub w roztworze) i dopiero wtedy dodać mieszaninę magnezową. Zawsze należy sprawdzić całkowitość wytrącenia!

Po oddzieleniu osadu (osad zachować!) i sprawdzeniu całkowitości wytrącenia, do pozostałego roztworu (w którym mogą być tylko arseniany(III) spośród trzech wykrywanych jonów) należy dodać ok. 0,5 ml 6 mol/l HCl i 1-2 ml AKT, ogrzewać 5-10 minut. Wytrącenie żółtego osadu świadczy o obecności arsenianów(III). Pod wpływem kwasu solnego przeszły one w formę kationową, a pod wpływem siarkowodoru wydzielającego się z AKT wytrącił się siarczek arsenu(III), w postaci żółtego osadu:

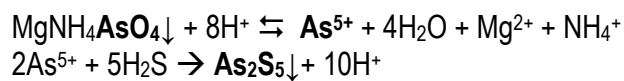


Wróćmy do białego osadu soli magnezowo-amonowych fosforanu i arsenianu(V). Należy przepłukać go wodą destylowaną i rozpuścić w 0,5-1 ml (w zależności od ilości osadu) 3 mol/l HCl. Otrzymany roztwór podzielić na 2 części.

Do pierwszej części dodać 1,5-2 ml roztworu molibdenianu amonu i 6 mol/l kwasu azotowego(V). Powstanie żółtego osadu świadczy o obecności fosforanu (arsenian(V) daje podobną reakcję, ale dopiero po ogrzaniu próbówki w łaźni wodnej):



Do drugiej części dodać 1 ml AKT i ogrzewać. Powstanie żółtego osadu świadczy o obecności arsenianów(V). Arseniany(III) zostały wcześniej oddzielone, a arseniany(V) pod wpływem kwasu solnego przeszły w formę kationową i pod wpływem siarkowodoru wydzielającego się z AKT wytrącił się siarczek arsenu(V), w postaci żółtego osadu:



Negatywny wynik któregośkolwiek etapu próby świadczy o tym, że danego jonu nie ma w badanym roztworze.

## Słowniczek najważniejszych definicji

**Mieszanina magnezowa** – wodny roztwór chlorku magnezu, chlorku amonu i amoniaku. Służy głównie do wykrywania fosforanów i arsenianów(V).

**Płyn Lugola** – wodny roztwór jodu i jodku potasu. Czysty jod trudno rozpuszcza się w wodzie, dlatego konieczny jest dodatek jodku potasu.

**Próba kontrolna (próba wzorcowa, „ślepa próba”)** – reakcja charakterystyczna, wykonana z użyciem roztworu, o którym wiemy, że zawiera kation lub anion którego szukamy w roztworze (roztworu wzorcowego). Ma ona na celu porównanie wyniku analizy roztworu badanego z wzorcem, aby zdecydować, czy wynik próby jest dodatni czy ujemny. Jeśli wynik reakcji analitycznej jest zgodny z wynikiem próby kontrolnej, przyjmujemy, że obecność danego jonu została potwierdzona.

**Reakcja charakterystyczna** – reakcja, jaka w określonych warunkach pozwala na jednoznaczne potwierdzenie obecności danego jonu.

**Reakcja grupowa** – reakcja, która za pomocą tzw. odczynnika grupowego pozwala wykryć i wyodrębnić daną grupę jonów (grupę analityczną lub grupę o podobnych właściwościach w stosunku danego odczynnika.)

**Tok systematycznej analizy** – schemat analizy kationów, określony opisaną w podręcznikach chemii analitycznej i w niniejszym skrypcie kolejnością analizy grup i szukania określonych jonów w obrębie danej grupy.

**Woda amoniakalna** – wodny roztwór amoniaku.

**Woda bromowa** – wodny roztwór bromu. Ma właściwości utleniające.

**Woda chlorowa** – wodny roztwór chloru. Ma silne właściwości utleniające.

**Woda królewska** – mieszanina stężonego kwasu solnego i stężonego kwasu azotowego(V), w stosunku 3:1. Ma właściwości utleniające, rozтворя nawet metale szlachetne (m.in. złoto, platynę).

**Woda utleniona** – 3% roztwór wodny nadtlenku wodoru. Ma właściwości utleniające albo redukujące, w zależności od środowiska reakcji i reagenta.

## Wzór sporządzania sprawozdań z analiz jakościowych

Sprawozdanie musi być napisane czytelnie i starannie. Niechlujne, poplamione i pogniecione sprawozdania nie będą przyjmowane.

UWAGA: Proszę zachować niewielką porcję otrzymanego roztworu aż do momentu otrzymania sprawdzonego sprawozdania. W razie wątpliwości można wtedy wykonać próbę sprawdzającą poprawność wyników.

## Sprawozdanie z analizy nr...

**Data**

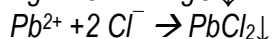
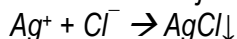
**Obserwacje wstępne: kolor roztworu lub substancji, brak lub obecność osadu, pH**

**Opis wykonanych prób, wraz z reakcjami charakterystycznymi dla wykrytych jonów** (nie należy wpisywać równań reakcji dla wszystkich jonów danej grupy, tylko dla obecnych a analizie).

**Przykład:**

1. Do bezbarwnego roztworu dodano 3 mol/l HCl. Wytrącił się biały osad. Obecność jonów  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Pb}^{2+}$ .

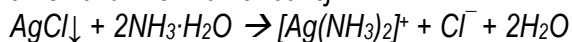
Równania reakcji:



2. Osad odwirowano, roztwór zachowano do dalszej analizy. Do osadu dodano wody amoniakalnej.

Osad całkowicie rozpuścił się. Musiał być to tylko AgCl, ponieważ  $\text{PbCl}_2$  nie rozpuszcza się w

amoniaku. Równanie reakcji:



itd.itp.

**UWAGA:** w przypadku wykonywania zbiorczej analizy wszystkich grup kationów należy wykonać rozdzielanie poszczególnych grup.

**UWAGA:** w przypadku analiz anionów obowiązkowo należy wykonać i opisać reakcje grupowe i reakcje redoks, wraz z wnioskami z ich wyników.

**Wniosek: wykryto jony .....**