

Bożena Chmielewska-Bojarska

Chemia analityczna

Analiza jakościowa
kationów i anionów



Chemia analityczna

Analiza jakościowa
kationów i anionów

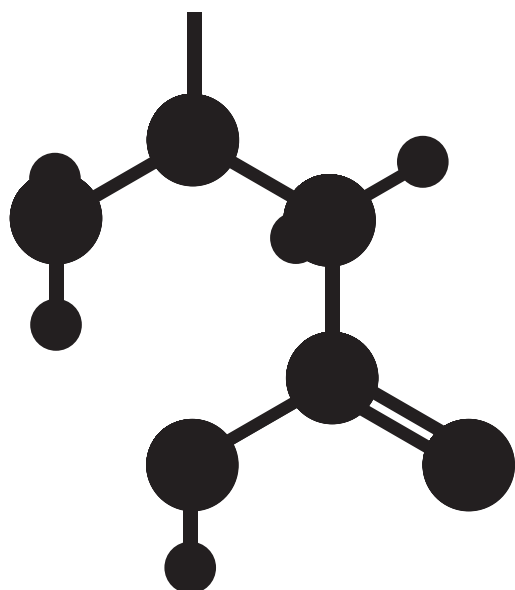


WYDAWNICTWO
UNIWERSYTETU
ŁÓDZKIEGO

Bożena Chmielewska-Bojarska

Chemia analityczna

Analiza jakościowa
kationów i anionów



REDAKCJA NAUKOWO-DYDAKTYCZNA
„FOLIA CHEMICA”

Henryk Piekarski, Małgorzata Józwiak

RECENZENT

Jan Kalembkiewicz

PROJEKT OKŁADKI

Katarzyna Turkowska

Wydrukowano z gotowych materiałów dostarczonych do Wydawnictwa UŁ

© Copyright by Bożena Chmielewska-Bojarska, 2009

Wydane przez Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego
Wydanie I (dodruk). W.07629.16.1.S

Ark. druk. 9,125

ISBN 978-83-7525-342-9
e-ISBN 978-83-8142-748-7

Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego
90-131 Łódź, ul. Lindleya 8
www.wydawnictwo.uni.lodz.pl
e-mail: ksiegarnia@uni.lodz.pl
tel. (42) 665 58 63

Spis treści

Literatura	6
Wstęp	7
Analiza kationów	11
I grupa kationów	13
Analiza I grupy kationów	16
Reakcje jonu Ag^+	19
Reakcje jonu Hg_2^{2+}	22
Reakcje jonu Pb^{2+}	23
Amid kwasu tiooctowego jako odczynnik grupowy dla kationów grupy II i III	25
Charakterystyka warunków strącania siarczków metali grupy II i III	26
II grupa kationów	29
Analiza II grupy kationów	30
Analiza kationów podgrupy II A	33
Reakcje jonu Hg^{2+}	39
Reakcje jonu Bi^{3+}	40
Reakcje jonu Cu^{2+}	41
Reakcje jonu Cd^{2+}	44
Analiza kationów podgrupy II B	45
Reakcje jonu As^{3+} (AsO_3^{3-})	50
Reakcje jonu As^{5+} (AsO_4^{3-})	51
Reakcje jonu Sb^{3+}	52
Reakcje jonu Sb^{5+}	53
Reakcje jonu Sn^{2+}	53
Reakcje jonu Sn^{4+}	54
III grupa kationów	55
Analiza III grupy kationów	56
Reakcje jonu Co^{2+}	66
Reakcje jonu Ni^{2+}	68

Reakcje jonu Fe^{2+}	69
Reakcje jonu Fe^{3+}	70
Reakcje jonu Mn^{2+}	72
Reakcje jonu Cr^{3+}	73
Reakcje jonu Al^{3+}	74
Reakcje jonu Zn^{2+}	76
IV grupa kationów	77
Analiza IV grupy kationów	79
Reakcje jonu Ba^{2+}	82
Reakcje jonu Sr^{2+}	83
Reakcje jonu Ca^{2+}	84
V grupa kationów	85
Analiza V grupy kationów	85
Reakcje jonu NH_4^+	89
Reakcje jonu K^+	90
Reakcje jonu Mg^{2+}	91
Reakcje jonu Na^+	92
Analiza anionów	93
Reakcje wstępne anionów z jonami srebra(I) i baru	95
Reakcje wstępne anionów z rozcieńczonymi roztworami kwasów	96
Reakcje wstępne anionów z roztworem manganianu(VII) potasu	97
Reakcje wstępne anionów z roztworem jodku potasu	99
I grupa anionów	100
Reakcje jonu Cl^-	100
Reakcje jonu Br^-	101
Reakcje jonu I^-	102
Reakcje jonu CN^-	104
Reakcje jonu SCN^-	105
Reakcje jonu $[Fe(CN)_6]^{4-}$	106
Reakcje jonu $[Fe(CN)_6]^{3-}$	107
Reakcje jonu CIO^-	108
II grupa anionów	109
Reakcje jonu S^{2-}	109
Reakcje jonu NO_2^-	110

Reakcje jonu CH_3COO^-	111
Reakcje jonu $HCOO^-$	112
III grupa anionów	113
Reakcje jonu CO_3^{2-}	113
Reakcje jonu BO_2^-	114
Reakcje jonu SO_3^{2-}	115
Reakcje jonu $C_2O_4^{2-}$	116
Reakcje jonu $C_4H_4O_6^{2-}$	117
IV grupa anionów	119
Reakcje jonu $S_2O_3^{2-}$	119
Reakcje jonów CrO_4^{2-} i $Cr_2O_7^{2-}$	121
Reakcje jonu PO_4^{3-}	122
Reakcje jonu AsO_3^{3-}	123
Reakcje jonu AsO_4^{3-}	123
V grupa anionów	125
Reakcje jonu NO_3^-	125
Reakcje jonu ClO_3^-	127
Reakcje jonu ClO_4^-	128
Reakcje jonu MnO_4^-	129
VI grupa anionów	130
Reakcje jonu SO_4^{2-}	130
Reakcje jonu F^-	131
Reakcje jonu SIF_6^{2-}	132
VII grupa anionów	133
Reakcje jonu SiO_3^{2-}	133

Analiza mieszaniny kationów i anionów	134
Analiza soli	137

Przepisy porządkowe i BHP obowiązujące w pracowni analitycznej	142
Podstawowe zasady pierwszej pomocy w nagłych wypadkach	143

Literatura

1. J. Minczewski, Z. Marczenko, *Chemia analityczna. 1. Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa*, PWN, Warszawa 2001
2. Z. S. Szmaj, T. Lipiec, *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, PZWL, Warszawa 1995
3. R. Kocjan (red), *Chemia analityczna. Podręcznik dla studentów. Tom 1. Analiza jakościowa. Analiza ilościowa klasyczna*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2002
4. W. Rzeszutko, W. Opoka, E. Samogyi, *Chemia analityczna jakościowa*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 2003
5. G. Charlot, *Analiza nieorganiczna jakościowa*, PWN, Warszawa 1976
6. E. Michalski, *Ćwiczenia z chemii analitycznej jakościowej z zastosowaniem metod półmikroanalitycznych*, PWN, Łódź 1957
7. Z. Galus (red.), *Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej*, PWN, Warszawa 1996

Wstęp

Chemia analityczna jest działem chemii zajmującym się ustalaniem składu jakościowego i ilościowego substancji i ich mieszanin.

Chemię analityczną dzieli się na dwa działy: analizę jakościową oraz analizę ilościową.

Analiza jakościowa zajmuje się wykrywaniem i identyfikacją składników badanych próbek. Można ją przeprowadzić metodami instrumentalnymi (np. spektrograficznymi, polarograficznymi czy chromatograficznymi) albo też metodami chemicznymi.

Metody chemiczne analizy jakościowej polegają na dodawaniu do badanej próbki w roztworze wodnym odpowiedniego odczynnika, powodującego jakiś zauważalny efekt analityczny. Takim efektem może być zabarwienie roztworu, powstawanie lub rozpuszczanie się osadu, wydzielanie gazu. Analizę chemiczną w roztworach nazywa się też analizą na drodze mokrej.

Niniejszy skrypt obejmuje swym zakresem metody chemiczne analizy jakościowej kationów i anionów i jest przeznaczony dla studentów Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego.

W skrypcie został przyjęty podział kationów na 5 grup analitycznych według Freseniusa oraz podział anionów na 7 grup analitycznych według Bunsena.

W części dotyczącej analizy kationów przedstawiony został kolejno przebieg analizy każdej grupy. W tabelach zebrane zostały równania najważniejszych reakcji (zarówno z odczynnikiem grupowymi, jak i charakterystycznymi) każdego z analizowanych kationów.

Dodatkowo skrócony przebieg analizy kationów zaprezentowany został w postaci schematów skonstruowanych w następujący sposób:

- jony pozostające w roztworach przedstawione są w ramkach o linii przerywanej pogrubionej,
- osady związków trudno rozpuszczalnych przedstawione są w ramkach o linii ciągłej pogrubionej,
- dodawane odczynniki przedstawione są w ramkach o linii ciągłej,
- wybrane równania reakcji zachodzących w toku analizy przedstawione są w ramkach o linii przerywanej.

W części dotyczącej anionów, gdzie nie ma systematycznego sposobu ich oddzielania i analizowania, przedstawiono reakcje wstępne pozwalające stwierdzić obecność lub nieobecność całych grup anionów. Analogicznie jak dla kationów, w tabelach zgromadzone zostały równania najważniejszych reakcji dla każdego z analizowanych anionów.

W skrypcie został zastosowany schemat zapisu równań reakcji chemicznych jako układów równowagowych z użyciem strzałki dwukierunkowej (\rightleftharpoons). Zasadniczo wszystkie reakcje chemiczne są odwracalne. W praktyce jednak nie wszystkie reakcje są odwracalne w warunkach laboratoryjnych (szczególnie w sytuacjach, gdy reakcja odwrotna, prowadząca do odtworzenia substratu przebiega w niewielkim stopniu z powodu usunięcia produktu reakcji z układu reakcyjnego np. w postaci trudno rozpuszczalnego osadu lub gazu) i uzasadnione jest wtedy stosowanie pojedynczej strzałki jednokierunkowej. Ponieważ jednak studenci na zajęciach typu konwersatoryjnego zajmują się rozważaniem równowag heterogenicznych pomiędzy substancjami trudno rozpuszczalnymi i ich jonami w nasyconym roztworze oraz dokonują obliczeń z wykorzystaniem stałej równowagi heterogenicznej jaką jest iloczyn rozpuszczalności, zastosowany w skrypcie zapis równań reakcji z użyciem strzałki dwukierunkowej wydaje się być uzasadniony.

Substancje wytrącające się w postaci osadu oznaczone są pionową strzałką skierowaną w dół (\downarrow), natomiast wydzielające się produkty gazowe oznaczone są pionową strzałką skierowaną w górę (\uparrow).

Stężenia molowe używanych w analizie roztworów podane są dla wygody w mol/l a nie w mol/dm³. Litr nie jest co prawda jednostką podstawową układu SI ale jego stosowanie jest dopuszczone Rozporządzeniem Rady Ministrów z dnia 30 listopada 2006 roku w sprawie legalnych jednostek miar (Dz.U. z dnia 8 grudnia 2006).

Wartości iloczynów rozpuszczalności niektórych trudno rozpuszczalnych soli (chlorków, siarczków, węglanów i chromianów(VI)) przedstawione w tabelach II, III i IV zostały zaczerpnięte z prezentowanych w podręczniku Z. S. Szmala i T. Lipca, p.t. *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej* (PZWL, Warszawa 1995) danych na podstawie *Handbook of Chemistry*, N.A.Lange (ed.), New York 1961.

W tym miejscu wyrażam bardzo serdeczne podziękowanie
Panu Doktorowi Jerzemu Sokołowskiemu
za niezwykle cenne i pouczające uwagi i wskazówki
udzielane w trakcie pisania i redakcji tego skryptu

Bożena Chmielewska - Bojarska

Analiza kationów

Klasyczny podział kationów według Freseniusa obejmuje 5 grup, które są oddzielane kolejno w toku systematycznej analizy jakościowej.

Kationy grupy I strąca się w postaci trudno rozpuszczalnych chlorków, grupy II i III w postaci siarczków, IV w postaci węglanów. Kationy grupy V pozostają w przesączu po oddzieleniu pozostałych grup.

Systematyczny bieg analizy polega na kolejnym oddzielaniu lub stwierdzeniu nieobecności całych grup jonów za pomocą odczynników grupowych.

Odczynniki grupowe reagują z poszczególnymi jonami, wytrącając odpowiednie trudno rozpuszczalne osady i służą do oddzielania jonów poszczególnych grup analitycznych od siebie.

Wewnątrz każdej grupy analitycznej przeprowadza się dalszy rozdział na poszczególne jony, które wykrywa się odpowiednim odczynnikiem charakterystycznym dla danego jonu.

Systematyczny tok analizy jest tak pomyślany, aby każdy jon był wykrywany dopiero po wykryciu i usunięciu (oddzieleniu) wszystkich jonów przeszkadzających. Dlatego kolejność, w jakiej oddziela się poszczególne grupy kationów, musi być ściśle przestrzegana.

Aby rozdzielenie spełniło swoje zadanie, musi być całkowite. Można to uzyskać przez stosowanie odczynników w odpowiednich ilościach i zachowanie odpowiedniego środowiska, w szczególności stężenia jonów wodorowych i temperatury. Należy przy tym zawsze sprawdzać całkowitość wytrącenia osadu.

Podział kationów na grupy analityczne został przedstawiony w tabeli I.

Tabela I. Podział kationów na grupy analityczne.

Grupa	Jony wykrywane	Odczynnik grupowy	Charakterystyka grupy
I	Ag^+ Hg_2^{2+} Pb^{2+} Tl^+	HCl 2-3 mol/l	Chlorki nierozpuszczalne w wodzie i w kwasach, siarczki nierozpuszczalne w rozcieńczonych kwasach.
II A	Hg^{2+} Pb^{2+} Bi^{3+} Cu^{2+} Cd^{2+}	H_2S lub AKT^* (HCl , $pH \sim 0,5$)	Chlorki rozpuszczalne w wodzie lub w kwasach, siarczki nierozpuszczalne w rozcieńczonych kwasach.
II B	As^{3+} As^{5+} Sb^{3+} Sb^{5+} Sn^{2+} Sn^{4+}		
III	Fe^{2+} Fe^{3+} Co^{2+} Ni^{2+} Mn^{2+} Zn^{2+} Al^{3+} Cr^{3+}	$(NH_4)_2S$ lub AKT (NH_{3aq} , NH_4Cl)	Siarczki nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne w rozcieńczonych kwasach (jony Al^{3+} i Cr^{3+} wytrącają się w postaci wodorotlenków a nie siarczków).
IV	Ca^{2+} Sr^{2+} Ba^{2+}	$(NH_4)_2CO_3$ (NH_{3aq} , NH_4Cl)	Siarczki nie strącają się z wodnych roztworów soli, węglany nierozpuszczalne w wodzie.
V	NH_4^+ Mg^{2+} K^+ Na^+	Brak	Nie wytrącają się poprzednimi odczynnikami (chlorki, siarczki i węglany są rozpuszczalne w wodzie lub w roztworze soli amonowych).

* AKT - amid kwasu tiooctowego, tioacetamid

I grupa kationów

I grupa analityczna (grupa kwasu solnego) obejmuje kationy, które w środowisku kwaśnym tworzą z jonami chlorkowymi trudno rozpuszczalne chlorki. Do grupy tej należą kationy: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Tl^+ .

Wartości iloczynów rozpuszczalności Ir chlorków kationów I grupy są zebrane w tabeli II.

Tabela II. Iloczyny rozpuszczalności chlorków kationów I grupy.

Wzór chlorku	Ir
$AgCl$	$1,6 \cdot 10^{-10}$
Hg_2Cl_2	$2 \cdot 10^{-18}$
$PbCl_2$	$1 \cdot 10^{-4}$
$TlCl$	$2 \cdot 10^{-4}$

Odczynnikiem grupowym jest 2-3 molowy kwas solny. Strąca on kationy I grupy w postaci białych osadów chlorków.

Kation ołowiu umieszcza się zarówno w I jak i w II analitycznej grupie kationów, ponieważ chlorek ołowiu(II) jest stosunkowo łatwo rozpuszczalny i część jonów ołowiu(II) zawsze pozostaje w roztworze po strąceniu I grupy. Jony te są strącane dopiero z II grupą w postaci dużo trudniej rozpuszczalnego siarczku ołowiu(II).

Rtęć w związkach jest dwuwartościowa i jednowartościowa. Te ostatnie związki są spolimeryzowane i dlatego jon rtęci(I) oznacza się jako Hg_2^{2+} .

Jony Hg_2^{2+} należą do I grupy, w przeciwieństwie do jonów Hg^{2+} , które zalicza się do grupy II, ponieważ chlorek rtęci(II) jest rozpuszczalny w wodzie i nie wytrąca się z I grupą.