

## ROZDZIAŁ 7

### ANALIZA JAKOŚCIOWA JONÓW

*autor: Zofia Bartynowska-Meus*  
*wersja poprawiona: Paweł Miśkowiec, Barbara Krajewska*

#### 7.1. WSTĘP

Zadaniem chemicznej analizy jakościowej jest identyfikacja składników związków chemicznych lub mieszanin. W tym celu wykonuje się reakcje chemiczne, w wyniku których wydzielają się osady trudno rozpuszczalnych związków, powstają barwne związki lub wydzielają się gazy. Jedną z metod wykrywania kationów i anionów jest analiza chemiczna w roztworach. Można ją podzielić na analizę wybiórczą i systematyczną.

**Analiza wybiórcza** polega na wykrywaniu poszczególnych jonów bez przeprowadzenia wstępnego rozdzielania. Wykorzystuje się w tym przypadku tzw. reakcje specyficzne, dla określonego jonu. Reakcji takich jest niewiele i nie jest możliwa z ich pomocą identyfikacja wszystkich kationów i anionów.

**Analiza systematyczna** polega na rozdzieleniu i zaszeregowaniu jonów obecnych w roztworze do poszczególnych grup analitycznych, a następnie przeprowadzeniu odpowiednich reakcji charakterystycznych.

Przystępując do analizy należy zwrócić uwagę na pewne cechy roztworów wynikające z obecności niektórych jonów, obserwacje których mogą być pomocne w przeprowadzeniu analizy. Do cech tych należą zapach i odczyn roztworu, ale przede wszystkim barwa roztworu, na przykład:

Jon	Barwa	Jon	Barwa
$\text{Cu}^{2+}$	niebieska	$\text{Fe}^{2+}$	jasnozielona
$\text{Cr}^{3+}$	od zielonej do fioletowej	$\text{Fe}^{3+}$	żółto-brunatna
$\text{Ni}^{2+}$	zielona	$\text{CrO}_4^{2-}$	żółta
$\text{Mn}^{2+}$	jasnoróżowa	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	pomarańczowa
$\text{Co}^{2+}$	różowa	$\text{MnO}_4^-$	fioletowa

Każdą analizę jonów, zarówno roztworów prostych, tj. zawierających jedną sól (lub jeden kwas lub zasadę), jak i złożonych, należy rozpocząć od wykrycia kationów, a następnie anionów. Kolejność ta jest umotywowana tym, że obecność niektórych kationów wyklucza obecność pewnych anionów w roztworze.

## 7.2. ANALIZA KATIONÓW

### 7.2.1. Podział kationów na grupy analityczne

Dla celów analizy systematycznej, kationy podzielono na 5 grup analitycznych. Podział ten jest oparty na podobnych reakcjach, jakie kationy danej grupy dają z odczynnikami grupowymi.

**Grupa I:**  $\text{Ag}^+$  (srebro(I)),  $\text{Hg}_2^{2+}$  (rtęć(I)),  $\text{Pb}^{2+}$  (ołów(II)).

Odczynnik grupowy:  $\text{HCl}$  o stężeniu  $2 \text{ mol/dm}^3$ .

#### **Grupa II:**

Odczynnik grupowy:  $\text{H}_2\text{S}$  w środowisku kwaśnym ( $\text{HCl}$  o stężeniu  $2 \text{ mol/dm}^3$ ).

Ze względu na charakter chemiczny odpowiednich siarczków kationy grupy II podzielono na dwie podgrupy:

**Grupa IIA:**  $\text{Cu}^{2+}$  (miedź(II)),  $\text{Hg}^{2+}$  (rtęć(II)),  $\text{Pb}^{2+}$  (ołów(II)) w rozcieńczonych roztworach,  $\text{Cd}^{2+}$  (kadm(II)) i  $\text{Bi}^{3+}$  (bizmut(III)).

Siarczki tych kationów są nierozpuszczalne w  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$  i  $\text{KOH}$ .

**Grupa IIB:**  $\text{Sn}^{2+}$  (cyna (II)),  $\text{Sn}^{4+}$  (cyna(IV)),  $\text{Sb}^{3+}$  (antymon(III)),  $\text{Sb}^{5+}$  (antymon(V)),  $\text{As}^{3+}$  (arsen(III)) i  $\text{As}^{5+}$  (arsen(V)).

Siarczki tych kationów są rozpuszczalne w  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$  i  $\text{KOH}$ .

#### **Grupa III:**

Kationy III grupy podzielono na dwie podgrupy.

**Grupa IIIA:**  $\text{Cr}^{3+}$  (chrom(III)),  $\text{Al}^{3+}$  (glin),  $\text{Fe}^{2+}$  (żelazo(II)) i  $\text{Fe}^{3+}$  (żelazo(III)).

Odczynnik grupowy:  $\text{NH}_3(\text{aq})$  w obecności  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (słabo alkaliczny bufor amonowy).

**Grupa IIIB:**  $\text{Mn}^{2+}$  (mangan(II)),  $\text{Zn}^{2+}$  (cynk),  $\text{Co}^{2+}$  (kobalt(II)) i  $\text{Ni}^{2+}$  (nikiel(II)).

Odczynnik grupowy:  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  w obecności buforu amonowego.

**Grupa IV:**  $\text{Ca}^{2+}$  (wapń),  $\text{Sr}^{2+}$  (stront) i  $\text{Ba}^{2+}$  (bar).

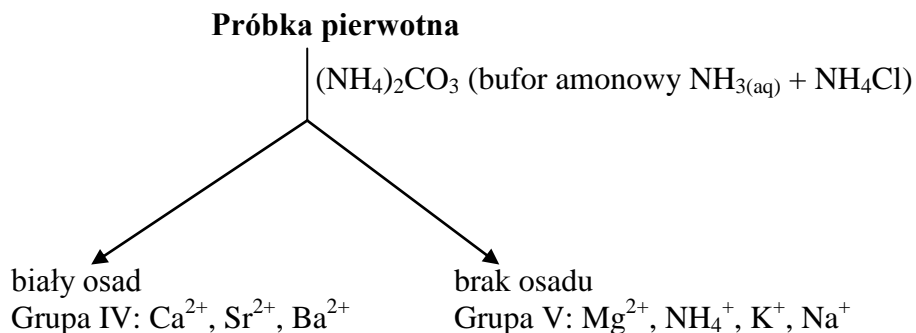
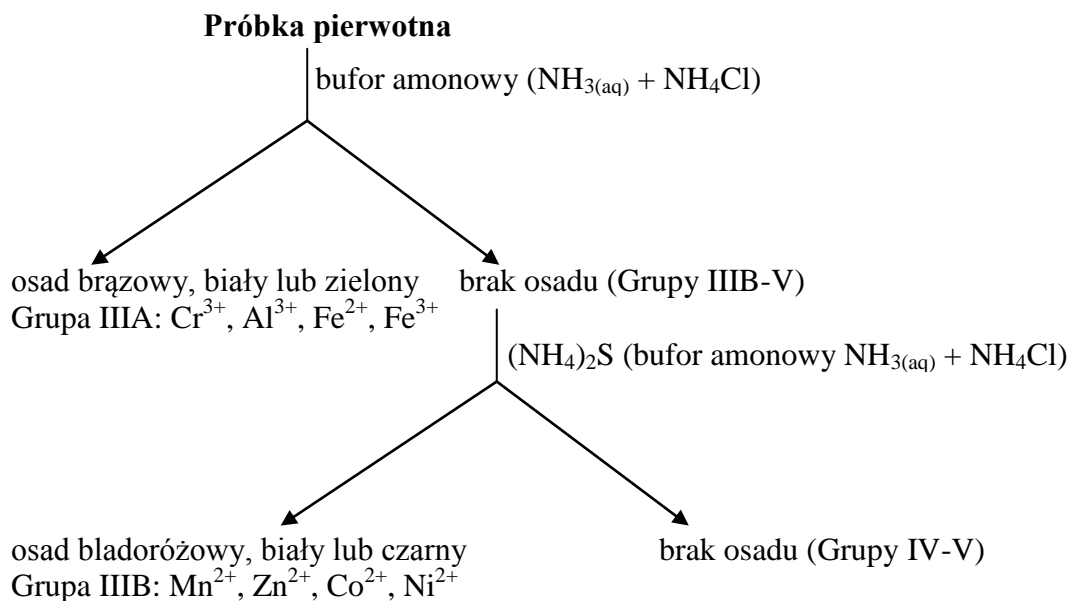
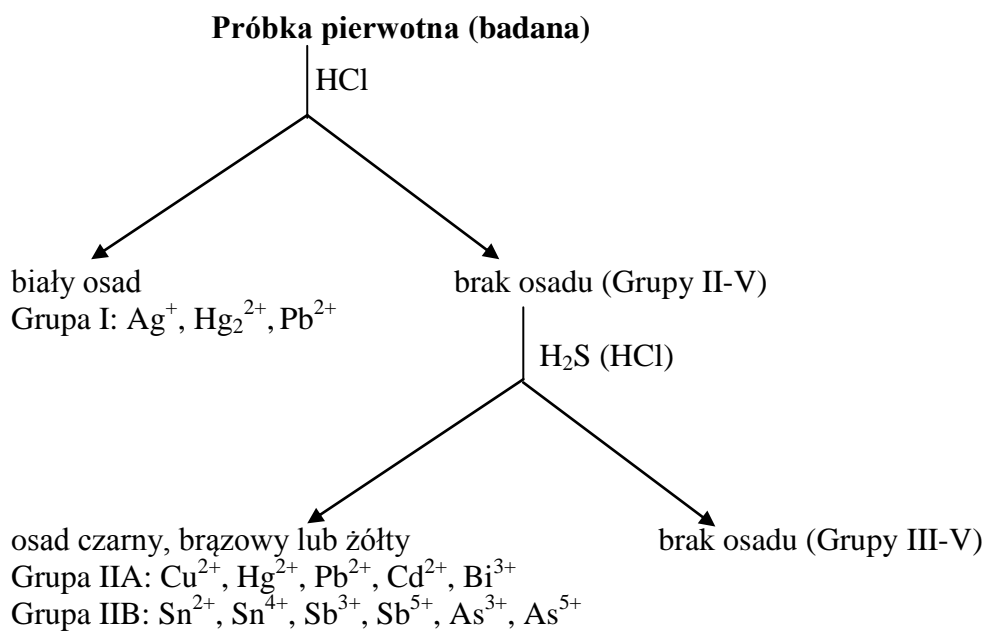
Odczynnik grupowy:  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  w obecności buforu amonowego.

**Grupa V :**  $\text{Mg}^{2+}$  (magnez),  $\text{K}^+$  (potas),  $\text{NH}_4^+$  (jon amonowy) i  $\text{Na}^+$  (sód).

Grupa ta nie posiada odczynnika grupowego.

Schemat analizy systematycznej kationów przedstawiono w Tabeli 7.1.

Tabela 7.1. Schemat systematycznej analizy kationów



## Przykładowe sprawozdania z analizy jakościowej jonów

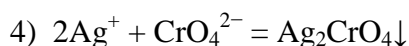
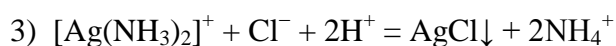
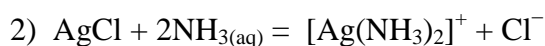
Nazwisko i imię .....

Temat: Wykrywanie kationów grup I i II

Data: .....

Próbka pierwotna (p.p.) – roztwór bezbarwny, co wyklucza obecność jonów  $\text{Cu}^{2+}$

Czynność	Wynik	Wniosek
1) p.p. + HCl	biały osad	obecne kationy grupy I
2) osad 1 + $\text{NH}_3(\text{aq})$	osad rozpuszcza się	obecne jony $\text{Ag}^+$
3) roztwór 2 + $\text{HNO}_3$	osad wytrąca się	jony $\text{Ag}^+$
4) p.p. + $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{K}_2\text{CrO}_4$	brunatnoczerwony osad	jony $\text{Ag}^+$



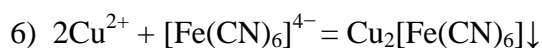
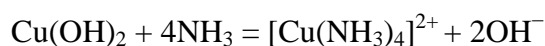
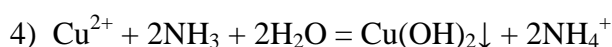
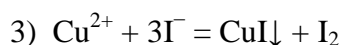
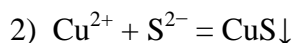
Nazwisko i imię .....

Temat: Wykrywanie kationów grup I i II

Data: .....

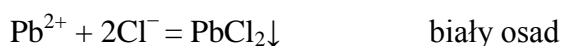
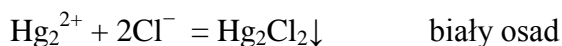
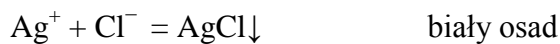
Próbka pierwotna (p.p.) – barwa niebieska roztworu wskazuje na obecność jonów  $\text{Cu}^{2+}$

Czynność	Wynik	Wniosek
1) p.p. + HCl	–	brak kationów grupy I
2) roztwór 1 + $\text{H}_2\text{S}$	czarny osad	obecne kationy grupy II
3) p.p. + KI	brązowa mieszanina	brak kationów $\text{Pb}^{2+}$ i $\text{Hg}^{2+}$
4) p.p. + $\text{NH}_3(\text{aq})$	niebieski osad rozpuszczalny w nadmiarze $\text{NH}_3(\text{aq})$ , barwa granatowa roztworu	} jony $\text{Cu}^{2+}$
5) p.p. + NaOH	niebieski osad	
6) p.p. + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	brunatny osad	



### 7.2.2. I grupa analityczna

Z roztworu otrzymanego do analizy pobieramy do probówki małą jego ilość, ok. 1 cm<sup>3</sup> tzw. próbkę pierwotną (oznaczaną p.p.), i zadajemy równą objętością HCl o stężeniu 2 mol/dm<sup>3</sup>. Wytrącenie się osadu świadczy o obecności kationów I grupy.



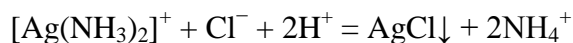
Rozróżnienie wymienionych kationów przeprowadzamy badając zachowanie się tych osadów w NH<sub>3(aq)</sub> o stężeniu 2 mol/dm<sup>3</sup>.

#### 1. Jony Ag<sup>+</sup>

Do części osadu dodajemy 2-3-krotną objętość NH<sub>3(aq)</sub> i wytrząsamy. Jeżeli osad się rozpuści, obecne są jony Ag<sup>+</sup>. Jony te tworzą w tej reakcji związek kompleksowy chlorek diaminasrebra:



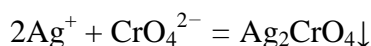
Osad AgCl wytrąca się ponownie pod działaniem kwasów, na przykład 2 molowego HNO<sub>3</sub>, gdyż wytworzony związek kompleksowy jest nietrwały w środowisku kwaśnym:



#### *Reakcje charakterystyczne*

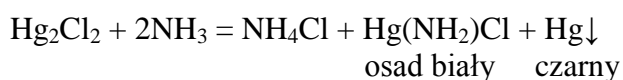
**Uwaga: Reakcje charakterystyczne wykonujemy z próbki pierwotnej. W celu jednoznacznej identyfikacji danego kationu lub anionu należy wykonać wszystkie podane w skrypcie reakcje na dany jon.**

a) Do około 0,5 cm<sup>3</sup> analizowanego roztworu dodajemy kilka kropli roztworu octanu sodu CH<sub>3</sub>COONa, a następnie roztworu chromianu(VI) potasu K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Wytrąca się wówczas brunatnoczerwony osad:



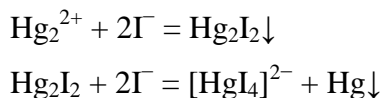
#### 2. Jony Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>

Pod wpływem NH<sub>3(aq)</sub> osad wytrąconego chlorku rtęci(I) czernieje na skutek wydzielania się metalicznej rtęci (równocześnie powstaje chlorek amidortęci(II)):

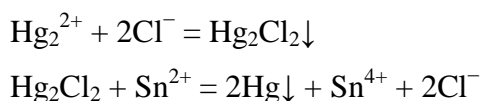


### *Reakcje charakterystyczne*

a) Próbkę pierwotną zadajemy małą ilością, 2-3 krople, roztworu KI. Powstaje żółtozielony osad jodku rtęci(I), który po dodaniu nadmiaru odczynnika czernieje wskutek wydzielania się metalicznej rtęci:



b) Próbkę pierwotną zadajemy (po kropli) roztworem  $\text{SnCl}_2$ . Początkowo wytrąca się biały osad chlorku rtęci(I) (kalomelu), który czernieje w nadmiarze dodanego odczynnika:



W reakcji tej ujawniają się redukujące właściwości  $\text{SnCl}_2$ .

### **3. Jony $\text{Pb}^{2+}$**

Jeżeli pod wpływem  $\text{NH}_3(\text{aq})$  osad wytrąconego chlorku się nie zmienia, obecne są jony  $\text{Pb}^{2+}$ .

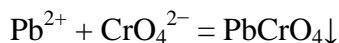
### *Reakcje charakterystyczne*

a) Do próbki pierwotnej dodajemy kilka kropel KI. Wytrąca się żółty osad jodku ołowiu(II):

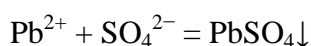


Osad  $\text{PbI}_2$  jest dobrze rozpuszczalny w gorącej wodzie, a po ochłodzeniu krystalizuje w postaci żółtych błyszczących blaszek. W tym celu do części osadu  $\text{PbI}_2$  dodajemy wodę destylowaną, ogrzewamy aż do całkowitego rozpuszczenia i pozostawiamy do wystygnięcia.

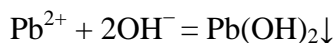
b) Do próbki pierwotnej dodajemy  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Wytrąca się żółty osad chromianu(VI) ołowiu(II):



c) Do próbki pierwotnej dodajemy  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $1 \text{ mol/dm}^3$ . Powstaje biały osad siarczanu(VI) ołowiu(II):



d) Do próbki pierwotnej dodajemy po kropli wodorotlenku sodu lub potasu. Wytrąca się osad wodorotlenku ołowiu(II), który szybko rozpuszcza się w nadmiarze wodorotlenku dając anion kompleksowy tetrahydroksoołowian(II):



W reakcji tej przejawiają się amfoteryczne właściwości wodorotlenku ołowiu(II).

W tabeli 7.2 porównano reakcje kationów grupy I.

Tabela 7.2. Reakcje kationów grupy I

Odczynnik	$\text{Ag}^+$	$\text{Hg}_2^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$
HCl	AgCl biały osad rozpuszczalny w $\text{NH}_3(\text{aq})$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ biały osad czerniejący pod wpływem $\text{NH}_3(\text{aq})$	$\text{PbCl}_2$ biały osad nierozpuszczalny w $\text{NH}_3(\text{aq})$
KI	AgI jasnożółty osad nierozpuszczalny w $\text{NH}_3(\text{aq})$	$\text{Hg}_2\text{I}_2$ żółtozielony osad czerniejący w nadmiarze KI	$\text{PbI}_2$ żółty osad rozpuszczalny w gorącej wodzie, na zimno krystalizuje
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ brunatno-czerwony osad	$\text{Hg}_2\text{CrO}_4$ brunatny osad	$\text{PbCrO}_4$ żółty osad rozpuszczalny w NaOH
NaOH KOH	$\text{Ag}_2\text{O}$ brunatny osad rozpuszczalny w $\text{NH}_3(\text{aq})$	$\text{HgO} + \text{Hg}$ czarny	$\text{Pb}(\text{OH})_2$ biały osad amfoteryczny rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika

### 7.2.3. II grupa analityczna

Odczynnikiem grupowym jest  $\text{H}_2\text{S}$  w środowisku kwaśnym (HCl o stężeniu 2 mol/dm<sup>3</sup>). Rozpuszczalność  $\text{H}_2\text{S}$  w wodzie jest niewielka, dlatego musimy stosować 5-10-krotnie większe objętości odczynnika strącającego od objętości analizowanej próbki.

Jeżeli za pomocą 2 molowego HCl stwierdziliśmy brak kationów I grupy, wówczas analizę na II grupę kationów przeprowadzamy z tej samej próbki, dolewając do niej 5-10-krotną objętość kwasu siarkowodorowego. Gdy obecne są kationy II grupy, wytrącają się barwne osady ich siarczków. **Uwaga: wytrącone osady mogą mieć barwy nieco inne niż podawane dla siarczków metali grupy II, a to z powodu ich zależności od stopnia rozdrobnienia wytrączanych osadów i możliwego równoczesnego wytrącania się siarki.**

Ze względu na charakter chemiczny otrzymanych siarczków kationy II grupy dzielimy na dwie podgrupy:

Grupa IIA	$\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{PbS} \downarrow$	czarny osad
	$\text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{HgS} \downarrow$	czarny osad
	$\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{CuS} \downarrow$	czarny osad
	$2\text{Bi}^{3+} + 3\text{S}^{2-} = \text{Bi}_2\text{S}_3 \downarrow$	ciemnobrunatny osad
	$\text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{CdS} \downarrow$	żółty osad
Grupa IIB	$\text{Sn}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{SnS} \downarrow$	brunatny osad
	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{S}^{2-} = \text{SnS}_2 \downarrow$	żółty osad
	$2\text{Sb}^{3+} + 3\text{S}^{2-} = \text{Sb}_2\text{S}_3 \downarrow$	pomarańczowy osad
	$2\text{Sb}^{5+} + 5\text{S}^{2-} = \text{Sb}_2\text{S}_5 \downarrow$	pomarańczowy osad
	$2\text{As}^{3+} + 3\text{S}^{2-} = \text{As}_2\text{S}_3 \downarrow$	żółty osad
	$2\text{As}^{5+} + 5\text{S}^{2-} = \text{As}_2\text{S}_5 \downarrow$	żółty osad

Aby stwierdzić, czy kation należy do grupy IIA czy IIB, należy do dwóch próbek pobrać niewielką ilość otrzymanego osadu siarczku. Osad w pierwszej próbce zadajemy roztworem disiarczku amonu  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ , zaś w drugiej, roztworem KOH. Jeżeli siarczek jest nierozpuszczalny w  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$  oraz w KOH, kation należy do grupy IIA. Jeżeli osad rozpuszcza się, kation należy do grupy IIB.

### 7.2.3.1. Grupa IIA

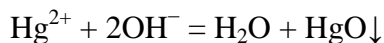
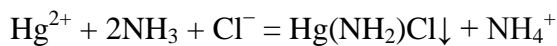
#### 1. Jony $\text{Pb}^{2+}$

Analizę rozpoczynamy od sprawdzenia, czy w roztworze znajdują się jony  $\text{Pb}^{2+}$ . Należą one zasadniczo do I grupy, jeżeli jednak roztwór soli ołowiu(II) jest rozcieńczony, jony te nie wytrącają się w grupie I, gdyż  $\text{PbCl}_2$  jest stosunkowo nieźle rozpuszczalny (iloczyn rozpuszczalności  $\text{PbCl}_2$ ,  $K_S = 2,4 \cdot 10^{-4}$ ).  $\text{PbS}$  posiada znacznie niższą rozpuszczalność ( $K_S = 4,2 \cdot 10^{-28}$ ), w związku z czym wytrąca się nawet z bardzo rozcieńczonych roztworów. Do wykrycia  $\text{Pb}^{2+}$  służą nam te same reakcje charakterystyczne co w grupie I, z wyjątkiem oczywiście reakcji z HCl (reakcje charakterystyczne na jony  $\text{Pb}^{2+}$  w rozdziale 7.2.2).

#### 2. Jony $\text{Hg}^{2+}$

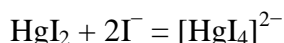
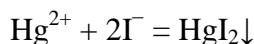
Do dwóch próbek pobieramy niewielkie ilości próbki pierwotnej. Pierwszą z nich zadajemy  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ , drugą NaOH o stężeniu  $2 \text{ mol/dm}^3$ . Jeżeli w próbce zadanej  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$  strąci się biały osad chlorku amidortęci(II) (w przypadku gdy badaną solą jest chlorek rtęci(II)), a w próbce zadanej NaOH, żółty osad tlenku rtęci(II), to obecne są jony  $\text{Hg}^{2+}$ :





#### *Reakcje charakterystyczne*

a) Próbkę pierwotną zadajemy 2-3 kroplami KI (przy pomocy kroplomierza). Strąca się czerwony osad, który szybko rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika z wytworzeniem bezbarwnego związku kompleksowego tetrajodortęcianu(II) potasu:



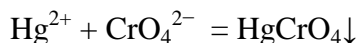
b) Próbkę pierwotną zadajemy  $\text{SnCl}_2$ . W pierwszym etapie następuje redukcja  $2\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$ , a powstały jon rtęci(I) łączy się z  $\text{Cl}^-$  dając biały osad chlorku rtęci(I):



W drugim etapie następuje dalsza redukcja jonów  $\text{Hg}_2^{2+}$  do metalicznej rtęci:

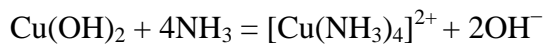
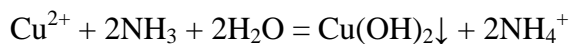


c) Stężony  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  strąca (po chwili) czerwony osad chromianu(VI) rtęci(II):

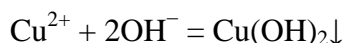


### **3. Jony $\text{Cu}^{2+}$**

Jony miedzi(II) posiadają w roztworach wodnych niebieską barwę. Jeżeli pod wpływem niewielkiej ilości  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$  wytrąca się niebieski osad, który rozpuszcza się w nadmiarze  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$  nadając roztworowi barwę granatową, a  $\text{NaOH}$  strąca niebieski osad, to obecne są jony  $\text{Cu}^{2+}$ . W pierwszym przypadku po rozpuszczeniu wodorotlenku miedzi powstaje kation tetraaminamiedzi(II):



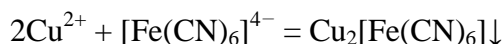
a w drugim, osad wodorotlenku miedzi(II):



#### *Reakcje charakterystyczne*

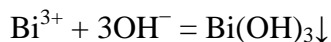
a) Próbkę pierwotną zadajemy roztworem heksacyjanożelazianu(II) potasu  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Wytrąca się brunatny osad heksacyjanożelazianu(II) miedzi(II):



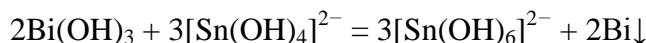
#### 4. Jony $\text{Bi}^{3+}$

Jeżeli  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$  i  $\text{NaOH}$  strącają biały osad, przy czym oba te osady nie rozpuszczają się w nadmiarze odczynników, to obecne są jony  $\text{Bi}^{3+}$ . Reakcje w obu przypadkach przebiegają identycznie:

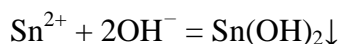


##### *Reakcje charakterystyczne*

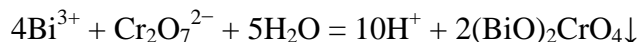
a) Na wytrącony osad  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  działamy tetrahydroksocynianem(II) sodu  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ , w wyniku czego osad czernieje. Jest to reakcja specyficzna dla jonów  $\text{Bi}^{3+}$ :



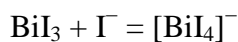
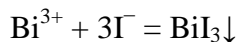
Odczynnik należy sporządzić samemu przed reakcją. W tym celu  $1\text{ cm}^3$  roztworu  $\text{SnCl}_2$  zadajemy po kropli  $\text{NaOH}$  dotąd, aż wytrącający się początkowo osad wodorotlenku cyny(II) (związek amfoteryczny) rozpuści się w nadmiarze odczynnika, przechodząc w tetrahydroksocynian(II) sodu:



b) Próbkę pierwotną zadajemy dichromianem(VI) potasu. Wytrąca się żółty osad chromianu(VI) oksobizmutu(III), nierozpuszczalny w  $\text{NaOH}$  (odróżnienie od  $\text{Pb}^{2+}$ ):

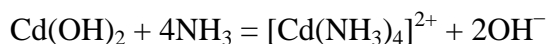
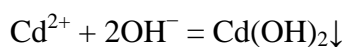


c)  $\text{KI}$  dodany do próbki pierwotnej strąca brunatnoczarny osad jodku bizmutu(III) rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika. Powstaje wówczas żółtopomarańczowy związek kompleksowy, tetrajodobizmutan(III) potasu:



#### 5. Jony $\text{Cd}^{2+}$

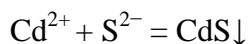
Próbka pierwotna zadana  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$  daje biały osad wodorotlenku kadmu, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika:



W próbce pierwotnej zadanej  $\text{NaOH}$  wytrąca się  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , lecz osad ten nie rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika.

### Reakcje charakterystyczne

a) Próbkę pierwotną zadajemy  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Tworzy się żółty osad siarczku kadmu nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika:



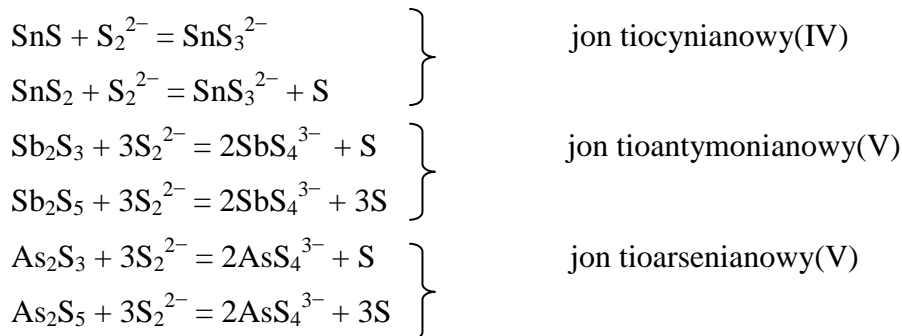
W tabeli 7.3 porównano reakcje kationów grupy IIA.

Tabela 7.3. Reakcje kationów grupy IIA

Odczynnik	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Bi}^{3+}$
$\text{H}_2\text{S} (+\text{HCl})$	HgS czarny	CuS czarny	CdS żółty	$\text{Bi}_2\text{S}_3$ brunatny
NaOH	HgO żółty nierozp. w nadmiarze NaOH	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ niebieski rozp. w $\text{NH}_3(\text{aq})$ , granatowy roztwór	$\text{Cd}(\text{OH})_2$ biały nierozp. w nadmiarze NaOH	$\text{Bi}(\text{OH})_3$ biały nierozp. w nadmiarze NaOH
$\text{NH}_3(\text{aq})$	$\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ biały	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ niebieski rozp. w nadmiarze $\text{NH}_3(\text{aq})$ , granatowy roztwór	$\text{Cd}(\text{OH})_2$ biały rozp. w nadmiarze $\text{NH}_3(\text{aq})$	$\text{Bi}(\text{OH})_3$ biały
KI	$\text{HgI}_2$ czerwony rozp. w nadmiarze KI, roztwór bezbarwny	$\text{CuI} + \text{I}_2$ , biały osad maskowany brunatnym $\text{I}_2$	–	$\text{BiI}_3$ brunatny rozp. w nadmiarze KI, żółty roztwór
$\text{SnCl}_2$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ biały czernieje w nadmiarze $\text{SnCl}_2$	–	–	Bi metal. czarny
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Hg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ biały	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ czerwono-brunatny	$\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ biały	$\text{Bi}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ jasnozielono-żółty

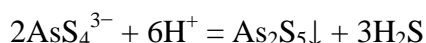
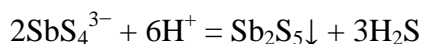
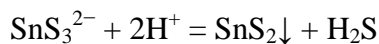
### 7.2.3.2. Grupa IIB

Jeżeli wytrącony siarczek rozpuszcza się w disiarczku amonu, to obecne są kationy grupy IIB.



Jak widać, niezależnie od tego, czy rozpuszczono siarczek o niższym czy wyższym stopniu utlenienia metalu, w powstałych siarkosolach metal charakteryzuje się wyższym stopniem utlenienia.

Po zakwaszeniu kwasem solnym z roztworów siarkosoli strącają się siarczki, w których metal będzie występował zawsze na wyższym stopniu utlenienia:



Analiza kationów grupy IIB polega na badaniu rozpuszczalności wytrąconych siarczków w roztworze węglanu amonu  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

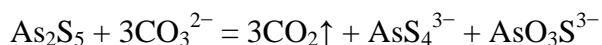
W tym celu do otrzymanego osadu należy dodać 3-4 g  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  i 10 cm<sup>3</sup> wody, a następnie ogrzewać mieszaninę przez około 5 minut na łaźni wodnej (temp. 60°C).

### 1. Jony $\text{As}^{3+}$ i $\text{As}^{5+}$

Jeżeli otrzymany osad rozpuszcza się w roztworze węglanu amonu, to badana próbka zawiera jony  $\text{As}^{3+}$  lub  $\text{As}^{5+}$ .  $\text{As}_2\text{S}_3$  rozpuszczając się w  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , tworzy arseniany(III) i tioarseniany(III):



$\text{As}_2\text{S}_5$  tworzy tritioarseniany(V) i monotioarseniany(V):

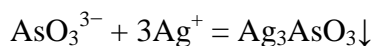


$\text{NaOH}$  i  $\text{NH}_3(\text{aq})$  nie strącają osadów z roztworów zawierających jony arsenu.

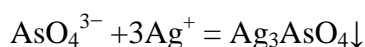
#### *Reakcje charakterystyczne*

Arsen występuje w roztworach wodnych najczęściej w postaci anionów  $\text{AsO}_3^{3-}$  oraz  $\text{AsO}_4^{3-}$ .

a) Próbkę pierwotną zadajemy  $\text{AgNO}_3$ . W przypadku obecności arsenu(III),  $\text{AsO}_3^{3-}$ , strąca się żółty osad arsenianu(III) srebra:



Gdy w roztworze są obecne jony arsenu(V),  $\text{AsO}_4^{3-}$ , strąca się czekoladowobrązowy osad arsenianu(V) srebra:



Oba osady rozpuszczają się w amoniaku.

b) Mieszanina magnezowa, czyli roztwór  $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{NH}_4\text{Cl}$ , wytrąca z roztworów obojętnych lub amoniakalnych, zawierających arseniany(V), biały krystaliczny osad arsenianu(V) amonu-magnezu:



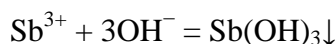
Reakcji tej nie dają arseniany(III).

## 2. Jony $\text{Sb}^{3+}$ i $\text{Sb}^{5+}$

Jeżeli osad nie rozpuszcza się w roztworze  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , to próbka może zawierać jony cyny lub antymonu. W przypadku obecności antymonu(III) lub antymonu(V) otrzymany osad siarczku jest pomarańczowy.

### *Reakcje charakterystyczne*

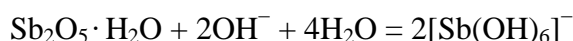
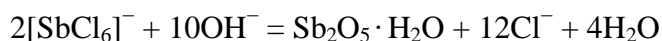
a)  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_3(\text{aq})$  oraz węglany metali alkalicznych strącają z próbki pierwotnej zawierającej jony  $\text{Sb}^{3+}$  biały osad:



rozpuszczalny w nadmiarze ługu:



W przypadku obecności związków antymonu(V) wytrąca się również biały osad  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  rozpuszczalny w nadmiarze ługu, np.:



b) Woda powoduje hydrolizę soli antymonu. W tym celu zakwaszoną kwasem solnym próbkę pierwotną rozcieńczamy wodą:

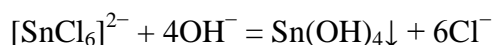
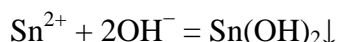


## 3. Jony $\text{Sn}^{2+}$ i $\text{Sn}^{4+}$

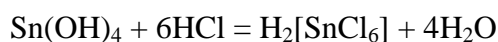
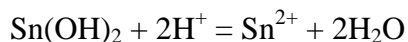
Jeżeli osad nie rozpuszcza się w  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  i ma barwę brunatną lub żółtą, to należy wnioskować o obecności jonów  $\text{Sn}^{2+}$  lub  $\text{Sn}^{4+}$ . Cyna  $\text{Sn}^{4+}$  występuje w roztworach przeważnie w postaci anionów kompleksowych  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$  lub  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ .

### Reakcje charakterystyczne

a) NaOH, KOH,  $\text{NH}_3(\text{aq})$  strącają z roztworów soli cyny białe osady:



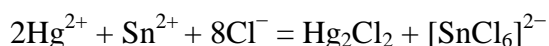
Wodorotlenki cyny(II) i cyny(IV) mają charakter amfoteryczny i rozpuszczają się zarówno w kwasach, jak i w nadmiarze ługu:



Kwas  $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$  nie występuje w stanie wolnym i wytrąca się z zakwaszonych roztworów w postaci białego żelu  $x\text{SnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ .

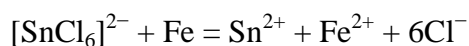


b) Próbkę pierwotną zadajemy  $\text{HgCl}_2$ . Wytrąca się biały osad kalomelu  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , który następnie szarzeje i przechodzi w czarny osad rtęci metalicznej:



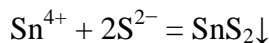
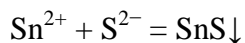
Reakcji tej nie dają jony  $\text{Sn}^{4+}$ .

c) Żelazo metaliczne redukuje w zakwaszonym roztworze jon  $\text{Sn}^{4+}$  do jonu  $\text{Sn}^{2+}$ :

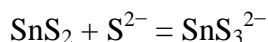


Metale bardziej aktywne, takie jak cynk czy glin, przeprowadzają redukcję jonów  $\text{Sn}^{4+}$  do metalicznej cyny.

d) Do próbki pierwotnej dodajemy  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ; strącają się osady siarczków:



Siarczek cyny(IV)  $\text{SnS}_2$  rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika:



W tabeli 7.4 zestawiono reakcje kationów grupy IIB.

Tabela 7.4. Reakcje kationów grupy IIB

Odczynnik	As <sup>3+</sup>	As <sup>5+</sup>	Sb <sup>3+</sup>
H <sub>2</sub> S (+HCl)	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> żółty rozp. w (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> i (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> żółty rozp. w (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> i (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> pomarańczowy rozp. w (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> nierozp. w (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
AgNO <sub>3</sub>	Ag <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> żółty rozp. w NH <sub>3(aq)</sub>	Ag <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> czekoladowo-brunatny rozp. w NH <sub>3(aq)</sub>	–
NaOH, KOH lub NH <sub>3(aq)</sub>	–	–	Sb <sub>2</sub> O <sub>3(aq)</sub> biały rozp. w nadmiarze ługów
H <sub>2</sub> O	–	–	SbOCl biały
mieszanina magnezowa NH <sub>4</sub> Cl, NH <sub>3(aq)</sub> , MgCl <sub>2</sub>	–	MgNH <sub>4</sub> AsO <sub>4</sub> biały krystaliczny	–

Odczynnik	Sb <sup>5+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Sn <sup>4+</sup>
H <sub>2</sub> S (+HCl)	Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub> pomarańczowy rozp. w (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> nierozp. w (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	SnS brunatny rozp. w (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> nierozp. w (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	SnS <sub>2</sub> żółty rozp. w (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> nierozp. w (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
AgNO <sub>3</sub>	AgSbO <sub>3</sub> biały rozp. w NH <sub>3(aq)</sub>	–	–
NaOH, KOH lub NH <sub>3(aq)</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>5(aq)</sub> biały rozp. w nadmiarze ługów	Sn(OH) <sub>2</sub> biały rozp. w nadmiarze ługów	Sn(OH) <sub>4</sub> rozp. w nadmiarze ługów
H <sub>2</sub> O	SbO <sub>2</sub> Cl biały	–	–
mieszanina magnezowa NH <sub>4</sub> Cl, NH <sub>3(aq)</sub> , MgCl <sub>2</sub>	–	–	–
HgCl <sub>2</sub>	–	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + Hg czarny	–

### 7.2.4. III grupa analityczna

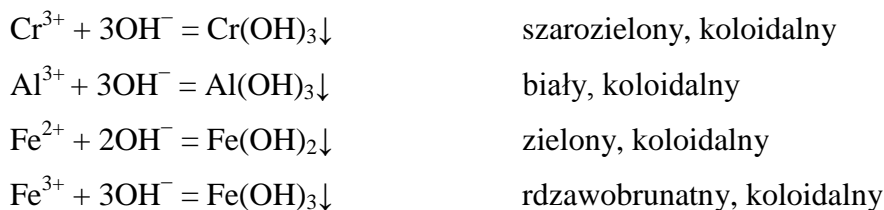
Kationy III grupy dzielą się na dwie podgrupy: IIIA i IIIB.

#### 7.2.4.1. Grupa IIIA

Odczynnikiem grupowym jest NH<sub>3(aq)</sub> w obecności NH<sub>4</sub>Cl (bufor amonowy). Jeżeli stwierdzimy brak kationów poprzednich grup, wówczas nową porcję badanego roztworu zadajemy roztworem NH<sub>4</sub>Cl o stężeniu 2 mol/dm<sup>3</sup> w ilości 3-4-krotnie większej niż wynosi jej objętość, a następnie kilkoma kroplami NH<sub>3(aq)</sub> o stężeniu 2 mol/dm<sup>3</sup>. Stężenie jonów

$\text{OH}^-$  nie powinno być zbyt duże i dlatego stosujemy dodatek  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Wytwarza się wtedy słabo alkaliczna mieszanina buforowa. Konieczne jest przestrzeganie kolejności dodawanych roztworów w celu uniknięcia wytrącenia wodorotlenków podgrupy IIIB.

Jeżeli dodanie wspomnianych odczynników spowoduje wytrącenie osadu, wówczas mogą być obecne kationy:  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  lub  $\text{Fe}^{2+}$ :



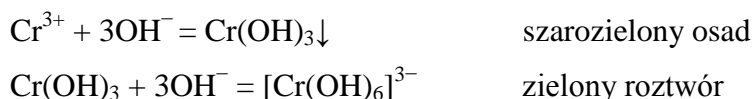
Jeżeli stężenie jonów Fe jest zbyt małe, wówczas mogą się one wytrącić w grupie IIIB.

### 1. Jony $\text{Cr}^{3+}$

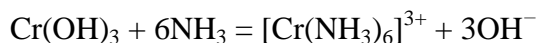
Jony  $\text{Cr}^{3+}$  są w roztworach wodnych zielone lub fioletowe. Gdy pod wpływem odczynnika grupowego wytrąca się szarozielony osad, wówczas obecne są jony  $\text{Cr}^{3+}$ .

#### *Reakcje charakterystyczne*

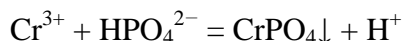
a) Do próbki pierwotnej dodajemy kroplami  $\text{NaOH}$ . Początkowo wytrąca się szarozielony galaretowaty osad  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , który rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika, tworząc jon heksahydroksochromianu(III):



b)  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$  strąca osad  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , który rozpuszcza się w nadmiarze amoniaku z utworzeniem aminokompleksu o barwie fioletowej:



c) Wodoroortofosforan(V) sodu  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  wytrąca z roztworów zawierających jony  $\text{Cr}^{3+}$  zielonkawy osad ortofosforanu(V) chromu(III):



### 2. Jony $\text{Al}^{3+}$

Jeżeli odczynniki grupowe strącają białawy, koloidalny osad, to w roztworze obecne są jony  $\text{Al}^{3+}$ . Osad ten łatwo jest przeoczyć, bowiem przypomina grudki żelatyny spęczniałej w



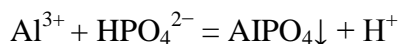
wodzie. Najlepiej probówkę po reakcji odstawić na chwilę aż do opadnięcia osadu, i obserwować ją na ciemnym tle.

#### *Reakcje charakterystyczne*

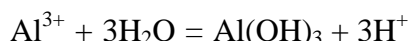
a) W próbce zadanej kilkoma kroplami NaOH strąca się osad wodorotlenku glinu, który rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika, z wytworzeniem anionu kompleksowego tetrahydroksoglinianu:



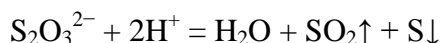
b) Do próbki pierwotnej dodajemy  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Wytrąca się biały, koloidalny osad ortofosforanu(V) glinu:



c) Sole glinu ulegają w roztworach wodnych daleko posuniętej hydrolizie w myśl równania:



Jeżeli do takiego roztworu dodamy czynnika wiążącego jony  $\text{H}^+$ , wówczas zgodnie z prawem działania mas reakcja będzie przebiegać w prawo niemal całkowicie. Takim czynnikiem może być tiosiarczan sodu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , który reagując z jonami  $\text{H}^+$  ulega rozkładowi:

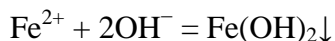


Wobec tego próbka zadana roztworem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  lekko ogrzana mętnieje wskutek wydzielania się koloidalnej siarki, a gazowy  $\text{SO}_2$  poznajemy po charakterystycznym zapachu.

### **3. Jony $\text{Fe}^{2+}$**

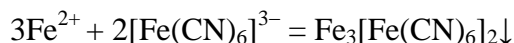
#### *Reakcje charakterystyczne*

a) Próbka pierwotna zadana NaOH daje jasnozielony osad wodorotlenku żelaza(II), brunatniejący na powietrzu wskutek utleniania się do  $\text{Fe(OH)}_3$ :



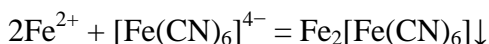
Osad ten nie rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika (odróżnienie od  $\text{Cr}^{3+}$ ).

b) Próbkę pierwotną zadajemy heksacyjanożelazianem(III) potasu  $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ . Wytrąca się niebieski osad:

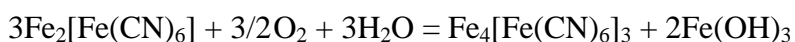


Osad ten jest nierozpuszczalny w kwasach; pod wpływem zasad rozkłada się, tworząc wodorotlenki żelaza.

c) Heksacyjanożelazian(II) potasu  $K_4[Fe(CN)_6]$  strąca z obojętnych lub zakwaszonych roztworów biały osad heksacyjanożelazianu(II) żelaza(II):



Na powietrzu osad zabarwia się na niebiesko na skutek utlenienia jonu żelaza  $Fe^{2+}$  do żelaza  $Fe^{3+}$  i przechodzenia osadu w heksacyjanożelazian(II) żelaza(III)  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$  (tzw. błękit pruski):



**Uwaga:** Sole żelaza(II) zawierają zawsze nieco jonów żelaza(III) wskutek utleniania tlenem z powietrza. Ponieważ reakcje na jony  $Fe^{3+}$  są bardzo czułe, przeto zawsze obok jonów  $Fe^{2+}$  wykryjemy jony  $Fe^{3+}$ .

#### 4. Jony $Fe^{3+}$

Sole  $Fe^{3+}$  posiadają w roztworach wodnych barwę żółtą. Jeżeli w reakcji z odczynnikiem grupowym powstał rdzawobrunatny osad, to obecne są jony  $Fe^{3+}$ .

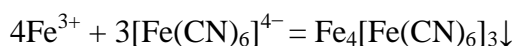
##### *Reakcje charakterystyczne*

a) Do próbki pierwotnej słabo zakwaszonej kwasem solnym o stężeniu  $2 \text{ mol/dm}^3$ , dodajemy tiocyjanianu potasu lub amonu ( $KSCN$ ,  $NH_4SCN$ ). Roztwór barwi się na kolor krwistoczerwony:



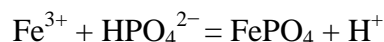
Nadmiar jonów  $SCN^-$  powoduje pogłębienie barwy spowodowane stopniowym powstawaniem kompleksów aż do  $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ .

b) Heksacyjanożelazian(II) potasu  $K_4[Fe(CN)_6]$  daje niebieski osad tzw. błękitu pruskiego:



c) Heksacyjanożelazian(III) potasu  $K_3[Fe(CN)_6]$  daje brunatne zabarwienie roztworu, co stanowi podstawę rozróżnienia jonów  $Fe^{2+}$  od  $Fe^{3+}$ .

d) Wodorooortofosforan(V) sodu wytrąca z roztworów zawierających jony  $\text{Fe}^{3+}$  żółtobiały osad ortofosforanu(V) żelaza(III):



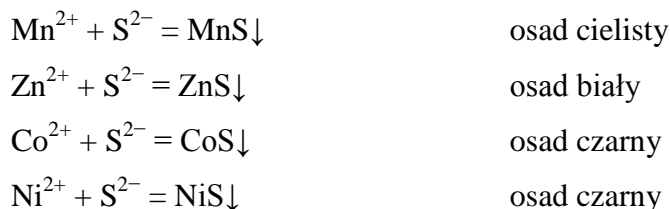
W tabeli 7.5 zestawiono reakcje kationów grupy IIIA.

Tabela 7.5. Reakcje kationów grupy IIIA

Odczynnik	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$
$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ szaro-zielony rozp. w stęż. amoniaku	$\text{Al}(\text{OH})_3$ biały	$\text{Fe}(\text{OH})_2$ zielony koloidalny	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ brunatny koloidalny
NaOH	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ rozp. w nadmiarze NaOH	$\text{Al}(\text{OH})_3$ rozp. w nadmiarze NaOH	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	–	–	$\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ niebieski	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ciemnoniebieski
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	–	–	$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ciemnoniebieski	$\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ brak osadu, brunatny kolor
$\text{SCN}^-$	–	–	–	$\text{Fe}(\text{SCN})_3$ brak osadu, krwisto-czerwony kolor
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\text{CrPO}_4$ zielony	$\text{AlPO}_4$ biały, koloidalny	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ biały	$\text{FePO}_4$ żółtobiały

#### 7.2.4.2. Grupa analityczna IIIB

Jeżeli pod wpływem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i  $\text{NH}_3(\text{aq})$  nie powstaje osad, wtedy do tej samej próbki dodajemy siarczku amonu  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . W wypadku obecności kationów podgrupy IIIB wytrącają się następujące osady:

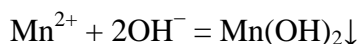


#### 1. Jony $\text{Mn}^{2+}$

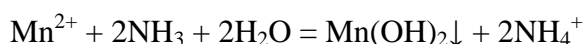
Gdy pod wpływem odczynników grupowych powstaje cielisty osad, obecne są jony  $\text{Mn}^{2+}$ .

### *Reakcje charakterystyczne*

a) Próbka pierwotna zadana NaOH daje biały osad wodorotlenku manganu(II), brunatniejący na powietrzu wskutek utleniania Mn(II) → Mn(IV):

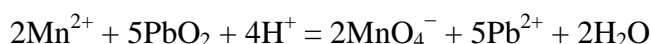


b) Amoniak  $\text{NH}_3(\text{aq})$  wytrąca biały osad wodorotlenku manganu(II):

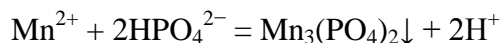


c) Silne środki utleniające powodują utlenienie Mn(II) → Mn(VII), w wyniku czego powstają jony manganianowe(VII) o barwie fioletowej.

Reakcję przeprowadzamy następująco: próbkę pierwotną (1-2 krople) zadajemy 3-4-krotnie większą objętością stężonego  $\text{HNO}_3$ , a następnie wsypujemy niewielką ilość  $\text{PbO}_2$ . Całość ogrzewamy w probówce do wrzenia (wylot probówki skierowany ku tylnej ścianie wyciągu), następnie rozcieńczamy wodą destylowaną. Po opadnięciu osadu widoczne jest wyraźne fioletowe zabarwienie roztworu. Przebieg reakcji przedstawia równanie:



d) Próbka pierwotna zadana wodorooortofosforanem(V) sodu  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  daje biały osad ortofosforanu(V) manganu(II):



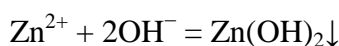
Osad ten rozpuszcza się w kwasach.

## **2. Jony $\text{Zn}^{2+}$**

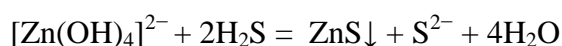
Jeżeli z odczynnikami grupowymi powstaje biały osad, to obecne są jony  $\text{Zn}^{2+}$ .

### *Reakcje charakterystyczne*

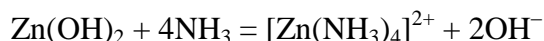
a) Próbka pierwotna zadana kilkoma kroplami NaOH daje osad wodorotlenku cynku, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika z utworzeniem tetrahydroksocynkanu:



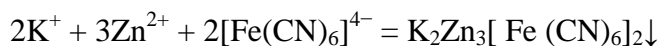
Dodatek roztworu kwasu siarkowodorowego do tej próbki powoduje wytrącenie się osadu siarczku cynku:



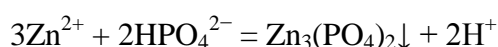
b)  $\text{NH}_3(\text{aq})$  początkowo strąca biały osad wodorotlenku cynku, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika, z wytworzeniem związku kompleksowego:



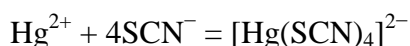
c) Heksacyjanożelazian(II) potasu (użyty w nadmiarze) strąca biały osad heksacyjanożelazianu(II) cynku i potasu:



d) Wodorooortofosforan(V) sodu wytrąca biały osad ortofosforanu(V) cynku, rozpuszczalny w kwasach mineralnych, kwasie octowym i amoniaku:



e) Do próbki pierwotnej dodajemy 1 kroplę roztworu azotanu(V) kobaltu(II). W osobnej próbówce przygotowujemy odczynnik przez zmieszanie roztworów  $\text{HgCl}_2$  i  $\text{NH}_4\text{SCN}$ :



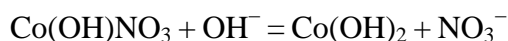
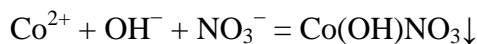
Sporządzony odczynnik wlewamy do próbki pierwotnej z kroplą soli  $\text{Co}^{2+}$ . W wypadku obecności  $\text{Zn}^{2+}$  strąca się niebieski osad soli mieszanej  $(\text{Zn|Co})[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ .

### 3. Jony $\text{Co}^{2+}$

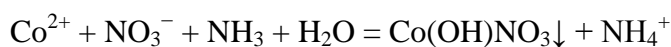
Uwodnione sole kobaltu(II) oraz ich rozcieńczone roztwory mają zabarwienie łososioworóżowe, natomiast bezwodne sole i stężone roztwory są niebieskie.

#### *Reakcje charakterystyczne*

a) Wodorotlenek sodu lub potasu wytrąca niebieski osad soli zasadowych, który po ogrzaniu przechodzi w czerwonoróżowy  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , np. dla  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  w próbce pierwotnej:

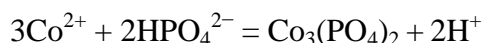


b) Jeżeli do próbki pierwotnej dodajemy roztworu amoniaku, wytrąca się niebieski osad hydroksosoli rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika:



Jon heksaaminakobaltu(II) jest nietrwały i ulega utlenieniu do jonu heksaaminakobaltu(III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , który jest brunatny.

c) Wodorooortofosforan(V) sodu  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  wytrąca z roztworu soli kobaltu(II) różowofioletowy osad ortofosforanu(V) kobaltu(II):



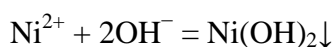
Osad jest rozpuszczalny w amoniaku oraz w kwasie solnym i octowym.

#### 4. Jony $\text{Ni}^{2+}$

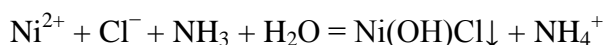
Wodne roztwory soli niklu  $\text{Ni}^{2+}$  posiadają zabarwienie zielone.

##### Reakcje charakterystyczne

a) Próbka pierwotna zadana  $\text{NaOH}$  daje zielony bezpostaciowy osad  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ :



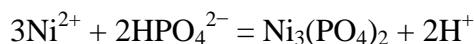
b) Roztwór amoniaku strąca zielonkawy osad hydroksosoli:



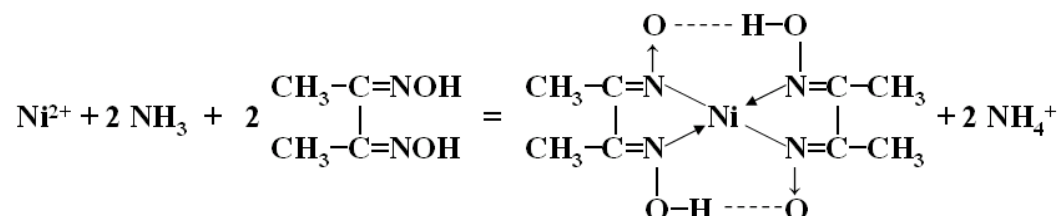
Osad rozpuszcza się w nadmiarze amoniaku z wytworzeniem niebieskozielonego jonu kompleksowego heksaaminaniklu(II):



c) Próbka pierwotna zadana  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  daje jasnozielony osad ortofosforanu(V) niklu(II):



d) Charakterystycznym odczynnikiem na jon  $\text{Ni}^{2+}$  jest dimetylogliksym (odczynnik Czugaiewa), który w środowisku amoniakalnym daje malinoworóżowy krystaliczny osad soli wewnątrzkompleksowej:



Reakcję przeprowadzamy następująco: kilka kropli badanego roztworu zadajemy 2 kroplami 1% alkoholowego roztworu dimetylogliksymu i kilkoma kroplami  $\text{NH}_3(\text{aq})$ .

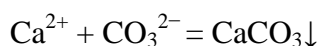
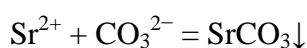
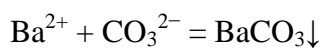
W tabeli 7.6 zestawiono reakcje kationów grupy IIIB.

Tabela 7.6. Reakcje kationów grupy IIIB

Odczynnik	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S w NH <sub>3(aq)</sub> + NH <sub>4</sub> Cl	MnS cielisty	ZnS biały	CoS czarny	NiS czarny
NaOH	Mn(OH) <sub>2</sub> biały brunatniejący	Zn(OH) <sub>2</sub> biały rozp. w nadmiarze NaOH	Co(OH)NO <sub>3</sub> niebieski po ogrzaniu czerwono-różowy	Ni(OH) <sub>2</sub> zielony
NH <sub>3(aq)</sub>	Mn(OH) <sub>2</sub> biały brunatniejący	Zn(OH) <sub>2</sub> biały rozp. w nadmiarze NH <sub>3(aq)</sub>	Co(OH)NO <sub>3</sub> niebieski rozp. w nadmiarze NH <sub>3(aq)</sub>	Ni(OH)Cl zielony rozp. w nadmiarze NH <sub>3(aq)</sub>
K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Mn <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] biały	K <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> biały	Co <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] zielony	Ni <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] jasnozielony
utleniacze, np. Cl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> fioletowy	–	Co(OH) <sub>3</sub> brunatny	Ni(OH) <sub>3</sub> czarny
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> biały	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> biały	Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> różowofioletowy	Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> zielony

### 7.2.5. IV grupa analityczna

Odczynnikiem grupowym jest (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> w obecności NH<sub>4</sub>Cl i NH<sub>3(aq)</sub>. Do próbki pierwotnej dodajemy NH<sub>4</sub>Cl i NH<sub>3(aq)</sub> (takie same objętości, jak dla grupy III) oraz (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Jeżeli pod wpływem wymienionych odczynników wytrąca się biały osad, to mogą być obecne kationy Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> lub Ca<sup>2+</sup>:

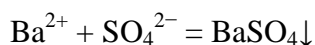


Kationy IV grupy analitycznej posiadają zbliżone właściwości chemiczne i dają podobne reakcje z wieloma jonami.

#### 1. Jony Ba<sup>2+</sup>

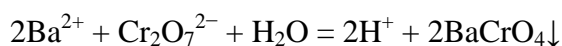
##### *Reakcje charakterystyczne*

a) Do próbki pierwotnej dodajemy nasyconego roztworu CaSO<sub>4</sub>. W obecności jonów Ba<sup>2+</sup> następuje natychmiastowe wytrącenie się białego osadu:



W powyższej reakcji korzystamy z tego, że rozpuszczalność  $\text{BaSO}_4$  jest znacznie mniejsza niż  $\text{CaSO}_4$ . Stężenie jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  w nasyconym roztworze  $\text{CaSO}_4$  jest dostatecznie wysokie, aby przekroczyć iloczyn rozpuszczalności  $\text{BaSO}_4$  i tym samym strącić jego osad.

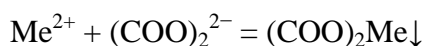
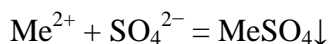
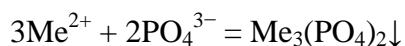
b) Do próbki pierwotnej dodajemy  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (działanie buforujące), a następnie dichromian(VI) potasu  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Strąca się żółty osad chromianu(VI) baru:



W tych warunkach jony  $\text{Sr}^{2+}$  nie dają osadu.

c) Sole  $\text{Ba}^{2+}$  umieszczone na pręciku platynowym barwią płomień palnika gazowego na kolor zielony. Pręcik platynowy jest to drucik z tego metalu wtopiony jednym końcem w szklaną bagietkę. Przed wykonaniem próby należy pręcik oczyścić przez zanurzenie w stężonym  $\text{HCl}$ , a następnie wyżarzenie w utleniającej części płomienia palnika gazowego. Oczyszczanie przeprowadzamy dotąd, aż pręcik nie będzie barwił płomienia. Z kolei zanurzamy drucik platynowy do połowy w próbce pierwotnej i umieszczamy w płomieniu, obserwując barwę. Po wykonaniu próby czyszcimy pręcik przez zanurzenie w kwasie i wyżarzenie.

d) Jony  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ca}^{2+}$  dają podobne białe osady z jonami  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $(\text{COO})_2^{2-}$ :

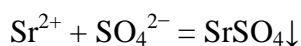


gdzie  $\text{Me}^{2+} = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  lub  $\text{Ba}^{2+}$ . Wobec tego rozróżnienie kationów na podstawie tych osadów jest praktycznie niemożliwe.

## 2. Jony $\text{Sr}^{2+}$

*Reakcje charakterystyczne*

a) Jeżeli po dodaniu nasyconego roztworu  $\text{CaSO}_4$  osad strąca się po chwili lub dopiero po lekkim ogrzaniu i **uwaga**: w niewielkiej ilości, to obecne są jony  $\text{Sr}^{2+}$ :



b) Sole  $\text{Sr}^{2+}$  barwią płomień palnika intensywnie na kolor karminowoczerwony.

c) Inne reakcje - patrz jony  $\text{Ba}^{2+}$ , punkt d.

## 3. Jony $\text{Ca}^{2+}$

*Reakcje charakterystyczne*



Jeśli pod wpływem nasyconego roztworu  $\text{CaSO}_4$  nie powstaje osad, nawet po dłuższej chwili ani po ogrzaniu, to obecne są jony  $\text{Ca}^{2+}$ .

a) Sole  $\text{Ca}^{2+}$  barwią płomień palnika na kolor ceglastoczerwony, lecz intensywność tego zabarwienia jest niewielka.

b) Inne reakcje - patrz jony  $\text{Ba}^{2+}$ , punkt d.

W tabeli 7.7 zestawiono reakcje kationów grupy IV.

Tabela 7.7. Reakcje kationów grupy IV

Odczynnik	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ w $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{BaCO}_3$ biały	$\text{SrCO}_3$ biały	$\text{CaCO}_3$ biały
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{BaSO}_4$ biały	$\text{SrSO}_4$ biały	$\text{CaSO}_4$ biały
$\text{CaSO}_4$ (nasycony)	$\text{BaSO}_4$ wytrąca się natychmiast	$\text{SrSO}_4$ wytrąca się po ogrzaniu	–
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	$\text{BaCrO}_4$ żółty, rozp. w kwasach mineralnych, nierozp. w $\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{SrCrO}_4$ ze stęż. roztworu żółty, rozp. w kwasach mineralnych i w $\text{CH}_3\text{COOH}$	–
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{COONa}$	$\text{BaCrO}_4$ żółty	–	–
zabarwienie płomienia	zielone	karminowoczerwone	ceglastoczerwone

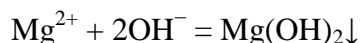
### 7.2.6. V grupa analityczna

Grupa ta nie posiada odczynnika grupowego. Jeżeli działając odczynnikiem grupowym stwierdzimy brak kationów grup I-IV, to obecne mogą być jony V grupy:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  lub  $\text{Na}^+$ .

#### 1. Jony $\text{Mg}^{2+}$

*Reakcje charakterystyczne*

a) Do próbki pierwotnej dodajemy  $\text{NaOH}$ , powstaje biały osad wodorotlenku magnezu rozpuszczalny w kwasach i solach amonowych:



b) Wodorooortofosforan(V) sodu  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  w obecności  $\text{NH}_3(\text{aq})$  i  $\text{NH}_4\text{Cl}$  tworzy z jonami  $\text{Mg}^{2+}$  biały krystaliczny osad ortofosforanu(V) amonu i magnezu:

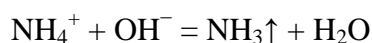


c) Do próbki pierwotnej dodajemy  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , który tworzy z jonami magnezu  $\text{Mg}^{2+}$  bezpostaciowy osad  $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$  rozpuszczalny w kwasach i solach amonowych.

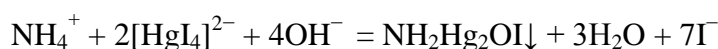
## 2. Jony $\text{NH}_4^+$

### *Reakcje charakterystyczne*

a) Próbkę pierwotną zadajemy  $\text{NaOH}$  i ogrzewamy prawie do wrzenia. Zapach amoniaku świadczy o obecności jonów  $\text{NH}_4^+$ :

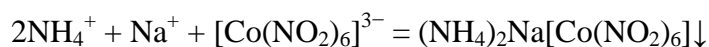


b) Do próbki pierwotnej, zalkalizowanej  $\text{NaOH}$ , dodajemy odczynnik Nesslera (tetrajodortęcian(II) potasu). W obecności jonów  $\text{NH}_4^+$  strąca się brunatny osad. Reakcja ta jest bardzo czuła i specyficzna dla jonów  $\text{NH}_4^+$ :



Potrzebny odczynnik można sporządzić samemu, zadając w osobnej probówce kilka kropli  $\text{HgCl}_2$  roztworem  $\text{KI}$  aż do całkowitego rozpuszczenia wytrącającego się początkowo czerwonego osadu (patrz: wykrywanie jonów  $\text{Hg}^{2+}$ ).

c) Do próbki pierwotnej dodajemy świeżo rozpuszczonego heksanitrokobaltanu(III) sodu  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ . Wytrąca się żółty osad heksanitrokobaltanu(III) diamonu i sodu:

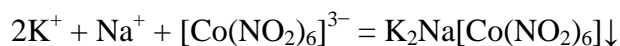


Reakcję tę dają także jony  $\text{K}^+$ .

## 3. Jony $\text{K}^+$

### *Reakcje charakterystyczne*

a) Próbkę pierwotną zadajemy świeżo rozpuszczonym heksanitrokobaltanem(III) sodu  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ . Wytrąca się żółty osad heksanitrokobaltanu(III) dipotasu i sodu (reakcję tę dają także jony  $\text{NH}_4^+$ , które jednak łatwo odróżnić za pomocą odczynnika Nesslera):



b) Sole potasu barwią płomień palnika na kolor fioletowy. Zabarwienie nie jest intensywne i może być maskowane przez żółte światło sodowe. W takim przypadku płomień palnika musimy obserwować przez szkiełko kobaltowe, tj. szkiełko o barwie fioletowoniebieskiej, które absorbuje żółte światło sodowe.

#### 4. Jony $\text{Na}^+$

Sole sodu wszystkich najpospolitszych anionów są w wodzie dobrze rozpuszczalne, podobnie zresztą jak sole potasu i amonu. Dlatego istnieje jedynie bardzo mała liczba odczynników specyficznych na jony sodu. Najprostszą próbą na obecność jonów  $\text{Na}^+$  jest barwienie płomienia na kolor żółty. Sole sodu świecą w płomieniu bardzo długo i intensywnie. Krótkotrwały i słaby efekt świadczy jedynie o śladach tych jonów, które przedostają się do roztworów ze ścianek szkła laboratoryjnego. Przy wykrywaniu jonów  $\text{Na}^+$  posługujemy się drogą eliminacji. Jeżeli reakcje charakterystyczne nie wykażą obecności innych jonów, a barwienie płomienia jest bardzo intensywne, wówczas wnioskujemy o obecności w roztworze jonów  $\text{Na}^+$ .

W tabeli 7.8 zestawiono reakcje kationów grupy V.

Tabela 7.8. Reakcje kationów grupy V

Odczynnik	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ w $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{NH}_4\text{MgPO}_4$ biały krystaliczny	–	–	–
$\text{NaOH}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ biały	przy ogrzewaniu ulatnia się $\text{NH}_3$	–	–
odczynnik Nesslera $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$	–	$\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{OI}$ czerwono-brunatny	–	–
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	–	$(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ żółty krystaliczny	$\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ żółty krystaliczny	–
zabarwienie płomienia	–	–	fioletowe	żółte

## 7.3. ANALIZA ANIONÓW

### 7.3.1. Podział anionów na grupy analityczne

Aniony podobnie jak kationy są podzielone na grupy analityczne. Podział ten jest oparty na różnicach w zachowaniu się anionów względem jonów  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Ba}^{2+}$ . Używamy roztworów  $\text{AgNO}_3$  i  $\text{BaCl}_2$ . **Przynależność anionu do którejś z grup stwierdza się zawsze na podstawie reakcji z obydwoma odczynnikami oraz sprawdzenia rozpuszczalności ewentualnych osadów w  $\text{HNO}_3$  o stężeniu  $1 \text{ mol/dm}^3$ .** Wszystkie te reakcje dają podstawę do właściwej klasyfikacji anionów.

Aniony są podzielone na 6 grup analitycznych. Najczęściej spotykane aniony sklasyfikowane są w następujący sposób:

Grupa I  $\text{Cl}^-$  chlorkowy,  $\text{Br}^-$  bromkowy,  $\text{I}^-$  jodkowy

Grupa II  $\text{S}^{2-}$  siarczkowy,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  octanowy

Grupa III  $\text{CO}_3^{2-}$  węglanowy,  $(\text{COO})_2^{2-}$  szczawianowy

Grupa IV  $\text{PO}_4^{3-}$  ortofosforanowy(V),  $\text{CrO}_4^{2-}$  chromianowy(VI),  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  dichromianowy(VI)

Grupa V  $\text{NO}_3^-$  azotanowy(V),  $\text{MnO}_4^-$  manganianowy(VII)

Grupa VI  $\text{SO}_4^{2-}$  siarczanowy(VI)

W tabeli 7.9 zestawiono reakcje wybranych anionów z odczynnikami grupowymi.

Tabela 7.9. Reakcje wybranych anionów z odczynnikami grupowymi

Grupy anionów	Reakcje z odczynnikami grupowymi	
	$\text{AgNO}_3$	$\text{BaCl}_2$
I ( $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ )	Osady, nierozp. w $\text{HNO}_3$	–
II ( $\text{S}^{2-}$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )	Osady <sup>1</sup> , rozp. w $\text{HNO}_3$ na gorąco	–
III ( $\text{CO}_3^{2-}$ , $(\text{COO})_2^{2-}$ )	Osady białe <sup>2</sup> , rozp. w $\text{HNO}_3$	Osady białe, rozp. w $\text{HNO}_3$
IV ( $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )	Osady barwne, rozp. w $\text{HNO}_3$	Osady, rozp. w $\text{HNO}_3$
V ( $\text{NO}_3^-$ , $\text{MnO}_4^-$ )	–	–
VI ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	–	Osady, nierozp. w $\text{HNO}_3$

**Uwaga:** <sup>1</sup> Osad  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  strąca się zwykle po chwili.

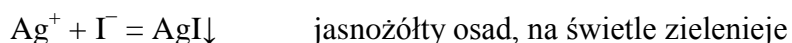
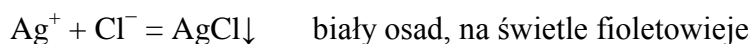
<sup>2</sup> Białe osady  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  żółknie/brązowieje wskutek rozkładu  $\text{Ag}_2\text{CO}_3 = \text{Ag}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Jeżeli w analizowanej próbce wykryto kation grupy V, wówczas wykrywanie anionów przeprowadzamy bezpośrednio z próbki pierwotnej.

Jeśli w analizowanej próbce wykryto kationy z grup I-IV, to z uwagi na to, że przeszkadzają one w analizie anionów wchodząc w reakcje ze stosowanymi tu odczynnikami, należy podjąć czynności, które mają za zadanie wymianę tych kationów na jony sodu, nie przeszkadzające w analizie anionów. Przygotowuje się tzw. wyciąg sodowy. W tym celu próbkę zadajemy węglanem sodu, a wytrącony osad odpowiednich węglanów odsączamy i odrzucamy. Do analizy anionów używamy przesączu. Analizę przesączu zaczynamy od próby na jon  $\text{NO}_3^-$  (patrz niżej: V grupa anionów). W tym celu część przesączu zakwaszamy kwasem octowym do odczynu słabo kwaśnego (sprawdzamy papierkiem wskaźnikowym) i wykonujemy reakcję obrączkową. Jeśli wynik próby jest negatywny, wówczas resztę przesączu zakwaszamy kwasem azotowym(V) do odczynu słabo kwaśnego w celu pozbycia się nadmiaru  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , zagotowujemy i ponownie sprawdzamy odczyn (powinien być słabo kwaśny). Następnie wykonujemy analizę systematyczną anionów.

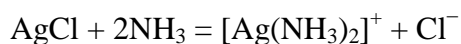
### 7.3.2. I grupa analityczna

$\text{AgNO}_3$  strąca osad nierozpuszczalny w  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$  nie strąca osadu.



#### 1. Jony $\text{Cl}^-$

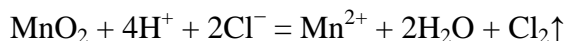
a) Biały osad wytrącony pod działaniem  $\text{AgNO}_3$  jest nierozpuszczalny w  $\text{HNO}_3$ . Osad rozpuszcza się natomiast w  $\text{NH}_3(\text{aq})$ :



b) Octan ołowiu(II)  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  dodany do próbki pierwotnej strąca biały osad:



c) Do próbki pierwotnej dodajemy szczyptę  $\text{MnO}_2$  oraz stężony  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i lekko ogrzewamy; wydziela się gazowy  $\text{Cl}_2$ , który poznajemy po charakterystycznym zapachu:

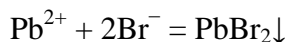


## 2. Jony Br<sup>-</sup>

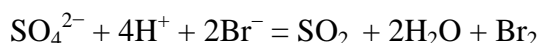
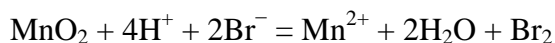
a) Osad wytrącony pod wpływem AgNO<sub>3</sub> rozpuszcza się dość trudno w NH<sub>3(aq)</sub>. Do reakcji bierzemy część osadu; możemy też użyć stężonego NH<sub>3(aq)</sub>:



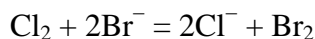
b) Octan ołowiu(II) strąca biały osad bromku ołowiu(II):



c) Środki utleniające wydzielają z roztworów bromków wolny brom. Wydziela się on na przykład pod działaniem MnO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a nawet samego stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wywołując żółtobrunatne zabarwienie roztworu:



Do wydzielenia bromu można również użyć wody chlorowej, czyli wody nasyconej gazowym chlorem. Do próbki zadanej wodą chlorową dodajemy kroplomierzem parę kropli chloroformu, który praktycznie w wodzie się nie rozpuszcza. Po wytrząśnięciu cieczy i rozdzieleniu się faz wydzielony brom zabarwia warstwę chloroformową na brunatno:



## 3. Jony I<sup>-</sup>

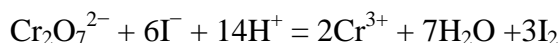
a) Osad wytrącony pod wpływem AgNO<sub>3</sub> nie rozpuszcza się nawet w stężonym NH<sub>3(aq)</sub>.

b) Octan ołowiu(II) strąca z próbki pierwotnej żółty osad jodku ołowiu(II):

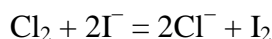


Osad ten można przekrystalizować – patrz: wykrywanie jonów Pb<sup>2+</sup>.

c) Utleniacze wydzielają z roztworów jodków wolny jod. Próbka pierwotna zadana roztworem K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> i rozcieńczonym H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> brunatnieje od wydzielającego się jodu:



Wolny jod wydziela się również po działaniem wody chlorowej. Próbkę pierwotną zadajemy wodą chlorową i kilkoma kroplami chloroformu. Wydzielony jod przechodzi do warstwy chloroformowej, barwiąc ją na fioletowo:

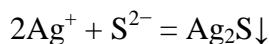


Można też użyć wszystkich tych utleniaczy, które stosowaliśmy do wykrywania jonów Br<sup>-</sup>.

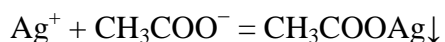
Roztwory, w których wydziela się wolny jod, barwią się intensywnie na niebiesko po dodaniu roztworu skrobi.

### 7.3.3. II grupa analityczna

AgNO<sub>3</sub> strąca osad biały lub czarny rozpuszczalny w HNO<sub>3</sub>, BaCl<sub>2</sub> nie strąca osadu:



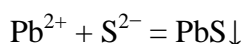
czarny osad



biały osad, który strąca się po chwili tylko z roztworów bardziej stężonych.

#### 1. Jony S<sup>2-</sup>

a) Octan ołowiu(II) strąca czarny osad siarczku ołowiu(II):

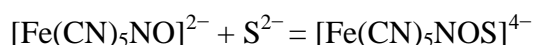


b) Roztwory siarczków zadane kwasami (HCl) wydzielają nieprzyjemny zapach siarkowodoru:



Papierek ołowiowy (bibuła zwilżona solą ołowiu(II)) zbliżony do wylotu próbówki czernieje wskutek tworzenia się siarczku ołowiu(II).

c) Pentacyjanonitrozylżelazian(III) sodu daje w przypadku obecności jonów S<sup>2-</sup> zabarwienie fioletowe:

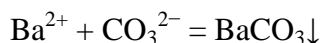
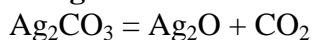
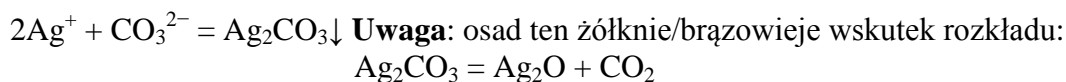


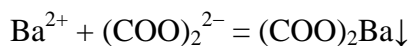
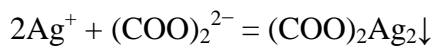
#### 2. Jony CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>

Do próbki pierwotnej dodajemy roztworu FeCl<sub>3</sub>. Tworzy się ciemnoczerwony, rozpuszczalny kompleks  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ , z którego po ogrzaniu wydziela się brunatny osad dihydroksooctanu żelaza(III) Fe(OH)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>COO.

### 7.3.4. III grupa analityczna

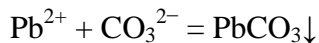
AgNO<sub>3</sub> strąca biały osad rozpuszczalny w HNO<sub>3</sub>. BaCl<sub>2</sub> strąca biały osad rozpuszczalny w HNO<sub>3</sub>:



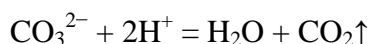


### 1. Jony $\text{CO}_3^{2-}$

a) Octan ołowiu(II) strąca biały osad węglanu ołowiu(II) rozpuszczalny w  $\text{HNO}_3$ :

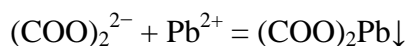


b) Węglany pod działaniem kwasów ulegają rozkładowi z wydzieleniem  $\text{CO}_2$ . Aby zaobserwować burzenie się roztworu do próbki pierwotnej dodajemy kroplę stężonego kwasu:

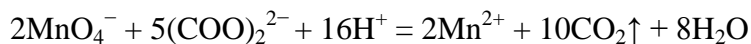


### 2. Jony $(\text{COO})_2^{2-}$

a) Octan ołowiu(II) strąca biały osad szczawianu ołowiu(II) rozpuszczalny w kwasach:

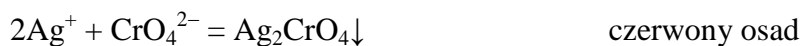
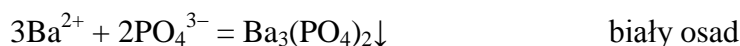


b) Rozróżnienie jonu szczawianowego od węglanowego można przeprowadzić wykorzystując właściwości redukujące szczawianu. Do próbki pierwotnej, zakwaszonej  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dodajemy kilka kropli manganianu(VII) potasu i lekko ogrzewamy. Roztwór odbarwia się zgodnie z równaniem:



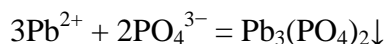
### 7.3.5. IV grupa analityczna

$\text{AgNO}_3$  strąca barwne osady rozpuszczalne w  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$  strąca osady rozpuszczalne w  $\text{HNO}_3$ :



### 1. Jony $\text{PO}_4^{3-}$

a) Octan ołowiu(II) strąca biały osad ortofosforanu(V) ołowiu(II) rozpuszczalny w kwasach:





b) Do próbki pierwotnej dodajemy  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_3(\text{aq})$  i  $\text{MgCl}_2$ . Wytrąca się biały osad ortofosforanu(V) amonu i magnezu:

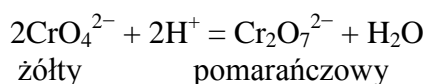


c) Próbkę pierwotną zadajemy kilkoma kroplami stężonego  $\text{HNO}_3$  (aż do rozpuszczenia powstającego początkowo białego osadu), a następnie molibdenianu(VI) amonu  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ . Wytrąca się żółty osad molibdeniano(VI)-ortofosforanu(V) amonu:



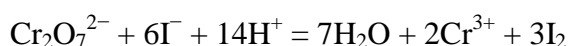
## 2. Jony $\text{CrO}_4^{2-}$ i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Pomiędzy jonami  $\text{CrO}_4^{2-}$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  istnieje w roztworach wodnych równowaga zależna od pH. W środowisku kwaśnym jony  $\text{CrO}_4^{2-}$  przechodzą w jony  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  i barwa roztworu zmienia się z żółtej na pomarańczową, a po zalkalizowaniu, przeciwnie, wg równania:

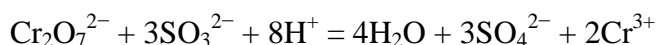


a) Żółte roztwory, zawierające jony  $\text{CrO}_4^{2-}$  pod wpływem mocnych kwasów zmieniają barwę na pomarańczową, właściwą jonom  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Odwrotnie, dodatek zasad do roztworów dichromianów(VI) powoduje zmianę barwy z pomarańczowej na żółtą.

b) Jony  $\text{CrO}_4^{2-}$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  posiadają właściwości utleniające. Próbka pierwotna zadana  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i KI zabarwia się na brunatno wskutek wydzielania się wolnego jodu:



Próbka zadana roztworem  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zmienia barwę z pomarańczowej na zielonkawą w wyniku redukcji  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  do jonu  $\text{Cr}^{3+}$ :



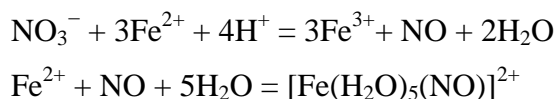
### 7.3.6. V grupa analityczna

$\text{AgNO}_3$  i  $\text{BaCl}_2$  nie strącają osadów.

#### 1. Jony $\text{NO}_3^-$

a) Reakcja obrączkowa:  $\text{FeSO}_4$  w obecności stężonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  powoduje redukcję jonu  $\text{NO}_3^-$  do tlenku  $\text{NO}$ , który z  $\text{Fe}^{2+}$  tworzy jon kompleksowy  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$  o brązowym zabarwieniu. Do próbki pierwotnej dodajemy  $\text{FeSO}_4$ , a następnie wlewamy ostrożnie (po

ściance próbówki) stężony  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , tak by pomiędzy kwasem a próbką była wyraźna granica. Na granicy faz tworzy się brunatna obrączka pochodząca od kompleksu  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$ :

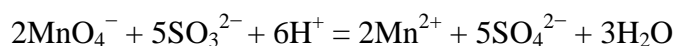


b) Próbkę pierwotną zadajemy  $\text{NaOH}$ , a następnie wrzucamy metaliczny cynk. Jony  $\text{NO}_3^-$  redukują się do amoniaku, który poznajemy po charakterystycznym zapachu:

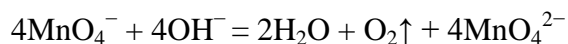


## 2. Jony $\text{MnO}_4^-$

a) Jony manganianowe(VII) posiadają w roztworach wodnych barwę fioletową. Pod wpływem reduktorów następuje odbarwienie wskutek redukcji  $\text{Mn}(\text{VII})$  do  $\text{Mn}(\text{II})$ . Reakcje te przeprowadza się w środowisku kwaśnym ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $1 \text{ mol/dm}^3$ ). Jako środków redukujących można użyć:  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $(\text{COO})_2^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , np.:



b) Jon  $\text{MnO}_4^-$  daje tzw. reakcję kameleonową. Próbka pierwotna zadana stężonym  $\text{NaOH}$  i zagotowana zmienia barwę na zieloną wskutek redukcji do jonu manganianu(VI):



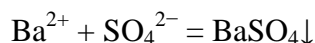
Po zakwaszeniu wraca po chwili pierwotne, fioletowe zabarwienie roztworu.

### 7.3.7. VI grupa analityczna

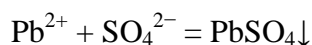
$\text{AgNO}_3$  nie strąca osadu,  $\text{BaCl}_2$  strąca biały osad nierozpuszczalny w  $\text{HNO}_3$ .

#### 1. Jony $\text{SO}_4^{2-}$

Reakcja jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  z  $\text{BaCl}_2$  przebiega wg równania:



a) Octan ołowiu(II) strąca biały osad siarczanu(VI) ołowiu(II) rozpuszczalny w  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ :



b) Podobne osady dają też jony  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ca}^{2+}$ :

