

Analiza jakościowa kationów i anionów

Analiza jakościowa jest działem chemii analitycznej zajmującym się identyfikacją składu chemicznego związków lub mieszanin na podstawie charakterystycznych reakcji chemicznych.

Wynikiem tych reakcji może być:

- wytrącenie lub rozpuszczenie osadu o określonej barwie,
- zmiana barwy mieszaniny,
- wydzielenie gazu.

Kationy i aniony zostały podzielone na grupy analityczne na podstawie reakcji z tzw. odczynnikami grupowymi. Identyfikację jonu w obrębie grupy przeprowadza się przy pomocy reakcji charakterystycznych dla danego jonu. Celem ćwiczeń nie jest przygotowanie do analizy jakościowej substancji w pełnym zakresie. Wybrane kationy i aniony należą do jonów istotnych w procesach fizjologicznych lub toksycznych dla organizmu.

Czynności laboratoryjne w analizie jakościowej

Zapoznanie się z poniższymi wskazówkami pozwoli na prawidłowe, efektywne i bezpieczne wykonywanie oznaczeń.

- Reakcje strącania osadów należy przeprowadzać w probówkach. Do analizy należy użyć ok. 0,5–1 ml (kilka kropli) analizowanego roztworu. Odczynników należy używać oszczędnie, w ilościach niezbędnych do wykonania doświadczeń.
- Aby reakcja zaszła prawidłowo, po połączeniu reagentów roztwór należy dobrze wymieszać (chyba, że w opisie wykonania doświadczenia są inne wskazówki).
- W wyniku zachodzącej reakcji można zaobserwować: zmianę barwy roztworu, powstanie osadu (oceniaamy kolor osadu i jego rodzaj: drobnokrystaliczny, galaretowaty, serowaty, itp.) lub wydzielenie gazu (oceniaamy zapach lub obserwujemy pęcherzyki gazu).
- Oceny wizualnej dokonujemy patrząc na probówkę z boku (nigdy od strony wylotu probówki!), zapach oceniamy nagarniając dłonią powietrze znad probówki.

- Niektóre osady wytrącają się trudno lub powoli. W celu ułatwienia lub przyspieszenia reakcji należy pocierać wewnętrzną ściankę probówki pod powierzchnią roztworu przy użyciu szklanej bagietki. Starte drobinki szkła stanowią zalążki krystalizacji.
- Rozpuszczanie osadu najlepiej przeprowadzać na niedużej porcji. W tym celu niewielką ilość powstałego osadu należy przenieść (przebrać) do nowej probówki.
- Ogrzewanie cieczy w probówkach przeprowadzać w łaźni wodnej – probówkę z badanym roztworem umieszczamy w zlewce z wrzącą wodą ustawionej na płytce nad płomieniem palnika.
- Niektóre sole barwią płomień na charakterystyczny kolor. Kationy pierwiastków należących do 1 i 2 grupy układu okresowego mają stosunkowo niskie potencjały wzbudzenia. Energia dostarczona przez płomień jest więc wystarczająca, aby elektrony z ostatniej powłoki przeszły na wyższy poziom energetyczny. Wracając na poziom podstawowy emitują promieniowanie o określonej długości fali w zakresie światła widzialnego. Rozpuszczalne sole niżej wymienionych kationów barwią płomień na następujące kolory:
 Ba^{2+} – żółtozielony; Ca^{2+} – ceglastoczerwony; Sr^{2+} – karminowy;
 K^{+} – fioletowy; Na^{+} – żółtopomarańczowy.

Wykonanie:

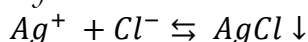
Aby stwierdzić obecność danego jonu należy wykonać próbę płomieniową: szklaną bagietkę z drucikiem platynowym zakończonym małą pętelką należy zanurzyć w kwasie solnym, a następnie wyżarzyć, tzn. trzymać w płomieniu palnika, aż płomień nie będzie się barwił. Wyżarzony drucik zanurzyć w roztworze badanej soli, a następnie umieścić ponownie w płomieniu i uważnie obserwować kolor. Po wykonaniu próby należy wyczyścić drucik przez zanurzenie w kwasie solnym i wyżarzanie w płomieniu.

KATIONY

1. Jony srebra Ag^{+}

Srebro w swoich związkach jest zasadniczo jednowartościowe. Większość soli srebra trudno rozpuszcza się w wodzie. Do związków dobrze rozpuszczalnych w wodzie należy azotan(V) srebra (znany w medycynie jako lapis).

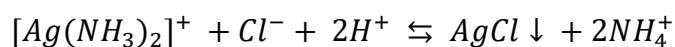
Jony Cl^{-} wytrącają z obojętnych lub umiarkowanie kwasowych roztworów zawierających jony Ag^{+} *biały, serowaty* osad chlorku srebra(I):



Osad ten pod wpływem światła *fioletowieje* wskutek rozkładu fotochemicznego na metaliczne srebro i chlor. Osad $AgCl$ jest trudno rozpuszczalny w wodzie i w rozcieńczonych kwasach. Łatwo rozpuszcza się w amoniaku tworząc jony diaminasrebra(I) $[Ag(NH_3)_2]^+$:



Z roztworu po dodaniu kwasu azotowego(V) ponownie wydziela się osad $AgCl$:



Jest to reakcja specyficzna na jony Ag^+ . Do probówki należy dodać tyle kwasu azotowego(V), aby pH roztworu wynosiło ok. 5, pH roztworu kontroluje się za pomocą papierka wskaźnikowego.

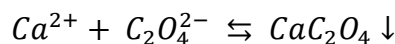
Wykonanie: Do około 1 ml badanego roztworu dodać kilka kropli 2M roztworu HCl, wytrąci się biały, serowaty osad chlorku srebra. Do niewielkiej ilości osadu dodać nadmiar 2M roztworu amoniaku. Osad rozpuszcza się i ponownie wytrąca po dodaniu kilkunastu kropli 2M roztworu kwasu azotowego(V).

Obserwacje:

2. Jony wapnia Ca^{2+}

Do najbardziej znanych i rozpowszechnionych w przyrodzie związków wapnia należą węglan i siarczan(VI) wapnia. Uwodniony siarczan(VI) wapnia ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) znany jest pod nazwą „gips”. Gips palony (półhydrat ($2CaSO_4 \cdot H_2O$)) używany jest w chirurgii. Jony wapnia i jego związki odgrywają szczególnie istotną rolę w procesach metabolicznych zachodzących w kościach. Mają również wpływ na aktywność niektórych enzymów, biorą udział w procesach skurczu włókien mięśniowych, krzepnięciu krwi, itp.

Szczawian amonu $(NH_4)_2C_2O_4$ wytrąca z roztworów zawierających jony Ca^{2+} biały osad szczawianu wapnia, rozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie solnym i azotowym(V), a nie rozpuszczalny w kwasie octowym:

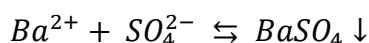


Zabarwienie płomienia – lotne sole wapnia barwią płomień na kolor *ceglastoczerwony*.

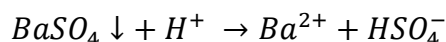
Obserwacje:**3. Jony baru Ba^{2+}**

Bar w swoich związkach jest dwuwartościowy. Rozpuszczalne sole baru są silnie trujące. nierozpuszczalny siarczan baru jest stosowany w medycynie rentgenoskopii jako środek kontrastowy.

Kwas siarkowy(VI) H_2SO_4 i rozpuszczalne siarczany(VI) wytrącają z roztworów zawierających Ba^{2+} *biały, drobnokrystaliczny osad siarczanu (VI) baru:*



$BaSO_4$ jest najtrudniej rozpuszczalnym osadem ze wszystkich siarczanów(VI) berylówców. Nie rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie solnym i azotowym(V), słabo rozpuszcza się w stężonych kwasach wskutek powstawania jonu HSO_4^- :

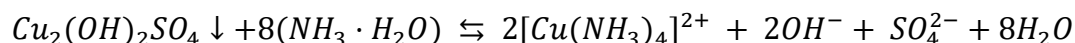
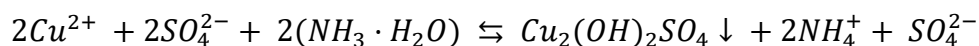


Zabarwienie płomienia – lotne sole baru barwią płomień na żółtozielono.

4. Jony miedzi Cu^{2+}

Jony miedzi występują w organizmie w śladowych ilościach, ale są niezbędne do działania niektórych enzymów.

Amoniak $NH_3 \cdot H_2O$ wytrąca początkowo jasnoniebieski osad hydroksosoli, który rozpuszcza się w nadmiarze amoniaku z utworzeniem zabarwionych na kolor intensywnie szafirowy jonów kompleksowych tetraaminamiedzi(II):



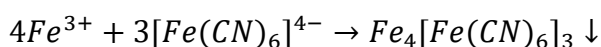
Reakcja pozwala wykryć nawet śladowe ilości miedzi.

Barwa płomienia – lotne sole miedzi barwią płomień na zielono.

5. Jony żelaza(II) Fe^{2+} i żelaza(III) Fe^{3+}

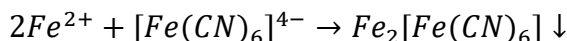
W przyrodzie najbardziej rozpowszechnione są sole żelaza(II) i żelaza(III). W roztworach wodnych trwale są związki żelaza(III). Związki żelaza(II) na powietrzu utleniają się powoli do związków żelaza(III). Jony żelaza są niezbędne dla życia jako składniki hemoglobiny, hemin komórkowych i cytochromów. Jony żelaza(II) i żelaza(III) stosunkowo łatwo tworzą związki kompleksowe.

Heksacyjanożelazian(II) potasu $K_4[Fe(CN)_6]$ wytrąca z roztworów zawierających jony Fe^{3+} ciemnoniebieski osad heksacyjanożelazianu(II) żelaza(III), tzw. błękit pruski:



W przypadku małego stężenia jonów Fe^{3+} powstaje niebieskie zabarwienie roztworu.

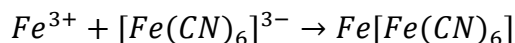
Heksacyjanożelazian(II) potasu $K_4[Fe(CN)_6]$ wytrąca z roztworów zawierających jony Fe^{2+} w atmosferze beztlenowej biały osad heksacyjanożelazianu(II) żelaza(II):



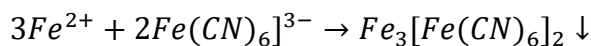
W warunkach laboratoryjnych, gdy Fe(II) jest zawsze częściowo utlenione do Fe(III), wytrąca się osad heksacyjanożelazianu(II) żelaza(III), tzw. błękit pruski.

Obserwacje:

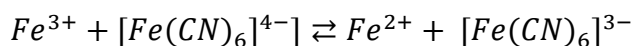
Heksacyjanożelazian(III) potasu $K_3[Fe(CN)_6]$ nie wytrąca z roztworów zawierających jony Fe^{3+} osadu, lecz powoduje zabarwienie roztworu na kolor ciemnobrunatny, gdyż powstaje rozpuszczalna sól:



Heksacyjanożelazian(III) potasu $K_3[Fe(CN)_6]$ wytrąca z roztworów zawierających jony Fe^{2+} w środowisku kwaśnym ciemnobłękitny osad heksacyjanożelazianu(III) żelaza(II), zwany błękitem Turnbulla:



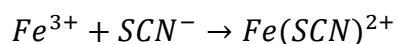
W roztworze występuje równowaga redox pomiędzy wolnymi i skompleksowanymi jonami żelaza:



która ustala się po ok. 2–3 min i jest przesunięta w prawo.

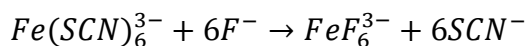
Obserwacje:

Tiocyjanian (rodanek) potasu lub amonu $KSCN, NH_4SCN$ powoduje zabarwienie roztworów zawierających jony Fe^{3+} na kolor *krwistoczerwony* (smocza krew), wskutek przyłączania do jonów Fe^{3+} różnej liczby ligandów tiocyjanianowych, w wyniku czego mogą powstawać kompleksy od $FeSCN^{2+}$ do $Fe(SCN)_6^{3-}$:



Reakcja jest bardzo czuła i pozwala na wykrycie jonów Fe^{3+} w roztworach o stężeniu od 0,6 ppm (1 ppm = 10^{-4} %).

W reakcji tej przeszkadzają kwasy organiczne, fosforany(V), chlorek rtęci(II) oraz jony F^- . Fluorki tworzą trwałe, bezbarwne jony kompleksowe heksafluorożelaza(III):



Reakcja ta jest wykorzystywana do maskowania jonu Fe^{3+} , gdy jego obecność przeszkadza w wykrywaniu innych jonów.

Obserwacje:

6. Jony sodu Na^+

Sód należy do pierwiastków biologicznie ważnych, a jony sodu występują przede wszystkim w płynach komórkowych. Prawie wszystkie sole sodu dobrze rozpuszczają się w wodzie i wprowadzone na druciku platynowym do płomienia palnika barwią go na kolor żółty. Próba ta jest bardzo czuła i jest wykorzystywana do ilościowego oznaczania sodu metodą spektrofotometrii płomieniowej.

Barwienie płomienia - lotne sole sodu barwią płomień na kolor intensywnie żółty.

Obserwacje:

7. Jony potasu K^+

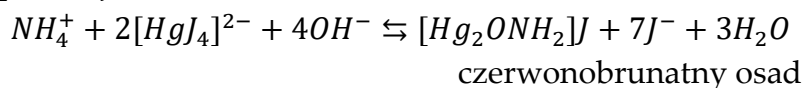
Jony potasu występują w organizmach żywych przede wszystkim wewnątrz komórek w odróżnieniu od jonów sodu, które występują głównie w płynach ustrojowych. Takie rozmieszczenie obu jonów pozwala na zachowanie równowagi osmotycznej. Większość soli potasu dobrze rozpuszcza się w wodzie.

Barwienie płomienia - lotne sole potasu zabarwiają płomień na fioletowo. W obecności sodu barwę można obserwować przez niebieskie szkło kobaltowe (pochłaniające żółtą barwę płomienia pochodzącą od sodu).

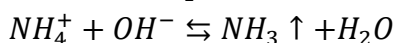
Obserwacje:

8. Jony amonu NH_4^+

Obecność jonów amonu można wykryć za pomocą reakcji z tertajodortęcianem(II) potasu (odczynnikiem Nesslera). Osad jodku μ -amido- μ -oksodirtęci(II) wytrąca się z roztworów obojętnych lub zasadowych. Reakcja jest bardzo czuła (przy małych ilościach NH_4^+ powstaje żółte zabarwienie roztworu).



Obecność amoniaku wykrywa się po zapachu lub po zabarwieniu zwilżonego papierka lakmusowego na niebiesko, lub po czernieniu bibuły nasyczonej $Hg_2(NO_3)_2$

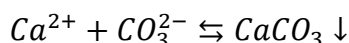


Obserwacje:

II ANIONY

9. Jony węglanowe CO_3^{2-}

Azotan(V) lub chlorek wapnia wytrącają z roztworów zawierających jony węglanowe biały osad węglanu wapnia rozpuszczalny w kwasach mineralnych.

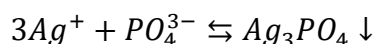


Obserwacje:

10. Jony ortofosforanowe PO_4^{3-}

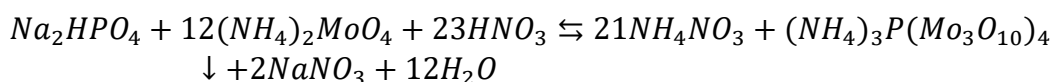
Ortofosforan(V) wapnia jest głównym składnikiem kości. Estry kwasu fosforowego odgrywają istotną rolę w wielu procesach przemiany materii. Sole kwasu ortofosforowego(V): wodoroortofosforany(V) i diwodoroortofosforany(V) wchodziły w skład układów buforowych krwi.

Azotan(V) srebra wytrąca jasnożółty osad ortofosforanu(V) srebra z roztworów zawierających ortofosforany(V):



Osad Ag_3PO_4 rozpuszcza się w rozcieńczonym HNO_3 , NH_3_{aq} i w CH_3COOH .

Molibdenian amonu $(NH_4)_2MoO_4$, zakwaszony 2M roztworem kwasu azotowego(V), strąca na gorąco z roztworów ortofosforanów(V) żółty, krystaliczny osad fosformolibdenianu amonu:

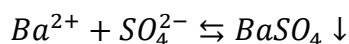


Osad tetrakis(trimolibdeniano(VI)) fosforanu(V) triamonu wytrąca się z roztworów zawierających jony PO_4^{3-} w środowisku stężonego HNO_3 już na zimno.

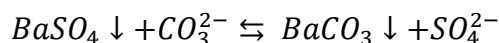
Obserwacje:

11. Jony siarczanowe(VI) SO_4^{2-}

Azotan(V) lub chlorek baru wytrącają z roztworów zawierających siarczany(VI) biały osad siarczanu(VI) baru, który nie rozpuszcza się w kwasach i zasadach:



Osad $BaSO_4$ nie rozpuszcza się w rozcieńczonym HNO_3 i HCl . W celu zidentyfikowania $BaSO_4$ przeprowadza się go w węglan (gotowanie ze stężonym roztworem Na_2CO_3). Osad $BaCO_3$ rozpuszcza się w kwasach z wydzielaniem CO_2 .

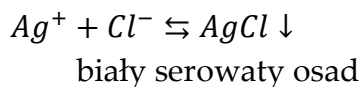


Obserwacje:

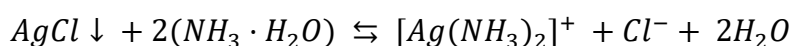
12. Jony chlorkowe Cl^-

Jony chlorkowe należą do anionów biologicznie ważnych. Znajdują się one przeważnie, chociaż nie wyłącznie, w przestrzeni pozakomórkowej. W osoczu krwi należą do głównych anionów.

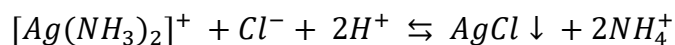
Azotan(V) srebra strąca z roztworów zawierających jony chlorkowe biały, serowaty osad chlorku srebra.



Osad $AgCl$ na świetle przybiera barwę szaro-fioletową z powodu powstawania metalicznego srebra. Osad $AgCl$ nie rozpuszcza się w rozcieńczonym HNO_3 , rozpuszcza się w NH_3_{aq} :



Po dodaniu HNO_3 wytrąca się ponownie osad $AgCl$:



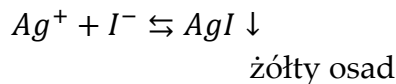
Obserwacje:

13. Jony jodkowe I^-

Jod należy do najważniejszych dla życia pierwiastków śladowych. Jony jodkowe pobierane są z krwi przez gruczoł tarczowy, gdzie są utleniane do jodu I_2 , który jest następnie wbudowany do hormonów tarczycy.

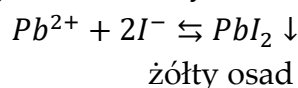
Obecność jonów jodkowych w roztworze możemy stwierdzić za pomocą reakcji z azotanem(V) srebra lub octanem ołowiu(II):

Wykonanie: Do około 1ml roztworu zawierającego jony jodkowe dodać kilka kropli roztworu AgNO_3 . Wytrąca się jasnożółty osad.



Osad AgI nie rozpuszcza się w rozcieńczonym HNO_3 i w NH_3_{aq} , rozpuszcza się w KCN i w $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Wykonanie: Do około 1ml roztworu zawierającego jony jodkowe dodać kilka kropli roztworu octanu ołowiu(II)). Wytrąca się żółty osad.



Osad PbI_2 rozpuszcza się w gorącej wodzie. Po ostudzeniu wytrąca się ponownie (w postaci błyszczących złocistych igieł).

Obserwacje:

14. Jony azotanowe(V) NO_3^-

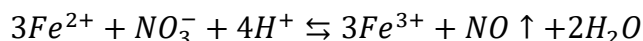
Obecność anionów azotanowych NO_3^- można wykryć za pomocą reakcji z jonami żelaza(II) (tzw. reakcja obrączkowa)

Do stałego FeSO_4 lub nasyconego roztworu tej soli, dodaje się stężonego H_2SO_4 , następnie po ściąganiu probówki wprowadza się ostrożnie badany roztwór. Na granicy zetknięcia się roztworów pojawia się brunatna obrączka pochodząca od $[\text{Fe}(\text{NO})]^{2+}$ (nie trwałe jon kompleksowy, rozkłada się przy ogrzaniu).

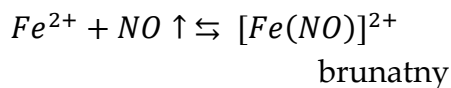
Jony NO_2^- reagują podobnie, ale już w obecności rozcieńczonego H_2SO_4 lub nawet CH_3COOH .

Obecność jonów I^- i Br^- przeszkadza tej reakcji, ponieważ wydzielony jod lub brom barwią roztwór na brunatno.

Z kolei jony CN^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ tworzą z jonami Fe^{2+} (lub Fe^{3+}) barwne produkty. Jony NO_3^- można wykryć po uprzednim strąceniu jonów przeszkadzających za pomocą Ag_2SO_4 .



nadmiar jonów Fe^{2+} wiąże NO i powstaje $[Fe(NO)]^{2+}$



Zadanie - Analiza jakościowa roztworu zawierającego nieznany anion i kation.

Za pomocą reakcji charakterystycznych ustalić, który anion i kation znajduje się w otrzymanej do analizy soli. Przeprowadzając odpowiednie reakcje można potwierdzić, ale też wykluczyć obecność danego jonu. Czynności, obserwacje i wnioski płynące z poszczególnych etapów analizy opisać. Napisać również jonowo równania tych reakcji, dla których otrzymano pozytywny wynik (powstał osad, zmienił się kolor roztworu). Podać wzór soli otrzymanej do analizy.