

Grupy analityczne kationów

Analiza chemiczna jakościowa dzieli się na:

- analizę kationów,
- analizę anionów.

Kationy zostały podzielone na **pięć grup analitycznych**. Podstawą podziału jest powstawanie osadów chlorków, siarczków, węglanów w reakcjach z odczynnikami grupowymi. Zastosowanie odpowiedniego odczynnika grupowego pozwala wykazać obecność jonów z określonej grupy. lub w przypadku próby negatywnej uznać nieobecność jonów danej grupy analitycznej w badanej próbce. Odczynniki grupowe reagują z poszczególnymi jonami głównie w kierunku wytrącania trudno rozpuszczalnych osadów i służą do oddzielenia jonów poszczególnych grup analitycznych od siebie. Przynależność kationów do odpowiedniej grupy analitycznej jest oparta na rozpuszczalności określonych związków chemicznych lub wytrąceniu osadu związków danego pierwiastka. W oparciu o badania doświadczalne podzielono kationy na następujące grupy:

Grupa I: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}

Odczynnikiem grupowym jest **rozcieńczony kwas solny**. Chlorki tych kationów nie rozpuszczają się w wodzie.

Grupa II A: Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+}
II B: Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}

Odczynnikiem grupowym jest **siarkowodór**. Kationy II grupy tworzą siarczki nierozpuszczalne w rozcieńczonych kwasach. Siarczki grupy IIA mają właściwości zasadowe, siarczki grupy IIB – kwasowe.

Grupa III: Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+}

Odczynnikiem grupowym jest **siarczek anionu**. Kationy te tworzą siarczki lub wodorotlenki nierozpuszczalne w wodzie a rozpuszczalne w kwasach.

Grupa IV: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}

Odczynnikiem grupowym jest **węglan amonu**. Kationy tej grupy wytrącają się w postaci węglanów praktycznie nierozpuszczalnych w wodzie.

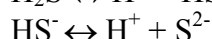
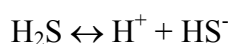
Grupa V: K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , NH_4^+

Kationy w tej grupie nie mają odczynnika grupowego, ponieważ większość ich soli jest dobrze rozpuszczalna w wodzie. Pozostają w roztworze po oddzieleniu kationów innych grup.

Kolejność oddzielania kationów za pomocą odczynników grupowych, powinna przebiegać według systematycznej analizy, poczynając od grupy I i wytrącając osady kolejnych grup. Na przykład jeżeli w badanej próbce są obecne jony: Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Ca^{2+} , K^+ , to nie można zastosować $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ do oddzielenia jonów wapnia, jeżeli poprzednio nie zostały wytrącone kationy srebra, ołowiu(II) i kadmu, gdyż odczynnik ten tworzy z nimi osady. W pierwszej kolejności należy wytrącić srebro i ołów(II) w postaci chlorku, następnie kadm w postaci siarczku, a dopiero potem zastosować węglan amonu w celu wyodrębnienia wapnia.

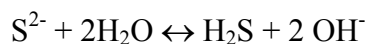
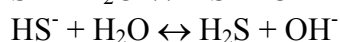
Kwas solny wytrąca osady chlorków kationów I grupy, które mają barwę białą. W przypadku AgCl osad ciemnieje wskutek rozkładu i powstawania wolnego srebra.

Siarkowodor i jego sole, takie jak np. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, są odczynnikami grupowymi II i III grupy. Stosowanie siarkowodoru w postaci gazowej i siarczku amonu prowadzi do otrzymywania osadów trudnych do sączenia i przemywania (osady szlamowate). Poza tym siarkowodor jest gazem trującym, wykazującym szkodliwe działanie na organizm ludzki. Odczynniki te zastąpiono odczynnikami organicznymi – amidem kwasu tiooctowego (AKT). Odczynnik ten dostarcza jony siarczkowe w wyniku hydrolizy zachodzącej w środowisku kwasowym lub obojętnym. Siarczki II grupy są trudniej rozpuszczalne, dlatego mogą być wytrącane w środowisku kwasowym, ponieważ powoduje ono zmniejszenie się stopnia dysocjacji kwasu siarkowodorowego:



Stężenie jonów S^{2-} w roztworze kwasowym jest małe, lecz wystarczające do wytrącenia siarczków II grupy. Kationy III grupy pozostają w tych warunkach w roztworze. Wytrącone osady siarczków mają różne zabarwienia: HgS , PbS , CuS – czarne, Bi_2S_3 , SnS_2 – brązowe, CdS – intensywnie żółte, czasami nawet pomarańczowe.

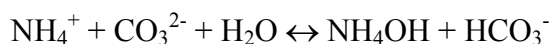
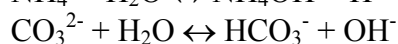
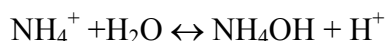
Kationy III grupy wytrącają się w postaci siarczków i wodorotlenków. W roztworze wodnym siarczek amonu ulega hydrolizie zgodnie z równaniem reakcji:



W roztworze występują obok siebie jony S^{2-} , HS^- , OH^- , co powoduje, że kationy Al^{3+} i Cr^{3+} wytrącają się w postaci wodorotlenków (porównaj iloczyny rozpuszczalności wodorotlenków i siarczków tych kationów), pozostałe kationy tworzą siarczki. Barwa osadów jest różna: NiS , CoS , Fe_2S_3 , FeS – czarna, MnS – cielisty, ZnS , $\text{Al}(\text{OH})_3$ – biała, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – zielona. W skład odczynnika grupowego wchodzi dodatkowo chlorek amonu i roztwór amoniaku. Chlorek amonu zapobiega wytrącaniu się wodorotlenku magnezu oraz wpływa dodatnio na strukturę osadu, który staje się łatwiejszy do sączenia i przemywania. Roztwór amoniaku zapobiega rozpuszczaniu się powstałych wodorotlenków i siarczków oraz cofa hydrolizę siarczku amonu.

Kationy III grupy wytrąca się dodając roztwór amoniaku, roztwór lub stały chlorek amonu oraz AKT, a następnie ogrzewa na łaźni wodnej.

Kationy IV grupy są wytrącane, w postaci węglanów o barwie białej, przez węglan amonu w obecności amoniaku i chlorku amonu. Dodatek roztworu amoniaku cofa hydrolizę odczynnika grupowego, który jako sól słabej zasady i słabego kwasu hydrolizuje według równania:



Jony HCO_3^- nie mogą wytrącać osadów kationów IV grupy, dlatego ich obecność jest niepożądana.

W roztworze węglanu amonu znajduje się karbaminian amonu $\text{NH}_2\text{COONH}_4$, który powstaje w wyniku reakcji.



Przejście karbaminianu w węglan zachodzi podczas ogrzewania roztworu, dlatego wytrącanie węglanów IV grupy prowadzi się na gorąco (70°C).

Tabela podaje zebrane informacje dotyczące wytrącania osadów przy zastosowaniu odczynników grupowych.

Tabela. Odczynniki grupowe

Grupa	Odczynnik grupowy	Jony wykrywane	Skład osadu
I	HCl o $c=2 \text{ mol/dm}^3$	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2
II	H_2S lub AKT w HCl $c=0,3 \text{ mol/dm}^3$	Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}	HgS , PbS , CuS , Bi_2S_3 , CdS , SnS , SnS_2 , As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5
III	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ lub AKT wobec $\text{NH}_{3\text{aq}}$ i NH_4Cl	Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}	Fe_2S_3 , FeS , CoS , NiS , MnS , ZnS , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$
IV	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ wobec $\text{NH}_{3\text{aq}}$ i NH_4Cl	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3
V	brak	K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , NH_4^+	—

Wykrywanie wybranych kationów

1. Barwienie płomienia gazowego

Lotne sole niektórych kationów mają zdolność barwienia płomienia gazowego. Właściwość tę można wykorzystać do wstępnej identyfikacji kationów. Intensywność zabarwienia płomienia zależy od lotności soli. Najbardziej lotne są przeważnie chlorki, dlatego pręcik platynowy, na którym przeprowadza się badanie, zanurza się najpierw do kwasu solnego, a następnie do badanej próbki. Niekiedy w mieszaninie występują dwa lub więcej kationów barwiących płomień i wówczas barwy maskują się wzajemnie. Barwę żółtą i pomarańczową można zaobserwować przez niebieskie szkło kobaltowe. Płomień obserwuje się przez szkło kobaltowe przepuszczające promienie niebieskie i czerwone. W tabeli jest podane zabarwienie płomienia w wyniku wprowadzenia do niego soli metali.

Tabela. Zabarwienie płomienia

Pierwiastek	Zabarwienie obserwowane bezpośrednio	Zabarwienie obserwowane przez szkło kobaltowe
Na	żółte	brak
Li	karminowe	bez zmiany
K	różowofioletowe	czerwone
Ca	ceglastoczerwone	jasnozielone
Sr	szkarłatne	czerwone
Ba	żółtozielone	zielone
Cu	zielone	bez zmian

2. Reakcje z odczynnikami organicznymi

W analizie kationów oprócz odczynników grupowych i charakterystycznych, które są związkami nieorganicznymi wykorzystuje się odczynniki organiczne. Niektóre z nich są specyficzne, niektóre tylko selektywne, ale pozwalają wyeliminować w toku analizy wiele kationów. Reakcje kationów z odczynnikami organicznymi polegają przeważnie na tworzeniu skomplikowanych związków zespolonych lub barwnych laków. Czułość większości reakcji z odczynnikami organicznymi jest bardzo duża. Zwiększa się jeszcze przez zastosowanie odpowiedniej techniki. Reakcje, w których powstaje barwny osad prowadzi się zazwyczaj metodą kroplową na bibule. Reakcje, w wyniku których tworzy się barwny roztwór jonu kompleksowego przeprowadza się z użyciem nierozpuszczalnego w wodzie rozpuszczalnika organicznego, w którym ekstrahuje się barwny kompleks, zwiększając tym samym stężenie. W tabeli poniżej są podane przykłady zastosowania niektórych odczynników organicznych.

Tabela. Odczynniki organiczne stosowane przy identyfikacji kationów

Lp.	Odczynnik	Kation	Efekt działania
1	alizaryna	Al^{3+}	ceglastoczerwony osad
2	aluminion	Al^{3+}	galaretowaty, czerwony osad
3	azotan cynchoniny + KI	Bi^{3+}	pomarańczowy osad
4	difenylokarbazyd	Hg^{2+} , Hg_2^{2+} Cu^{2+} CrO_4^{2-}	niebieskofioletowe zabarwienie czerwone zabarwienie czerwonofioletowe zabarwienie
5	dimetyloglioksyn	Fe^{2+}	ciemnoczerwone zabarwienie
6	ditizon	Ag^+ Hg^{2+} , Hg_2^{2+} Pb^{2+} Zn^{2+} Cu^{2+} Bi^{3+}	żółte lub fioletowe zabarwienie żółtopomarańczowe zabarwienie ceglastoczerwone zabarwienie purpurowoczerwone zabarwienie fioletowe lub czerwono-brunatne zabarwienie pomarańczowo-żółte zabarwienie
7	8-hydroksychinolina	Mg^{2+}	zielonożółty osad
8	kupron	Cu^{2+}	zielony osad
9	magnezon	Mg^{2+}	niebieski osad ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ z zadsorbowanym barwnikiem)
10	rodizonian sodu	kat. I gr. kat. IV gr.	fioletowoczerwony osad fioletowy osad
11	żółcień tytanowa	Mg^{2+}	czerwony osad ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ z zaadsorbowanym barwnikiem)