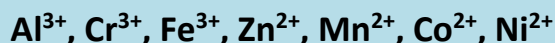


REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE KATIONÓW IV GRUPY

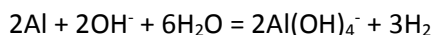
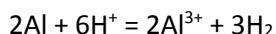


WSKAZÓWKI DOTYCZĄCE WYKONYWANIA REAKCJI CHARAKTERYSTYCZNYCH

- 1. Roztwór buforu amoniakalnego** przygotowujemy w probówce przez zmieszanie $1,0 \text{ cm}^3$ 2 M roztworu amoniaku z $0,5 \text{ cm}^3$ 3 M chlorku amonu.
- 2. Reakcje wytrącania siarczków kationów IV grupy analitycznej za pomocą roztworu amidu kwasu tiooctowego (AKT) w środowisku buforu amoniakalnego wykonujemy, chyba, że podano inaczej, następująco:**
 - w probówce szklanej(!) umieszczamy ok. 5 kropli roztworu soli danego kationu,
 - dodajemy $0,5 \text{ cm}^3$ wody destylowanej,
 - dodajemy $0,5 \text{ cm}^3$ roztworu buforu amoniakalnego (zaleca się sprawdzenie papierkiem uniwersalnym pH tak otrzymanego roztworu; papierek powinien być żółty lub lekko niebieski).
 - dodajemy ok. $1,0 \text{ cm}^3$ roztworu AKT,**- ogrzewamy tak przygotowany roztwór we wrzącej(!) łaźni wodnej przez 5 minut POD WYCIĄGIEM!!!**
- 3. Wszystkie reakcje charakterystyczne, chyba że podano inaczej, należy wykonywać następująco:**
 - pobieramy ok. 5 kropli roztworu wodnego danego kationu,
 - dodajemy ok. $0,5 \text{ cm}^3$ wody destylowanej,
 - dodajemy ok. $0,5 \text{ cm}^3$ roztworu odczynnika chemicznego, z którym wykonujemy reakcję.
- 4. Jeżeli badamy roztwarzanie wytrąconego osadu to postępujemy następująco:**
 - wytrącony osad przemywamy dwukrotnie 1 cm^3 wody destylowanej,
 - zawartość probówki, każdorazowo, zostawiamy na kilka minut w statywie aby osad opadł na dno probówki,
 - roztwór nad osadem zlewamy ostrożnie do drugiej czystej probówki,
 - do tak przemytego osadu dodajemy odczynnik, za pomocą którego roztwarzamy osad.
- 5. Jeżeli reakcja charakterystyczna polega na wytrąceniu osadu, który roztwarza się w nadmiarze odczynnika, wówczas:**
 - dodajemy odczynnik strącający powoli, kroplami, wstrząsając probówkę za każdym razem,
 - po zaobserwowaniu barwy wytrąconego osadu można dodać więcej odczynnika w celu roztworzenia osadu.

I. GLIN, Al

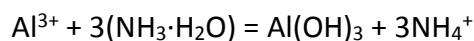
Glin należy do metali nieszlachetnych i z roztworów wodnych kwasów i zasad wypiera wodór:



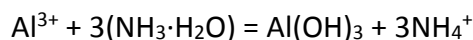
Na powietrzu utlenia się powoli, pokrywając się cienką warstwą tlenku, która chroni metal przed dalszą korozją. Wodorotlenek glinu jest amfoteryczny.

REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE KATIONU Al^{3+} 1. Reakcja kationu Al^{3+} z AKT w obecności buforu amoniakalnego

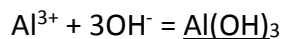
Głównym źródłem jonów OH^- w tym roztworze jest bufor amoniakalny i zachodzi reakcja:



W środowisku wodnym siarczek nie wytrąci się.

2. Reakcja kationu Al^{3+} z nadmiarem amoniaku

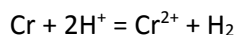
Osad wodorotlenku glinu(III) nieznacznie roztwarza się w nadmiarze amoniaku.

3. Reakcja kationu Al^{3+} z nadmiarem NaOH4. Reakcja kationu Al^{3+} z alizaryną

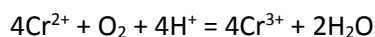
Wykonanie: Do probówki wprowadzić ok. 5 kropli związku Al^{3+} i dodawać rozcieńczonego roztworu NaOH **do momentu rozтворzenia się wytrąconego osadu**. Następnie dodać 5 kropli roztworu alizaryny i 10 kropli 1 M roztworu kwasu octowego w celu rozłożenia nadmiaru alizaryny (fioletowe zabarwienie przechodzi w czerwone). W obecności jonów Al^{3+} powstaje czerwony osad lub roztwór zabarwia się na kolor czerwony.

II. CHROM, Cr

Chrom należy do metali nieszlachetnych i z rozcieńczonych roztworów kwasów nieutleniających wypiera wodór:



Na powietrzu związki chromu(II) natychmiast utleniają się do związków chromu(III):

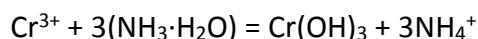


W kwasach o własnościach utleniających chrom nie roztwarza się, gdyż na powierzchni metalu tworzy się cienka i bardzo ścisła warstewka tlenku chroniąca metal przed dalszym działaniem kwasu.

REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE KATIONU Cr^{3+}

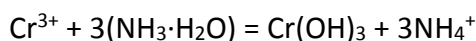
1. Reakcja kationu Cr^{3+} z AKT w obecności buforu amoniakalnego

Głównym źródłem jonów OH^- w tym roztworze jest bufor amoniakalny i zachodzi reakcja:



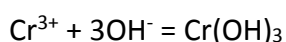
W środowisku wodnym siarczek nie wytrąci się.

2. Reakcja kationu Cr^{3+} z nadmiarem amoniaku

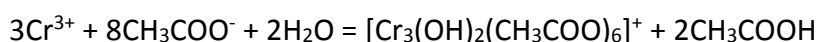


Wykonanie: Po wytrąceniu osadu wodorotlenku chromu(III) ostrożnie zlać roztwór z nad osadu (najlepiej do drugiej probówki). Do probówki z osadem dodać 1-2 cm^3 stężonego amoniaku i 1-2 łyżeczki stałego NH_4Cl . Zawartość probówki wymieszać i zostawić w statywie na kilka minut. Po pewnym czasie pojawia się czerwone zabarwienie roztworu pochodzące od związku kompleksowego $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

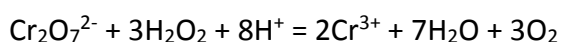
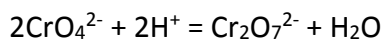
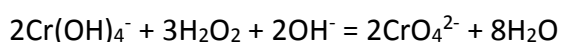
3. Reakcja kationu Cr^{3+} z nadmiarem NaOH



4. Reakcja kationu Cr^{3+} z CH_3COONa i ogrzewanie do wrzenia w łaźni wodnej



5. Reakcja kationu Cr^{3+} z H_2O_2

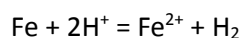


Produktem przejściowym ostatniej reakcji jest prawdopodobnie CrO_5 o niebieskim zabarwieniu i niewielkiej trwałości.

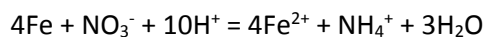
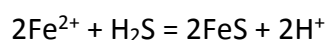
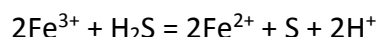
Wykonanie: Do szklanej probówki wprowadzić ok. 5 kropli roztworu związku Cr^{3+} i kroplami, rozcieńczony roztwór NaOH aż do roztworzenia się wytrąconego osadu. Następnie dodać ok. 1 cm^3 roztworu H_2O_2 i ogrzewać zawartość probówki w łaźni wodnej. Po zakończeniu reakcji schłodzić zawartość probówki i dodać rozcieńczony roztwór kwasu siarkowego(VI) do uzyskania kwaśnego odczynu (zmiana zabarwienia roztworu na pomarańczowy) a następnie 0,5-1,0 cm^3 alkoholu izoamyłowego i kroplami 0,5-1,0 cm^3 roztworu H_2O_2 . **Wymieszać energicznie zawartość probówki**. Warstwa alkoholowa zabarwia się na kolor niebieski (zabarwienie nie jest trwałe).

III. ŻELAZO, Fe

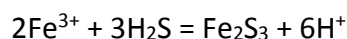
Żelazo jako metal nieszlachetny wypiera z roztworów kwasów wodór:



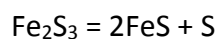
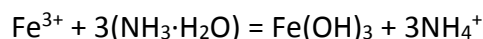
Rozcieńczony HNO_3 rozтворя żelazo redukując się do jonów amonowych:

REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE KATIONU Fe^{3+} 1. Reakcja kationu Fe^{3+} z AKT w obecności buforu amoniakalnego

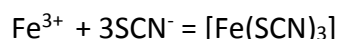
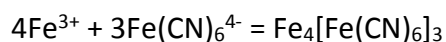
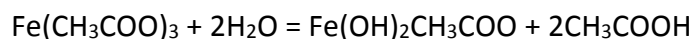
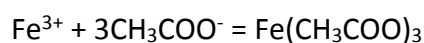
Siarczek żelaza(III) może wytrącić się jedynie w bardzo zimnych roztworach (w temperaturze bliskiej 0°C):



W temperaturze powyżej 20°C (łaźnia wodna) zachodzi reakcja:

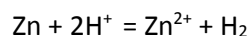
2. Reakcja kationu Fe^{3+} z nadmiarem amoniaku

Osad wodorotlenku żelaza(III) nie rozтворя się w nadmiarze amoniaku.

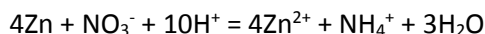
3. Reakcja kationu Fe^{3+} z KSCN4. Reakcja kationu Fe^{3+} z $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 5. Reakcja kationu Fe^{3+} z CH_3COONa i ogrzewanie w łaźni wodnej

IV. CYNK, Zn

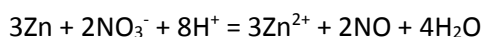
Cynk należy do metali nieszlachetnych i z roztworów kwasów wypiera wodór:



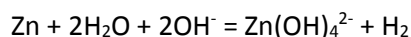
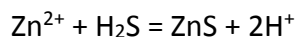
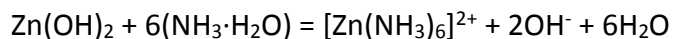
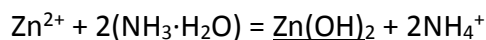
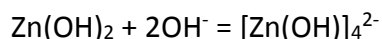
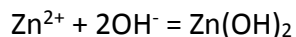
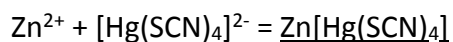
Rozcieńczony HNO_3 rozтворя cynk redukując się do soli amonowych:



a w obecności stężonego HNO_3 wydzielają się tlenki azotu:

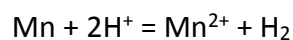


Cynk rozтворя się również w roztworach wodorotlenków:

REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE KATIONU Zn^{2+} 1. Reakcja kationu Zn^{2+} z AKT w obecności buforu amoniakalnego2. Reakcja kationu Zn^{2+} z nadmiarem amoniaku3. Reakcja kationu Zn^{2+} z nadmiarem NaOH4. Reakcja kationu Zn^{2+} z $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ 

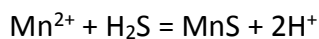
V. MANGAN, Mn

Mangan wypiera wodór z roztworów kwasów:

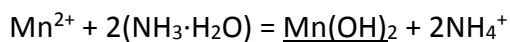


REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE KATIONU Mn^{2+}

1. Reakcja kationu Mn^{2+} z AKT w obecności buforu amoniakalnego

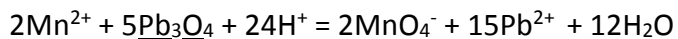


2. Reakcja kationu Mn^{2+} z amoniakiem



W obecności soli amonowych osad Mn(OH)_2 nie wytrąca się wskutek znacznego obniżenia stężenia jonów OH^- .

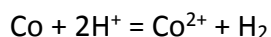
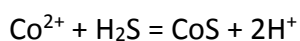
3. Reakcja kationu Mn^{2+} z Pb_3O_4



Wykonanie: Do szklanej probówki wprowadzić ok. 1-2 krople roztworu soli Mn^{2+} (najlepiej siarczanu manganu(II)), dodać ok. 0,5-1,0 cm^3 stężonego HNO_3 oraz tyżeczkę Pb_3O_4 i ogrzewać w łaźni wodnej.

VI. KOBALT, Co

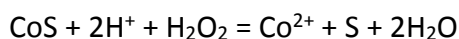
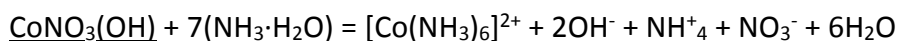
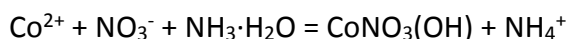
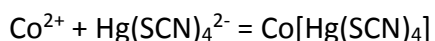
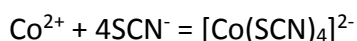
Kobalt roztwarza się w rozcieńczonych kwasach wypierając wodór:

REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE KATIONU Co^{2+} 1. Reakcja kationu Co^{2+} z AKT w obecności buforu amoniakalnego

Wykonanie: Do probówki wprowadzić ok.5 kropli roztworu soli Co^{2+} , dodać ok. 1,0 cm³ buforu amoniakalnego oraz 1,0 cm³ roztworu AKT i ogrzewać w łaźni wodnej. Po zakończeniu reakcji podzielić osad na dwie części. Osad w pierwszej probówce zostawić w statywie na ok. 0,5-1,0 godziny. Osad siarczku kobaltu w drugiej probówce przemyć przez dekantację (możliwie najszybciej), dodać 1,0-2,0 cm³ 2 M kwasu solnego i ogrzewać w łaźni wodnej.

Po ok. godzinie przemyć przez dekantację osad w drugiej probówce, dodać 1,0-2,0 cm³ 2 M kwasu solnego i ogrzewać w łaźni wodnej.

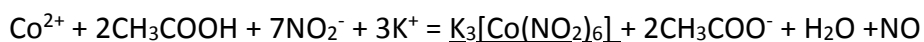
Świeżo wytrącony osad CoS roztwarza się w rozcieńczonych kwasach nieorganicznych. Po pewnym czasie przechodzi w formę nierozpuszczalną i aby przeprowadzić go do roztworu należy stosować utleniacze:

2. Reakcja kationu Co^{2+} z nadmiarem amoniaku3. Reakcja kationu Co^{2+} z $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ 4. Reakcja kationu Co^{2+} z KSCN

Wykonanie: w probówce umieścić 5 kropli roztworu soli Co^{2+} , dodać 0,5 cm³ wody destylowanej, 1,0 cm³ alkoholu izoamylowego oraz łyżeczkę stałego KSCN. Zawartość probówki energicznie wymieszać. Warstwa alkoholowa barwi się na kolor niebieski.

5. Reakcja kationu Co^{2+} z KSCN w obecności jonów Fe^{3+}

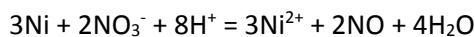
Wykonanie: do probówki wprowadzić 2-3 krople roztworu soli Co^{2+} , 2-3 krople roztworu soli Fe^{3+} , 0,5-1,0 cm³ wody destylowanej, 0,5-1,0 cm³ alkoholu izoamylowego oraz łyżeczkę stałego KSCN. Zawartość probówki energicznie wymieszać. Następnie, wstrząsając, dodać stałego NH_4F aż do zaniku zabarwienia charakterystycznego dla $[\text{Fe}(\text{NCS})_3]$. Warstwa alkoholowa zmienia zabarwienie z czerwonej na niebieską.

6. Reakcja kationu Co^{2+} z KNO_2 

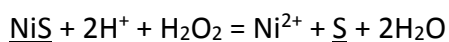
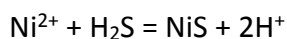
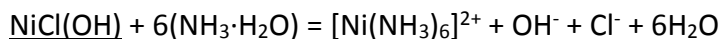
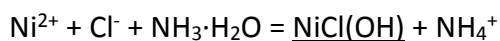
Wykonanie: W probówce umieścić 5 kropli roztworu soli Co^{2+} , 0,5 cm³ wody destylowanej, łyżeczkę stałego KNO_2 (jeżeli jest NaNO_2 należy dodać łyżeczkę innej soli potasu np. KNO_3) oraz ok. 0,5 cm³ kwasu octowego. Wytrąca się żółty, krystaliczny osad (jeśli nie wytrąca się, to pocieramy ścianki probówki szklaną bagietką).

VII. NIKIEL, Ni

Nikiel nieznacznie rozтворя się w rozcieńczonym HCl i H₂SO₄. Metaliczny nikiel najlepiej rozтворя się w rozcieńczonym HNO₃:

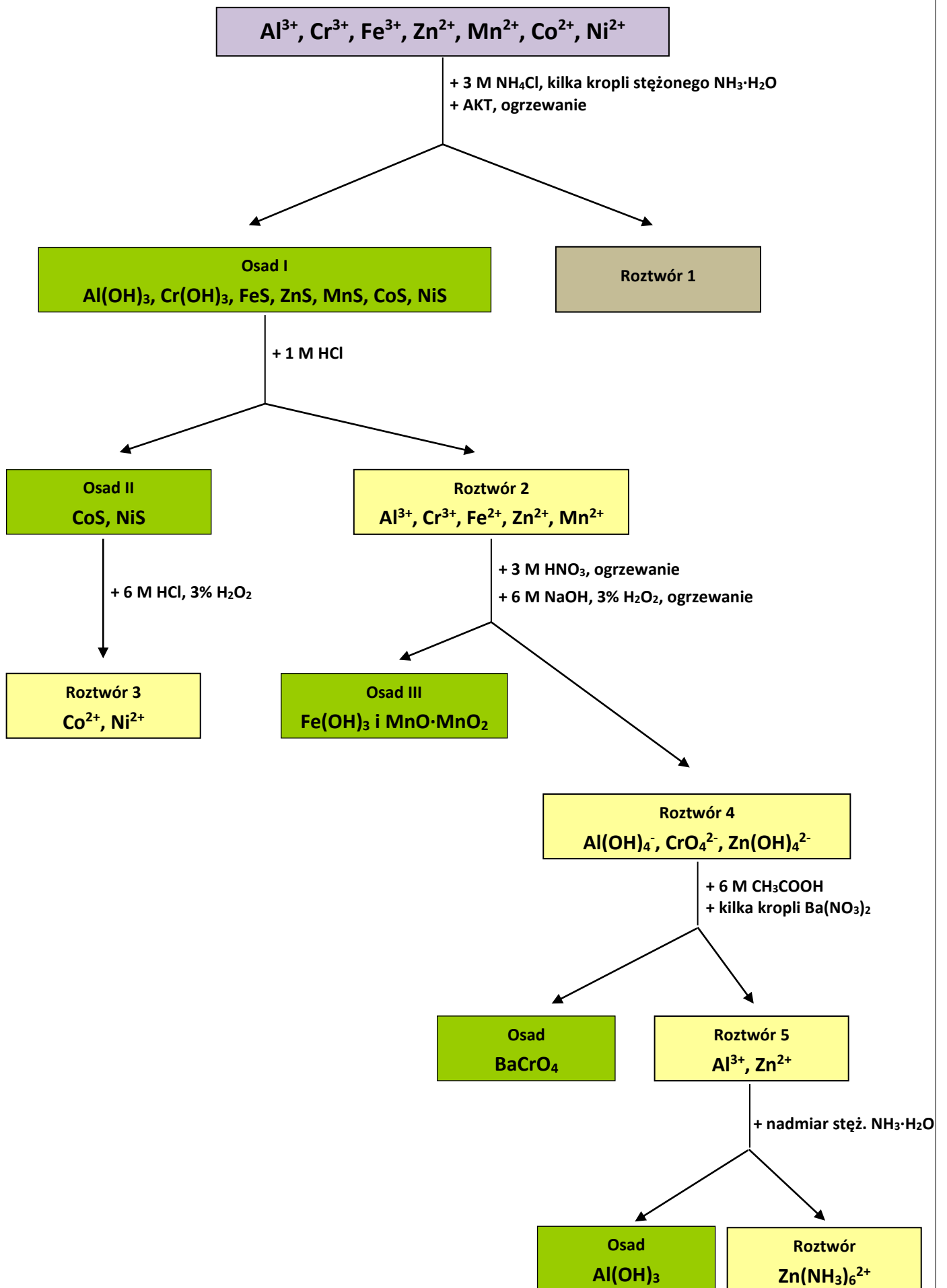
Reakcje charakterystyczne kationu Ni²⁺**1. Reakcja kationu Ni²⁺ z AKT w obecności i buforu amoniakalnego**

Reakcję wykonujemy identycznie jak dla jonu Co²⁺ z AKT (Rozdział VI, pkt 1).

**2. Reakcja kationu Ni²⁺ z nadmiarem amoniaku****3. Reakcja kationu Ni²⁺ z dimetyloglioksymem**

Wykonanie: w probówce umieścić 1-2 krople roztworu soli Ni²⁺, 1,0 cm³ wody destylowanej, 0,5 cm³ roztworu dimetyloglioksymu i w końcu 2 M NH₃·H₂O do uzyskania odczynu zasadowego.

ANALIZA SYSTEMATYCZNA KATIONÓW GRUPY IV



Do 1,0 cm³ roztworu zawierającego **kationy grupy IV** (roztwór 1 po oddzieleniu kationów grupy III) dodać 1,0 cm³ 3 M NH₄Cl oraz kilka kropeł stężonego NH₃·H₂O do odczynu lekko zasadowego. Dodać 2,0 cm³ AKT i ogrzewać w łaźni wodnej przez 5-8 minut. Odwirować. **Wytrącony osad I zawiera siarczki kationów grupy IV.**

W **roztworze 1**, po oddzieleniu osadu I, wykonać próbę na całkowite strącenie siarczków (po wykonaniu próby na całkowite strącenie siarczków roztwór 1 wylać do pojemnika na metale ciężkie).

Osad I przemyć wodą destylowaną, oddzielić od roztworu przez dekantację. Roztwór po przemyciu odrzucić. **Do osadu I** w probówce szklanej dodać 2,0 cm³ 1 M HCl i mieszać bagietką przez 5 do 10 minut (**nie ogrzewać!**). W **osadzie II** pozostaną nie rozтворzone czarne osady CoS i NiS a w **roztworze 2** znajdują się kationy Al³⁺, Cr³⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺.

Osad II przemyć dwukrotnie wodą destylowaną. Po przemyciu dodać 10–15 kropli 6 M HCl, 10 kropli 3% H₂O₂ i ogrzewać, w szklanej probówce w łaźni wodnej. Po rozтворzeniu osadu oddzielić wydzieloną siarkę elementarną od roztworu.

Roztwór 3 zawierający jony Co²⁺ i Ni²⁺ podzielić na trzy części (w trzech różnych probówkach).

- do pierwszej probówki dodać stężony NH₃·H₂O do uzyskania odczynu zasadowego oraz kilka kropli roztworu dimetylogliksymu. Powstanie różowego osadu świadczy o obecności jonów Ni²⁺.

- do drugiej probówki dodać 1,0 cm³ alkoholu izoamyłowego oraz łyżeczkę stałego KSCN. Silnie wstrząsnąć zawartością probówki. Niebieskie zabarwienie warstwy alkoholowej świadczy o obecności jonów Co²⁺.

- do trzeciej probówki dodać 5 kropli CH₃COOH, 5 kropli roztworu CH₃COONa oraz ok. 0,2 g stałego KNO₂ (**nie NaNO₂!**), wymieszać. Powstanie żółtego osadu K₃[Co(NO₂)₆] świadczy o obecności jonów Co²⁺.

Do roztworu 2 zawierającego jony Al³⁺, Cr³⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺ dodać 10 kropli 3 M HNO₃ i ogrzewać w łaźni wodnej w celu usunięcia H₂S. Po usunięciu H₂S dodać 6 M NaOH do uzyskania odczynu obojętnego i 2-3 krople nadmiaru oraz 10 kropli 3% H₂O₂ ogrzewając w łaźni wodnej.

W wyniku reakcji wytrąci się **osad III** zawierający Fe(OH)₃ i MnO·MnO₂. W **roztworze 4** znajdować się będą jony Al(OH)₄⁻, Zn(OH)₄²⁻, CrO₄²⁻.

Osad III po przemyciu wodą destylowaną podzielić na dwie części.

- pierwszą część osadu III zawierającego Fe(OH)₃ i MnO·MnO₂ rozpuścić w 6 M HCl. Do części tak otrzymanego roztworu dodać kroplami roztwór KSCN. Krwistoczerwone zabarwienie roztworu świadczy o obecności jonów Fe³⁺. Do drugiej części tego roztworu dodać kroplami roztwór K₄[Fe(CN)₆]. Niebieskie zabarwienie roztworu świadczy o obecności jonów Fe³⁺.

- drugą część osadu III, zawierającego Fe(OH)₃ i MnO·MnO₂ zbadać na obecność jonów Mn²⁺. Do tego osadu dodać stężonego H₂SO₄ i ogrzewać w parownicze porcelanowej do ukazania się białych, gęstych dymów. Następnie dodać szczyptę stałego Pb₃O₄ i 1,0 cm³ stężonego HNO₃, ogrzewając w parownicze porcelanowej. Fioletowe zabarwienie roztworu świadczy o obecności jonów Mn²⁺.

Do **roztworu 4** dodać nadmiar 6 M CH₃COOH. Pobrać 10 kropli tego roztworu do drugiej probówki i dodać kilka kropli roztworu Pb(CH₃COO)₂. Wytrącający się żółty osad PbCrO₄ świadczy o obecności jonów Cr³⁺.

Do następnej probówki pobrać 10 kropli roztworu 4 (zakwaszonego kwasem octowym) 1,0 cm³ alkoholu izoamyłowego, 0,5 cm³ 1,5 M H₂SO₄ oraz 0,5 cm³ 3% H₂O₂. Energicznie wstrząsnąć. Niebieskie zabarwienie warstwy alkoholowej świadczy o obecności jonów Cr³⁺.

Jeżeli stwierdzono obecność jonów Cr³⁺, należy je usunąć w postaci BaCrO₄.

W tym celu do pozostałej części roztworu 4 (po zakwaszeniu CH₃COOH), zawierającego jony Al³⁺, Zn²⁺, Cr₂O₇²⁻ dodać kilka kropli roztworu Ba(NO₃)₂, odwirować i wytrącony osad BaCrO₄ odrzucić.

Do roztworu IV pozostałego po oddzieleniu osadu BaCrO₄ dodać nadmiar stężonego NH₃·H₂O do uzyskania odczynu zasadowego i odwirować.

Osad Al(OH)₃ przemyć dwukrotnie wodą destylowaną i rozтворzyć w 6 M CH₃COOH. Z częścią tak otrzymanego roztworu wykonać reakcję charakterystyczną z alizaryną.

Roztwór 5 podzielić na dwie części.

- do jednej części roztworu dodać 10 kropli AKT i ogrzewać w łaźni wodnej. Powstanie białego osadu świadczy o obecności jonów Zn²⁺

- do drugiej części roztworu dodać 3 M HCl do uzyskania odczynu kwaśnego, kilka kropli (NH₄)₂[Hg(SCN)₄] oraz 2-3 krople 0,02% CoCl₂. Wytrącenie się niebieskiego osadu świadczy o obecności jonów Zn²⁺.