

## **Metody analizy jakościowej**

Metody analizy jakościowej oparte na reakcjach chemicznych badanych jonów czy cząsteczek nazywa się metodami chemicznymi. Oprócz metod chemicznych w analizie jakościowej wykorzystywane są metody instrumentalne, oparte na fizykochemicznych i fizycznych właściwościach atomów, jonów lub cząsteczek. Należą do nich na przykład emisyjna spektrometria atomowa, w której wykorzystuje się charakterystyczne dla atomów promieniowanie emitowane przez nie po wzbudzeniu, i absorpcyjna spektrometria atomowa - opierająca się na absorpcji promieniowania o określonej długości fali przez atomy poszczególnych pierwiastków.

W praktyce analizy jakościowej stosuje się jednocześnie obie grupy metod: chemiczne i instrumentalne, co pozwala wykorzystać wszystkie zalety tych metod.

### **1. Analiza wybiórcza i systematyczna**

Analiza wybiórcza polega na wykrywaniu poszczególnych jonów wprost w częściach roztworu badanego, bez przeprowadzania wstępnego rozdzielania składników roztworu. W analizie wybiórczej należy stosować odczynniki specyficzne, które w danych warunkach przeprowadzania reakcji (pH, obecność odczynników maskujących jony przeszkadzające, obecność reduktorów lub utleniaczy utrzymujących na odpowiednim stopniu utlenienia jon wykrywany lub przeszkadzający) reagują tylko z wykrywanym jonem.

Nie dla wszystkich kationów i anionów istnieją reakcje charakterystyczne i dlatego analiza wybiórcza, chociaż szybka i prosta, nie daje jednak możliwości pełnej analizy. Z analizy wybiórczej chętnie korzysta się w uzupełnieniu analizy systematycznej oraz w analizie kroplowej. Jeżeli nie można usunąć wpływu jonów ubocznych na wykrywanie określonych kationów, to konieczne staje się przeprowadzanie analizy w sposób systematyczny.

Analiza systematyczna polega na kolejnym oddzielaniu lub stwierdzaniu nieobecności całych grup jonów za pomocą odczynników grupowych, zgodnie z przyjętym systemem podziału kationów czy anionów. W ten sposób dzieli się jony na kilka grup, w których nietrudno już wykryć poszczególne jony.

### **2. Analiza kroplowa**

Metoda ta została opracowana w latach dwudziestych XX w. przez N. Tananajewa i F. Feigla. W analizie kroplowej poszczególne reakcje przeprowadza się na płytkach porcelanowych (białych lub czarnych) z wgłębieniami, na szkiełkach zegarkowych lub na bibule filtracyjnej. Na płytkę lub bibułę nanosi się pipetką kroplę badanego roztworu i kroplę roztworu odczynnika, dającego charakterystyczne zabarwienie lub osad.

Podczas przeprowadzania reakcji na bibule wykorzystuje się kapilarno-adsorpcyjne właściwości papieru. Ciecz wsiąka w bibułę, a tworzący się barwny związek jest adsorbowany na niewielkiej części bibuły, w wyniku czego zwiększa się czułość stosowanej reakcji analitycznej.

Metodą analizy kroplowej na bibule można wykrywać jedne jony w obecności drugih, bez stosowania długich operacji strącania, sączenia, przemywania i rozpuszczania. Osiąga się to dzięki doborowi odpowiednich odczynników i dzięki specyficznej technice na bibule.

Analiza kroplowa jest szybka i oszczędna z punktu widzenia zużycia badanego roztworu i odczynników. Metoda daje dobre wyniki w przypadku mało złożonych mieszanin jonów. Niektórych pierwiastków nie można jednak wykryć za pomocą analizy kroplowej z powodu braku odpowiednio czułych i specyficznych reakcji. Analizę kroplową można zalecić jako metodę pomocniczą w klasycznej analizie jakościowej i stosować do identyfikacji poszczególnych jonów w rozdzielonych już frakcjach.

### 3. Analiza mikrokrytaloskopowa

Metoda ta polega na wykrywaniu kationów i anionów za pomocą reakcji, w wyniku których tworzą się związki o charakterystycznej postaci krystalicznej. Do obserwacji utworzonych kryształów korzysta się z mikroskopu, przy czym stosuje się powiększenia 40-100-krotne. Na szkiełku przedmiotowym umieszcza się kroplę badanego roztworu i kroplę odczynnika. Po pewnym czasie pojawiają się kryształy. Niektóre substancje krystalizują w swej charakterystycznej postaci tylko w sprzyjających warunkach. Ważny jest powolny wzrost kryształów. Następuje on wówczas, gdy krystalizacja następuje z roztworów słabo przesyconych. Tak otrzymane kryształy są duże i dobrze wykształcone. Można stosować rozcieńczone roztwory badane, a czynnik strącający wprowadzać w postaci stałej. Należy pamiętać, że w obecności substancji obcych powstających kryształów może ulec zmianie. Dlatego w analizie mikrokrytaloskopowej nie należy wyciągać wniosków w sposób zupełnie pewny.

### 4. Tworzenie barwnych pereł

Z soli i tlenków niektórych metali stopionych w uszku drucika platynowego z boraksem,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  lub z wodorofosforanem sodu i amonu,  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , po ochłodzeniu stopu otrzymuje się charakterystycznie zabarwione perełki.

### 5. Spektroskopia emisyjna atomowa w analizie jakościowej. Barwienie płomienia

Metoda emisyjnej spektroskopii atomowej polega na badaniu charakterystycznego promieniowania emitowanego przez atomy pierwiastków po ich wzbudzeniu w odpowiedniej temperaturze. Intensywnie żółte, trwałe zabarwienie płomienia wskazuje na obecność sodu, zabarwienie fioletowe (obserwowane przez szkło kobaltowe) — na obecność potasu, ceglastoczerwone — wapnia, karminowoczerwone — strontu, zielone — baru. Poza tym czerwone zabarwienie wskazuje na obecność litu, fioletoworóżowe — rubidu lub cezu, zielone — miedzi lub boru, a niebieskie — ołowiu, cyny, arsenu lub antymonu. Każdemu pierwiastkowi odpowiada charakterystyczne widmo, złożone z mniejszej lub większej liczby linii spektralnych o określonej długości fali. Obecność w widmie badanej substancji określonych linii wskazuje na obecność w próbce określonych pierwiastków. Różnice w natężeniu danej linii wskazują na mniejszą lub większą zawartość danego pierwiastka.

Poszczególne linie widma identyfikuje się przy użyciu odpowiednich atlasów widm wzorcowych.

## Analiza wybranych anionów

Na podstawie systematyki Bunsena najczęściej występujące aniony podzielono na 7 grup analitycznych. Podział ten uwarunkowany jest różnicami w zachowaniu się poszczególnych anionów względem azotanu (V) srebra i chlorku baru oraz różną rozpuszczalnością powstających w tych reakcjach osadów w rozcieńczonym kwasie azotowym (V) (Tabela 1)

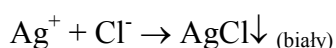
**Tabela 1. Podział anionów na grupy według Bunsena**

Grupa analityczna	aniony	AgNO <sub>3</sub>	BaCl <sub>2</sub>
		0,1 N	0,5 N
I	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , J <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , ClO <sup>-</sup> , [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> , [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	biały lub żółty osad nierozpuszczalny w 2N HNO <sub>3</sub>	brak osadu
II	S <sup>2-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	czarny lub biały osad rozpuszczalny w 2N HNO <sub>3</sub> (Ag <sub>2</sub> S na gorąco)	brak osadu
III	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , BO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> (winianowy), HPO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	biały osad rozpuszczalny w 2N HNO <sub>3</sub>	biały osad rozpuszczalny w 2N HNO <sub>3</sub>
IV	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> , V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup>	barwny osad rozpuszczalny w 2N HNO <sub>3</sub>	biały osad rozpuszczalny w 2N HNO <sub>3</sub>
V	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	brak osadu	brak osadu
VI	F <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	brak osadu	biały osad BaSO <sub>4</sub> , rozpuszczalny w 2N HNO <sub>3</sub> , biały osad BaF <sub>2</sub> nierozpuszczalny w 2N HNO <sub>3</sub>
VII	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	żółty osad rozpuszczalny w 2N HNO <sub>3</sub>	biały osad nierozpuszczalny w 2N HNO <sub>3</sub>

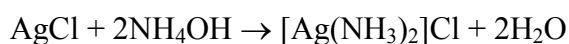
## Reakcje charakterystyczne wybranych anionów

### Reakcje jonu chlorkowego Cl<sup>-</sup>

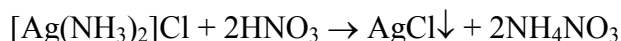
#### 1. AgNO<sub>3</sub> wytrąca serowaty osad chlorku srebra



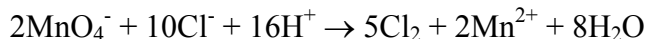
Osad ten ciemnieje na świetle dziennym (rozkład na srebro i chlor). Chlorek srebra jest nierozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach mineralnych, rozpuszczalny w NH<sub>4</sub>OH.



Po zakwaszeniu otrzymanego roztworu wytrąca się ponownie osad AgCl

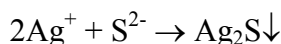


2. BaCl<sub>2</sub> nie wytrąca osadu
3. KMnO<sub>4</sub> zostaje w środowisku kwaśnym na gorąco odbarwiony przez jony chlorku (słaby reduktor)

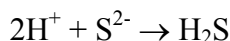


### Reakcje jonu siarczkowego S<sup>2-</sup>

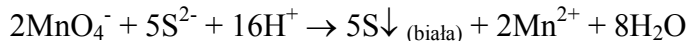
1. AgNO<sub>3</sub> wytrąca osad siarczku srebra



2. BaCl<sub>2</sub> nie wytrąca osadu z roztworu siarczków
3. HCl (i inne rozcieńczone kwasy nieutleniające) rozkładają siarczki z wydzieleniem wolnego siarkowodoru, który można poznać po charakterystycznym zapachu lub po czernieniu bibuły zwilżonej octanem ołowiu (II), umieszczonej u wylotu próbówki z reagentami (powstaje czarny PbS)

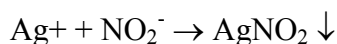


4. KMnO<sub>4</sub> po dodaniu do roztworu siarczków w środowisku kwaśnym odbarwia się, utleniając je do wolnej siarki

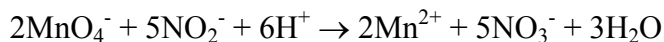


### Reakcje jonu azotanowego (III) NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

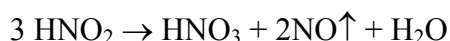
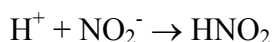
1. AgNO<sub>3</sub> wytrąca osad azotanu (III)srebra, rozpuszczalny w gorącej wodzie i rozcieńczonym kwasie azotowym



2. BaCl<sub>2</sub> nie wytrąca osadu
3. KMnO<sub>4</sub> odbarwia się, utleniając na zimno w środowisku słabo kwaśnym jony azotanowe (III) do azotanowych (V)

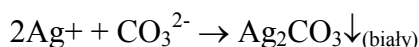


4. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rozc. rozkłada azotany (III) z wydzieleniem tlenków azotu



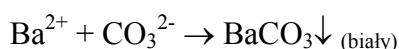
### Reakcje jonu węglanowego $\text{CO}_3^{2-}$

1.  $\text{AgNO}_3$  wytrąca osad węglanu srebra, rozkładający się przy ogrzaniu z wydzielaniem tlenku srebra



Ze stężonych roztworów węglanów wytrąca się żółtawy osad, dzięki domieszce wydzielającego się jednocześnie tlenku srebra. Zarówno węglan, jak i tlenek srebra rozpuszczają się w rozcieńczonym kwasie azotowym i w  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

2.  $\text{BaCl}_2$  wytrąca osad węglanu baru



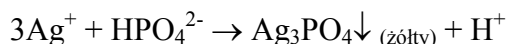
Węglan baru rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach mineralnych (z wyjątkiem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , z którym przechodzi w  $\text{BaSO}_4$ ) i w  $\text{CH}_3\text{COOH}$

3. Kwasy mineralne, a także  $\text{CH}_3\text{COOH}$  rozkładają węglany, powodując wydzielenie się bezwonnego, gazowego dwutlenku węgla.



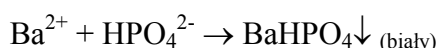
### Reakcje jonu ortofosforanowego (V) $\text{PO}_4^{3-}$

1.  $\text{AgNO}_3$  wytrąca osad ortofosforanu (V) srebra



Ortofosforan (V) srebra jest łatwo rozpuszczalny w rozcieńczonym  $\text{HNO}_3$  i w  $\text{NH}_4\text{OH}$

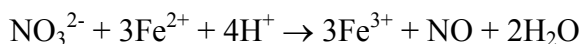
2.  $\text{BaCl}_2$  wytrąca bezpostaciowy osad kwaśnego ortofosforanu (V) baru



Osad ten jest rozpuszczalny w rozcieńczonym  $\text{HNO}_3$

### Reakcje jonu azotanowego (V) $\text{NO}_3^-$

1.  $\text{AgNO}_3$  nie wytrąca osadu
2.  $\text{BaCl}_2$  nie wytrąca osadu
3.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stęż. powoduje rozkład azotanów (V) z wydzielaniem dwutlenku azotu



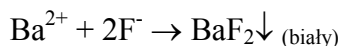
$\text{NO} + \text{Fe} \rightarrow [\text{Fe}(\text{NO})]^{2+}$  kation nitrozo żelazowy (brunatne zabarwienie)



Do próbówki z  $\text{NO}_3^-$  dodać  $\text{Fe}^{2+}$  wymieszać i po ściance wlać stężony  $\text{H}_2\text{SO}_4$  powstanie brunatna obrączka na granicy faz ( $\text{Fe}[\text{NO}]\text{SO}_4\downarrow$ )

### Reakcje jonu fluorkowego $\text{F}^-$

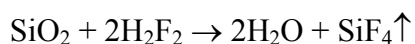
1.  $\text{AgNO}_3$  nie wytrąca osadu
2.  $\text{BaCl}_2$  powoduje wytrącenie osadu fluorku baru



3.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stęż. rozkłada fluorki z wydzieleniem lotnego fluorowodoru



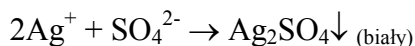
Powstający fluorowódor rozpuszcza krzemionkę zawartą w szkle tzw. trawienie szkła



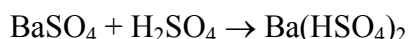
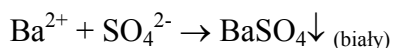
Wykonanie reakcji: na dobrze odtłuszczonej płytce szklanej nanieść kilka kropli badanego roztworu, dodać kilka kropli stęż.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wymieszać bagietką i pozostawić na 15 minut. Po spłukaniu substancji z płytki i wytarci do sucha widać na szkle matową, wytrawioną plamkę.

### Reakcja jonu siarczanowego (VI) $\text{SO}_4^{2-}$

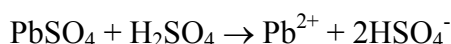
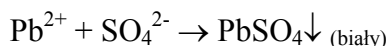
1.  $\text{AgNO}_3$  wytrąca osad tylko ze stężonych roztworów siarczanów (VI)



2.  $\text{BaCl}_2$  wytrąca krystaliczny osad siarczanu (VI) baru, nierozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach mineralnych, rozpuszczalny w stężonym kwasie siarkowym (VI) na gorąco

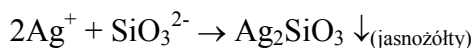


3.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  wytrąca osad siarczanu (VI) ołowiu (II), rozpuszczalny w stężonych ługach i w stężonym kwasie siarkowym (VI)

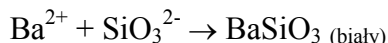


### Reakcje jonu krzemianowego $\text{SiO}_3^{2-}$

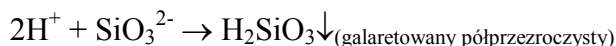
1.  $\text{AgNO}_3$  wytrąca osad krzemianu srebra, rozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie azotowym (V)



2. BaCl<sub>2</sub> wytrąca osad krzemianu baru, rozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie azotowym (V)



3. Rozcieńczone kwasy mineralne wytrącają (zwłaszcza przy podgrzaniu osad kwasu krzemowego)



## Wykonanie ćwiczenia

W próbkach, z których każda zawiera roztwór pojedynczej soli, należy zidentyfikować 3 aniony. Do próbki wlać 1 cm<sup>3</sup> badanego roztworu i dodać kroplami roztwór AgNO<sub>3</sub>. Jeżeli wytrącił się, należy zanotować jego barwę i sprawdzić jego rozpuszczalność w rozcieńczonym kwasie azotowym (V). Do czystej próbki wlać 1 cm<sup>3</sup> badanego roztworu i dodawać roztwór BaCl<sub>2</sub>. Zaobserwować jego barwę i zbadać jego rozpuszczalność w rozcieńczonym kwasie azotowym (V). Na podstawie poczynionych obserwacji i danych zawartych w tabeli 1 ustalić przynależność badanego anionu do jednej z siedmiu grup analitycznych i zidentyfikować go za pomocą reakcji charakterystycznych. Wyniki analizy przedstawić według następującego schematu:

Wyniki analizy przedstawić według następującego schematu:

Nr próbki	Przebieg analizy	Obserwacja	wnioski	wynik
1	zadanie + AgNO <sub>3</sub> osad + HNO <sub>3</sub> osad + NH <sub>4</sub> OH zadanie + BaCl <sub>2</sub> zadanie + Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> osad + gorąca woda zadanie + KMnO <sub>4</sub> , śr. kwaśne, podgrzać	biały osad nie rozpuszcza się rozpuszcza się brak osadu biały osad rozpuszcza się odbarwienie roztworu	I grupa Cl <sup>-</sup> Cl <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Reakcje w toku analizy $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ $\text{AgCl} + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2 \downarrow$ $2\text{MnO}_4^- + 10\text{Cl}^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Cl}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$				
2			itd.	