

WYDZIAŁ CHEMICZNY
ZAKŁAD CHEMII NIEORGANICZNEJ

LABORATORIUM
CHEMII OGÓLNEJ I NIEORGANICZNEJ
DLA STUDENTÓW WYDZIAŁU CHEMICZNEGO
CZEŚĆ II

opracowali

Prof. dr hab. inż. Zygmunt Gontarz

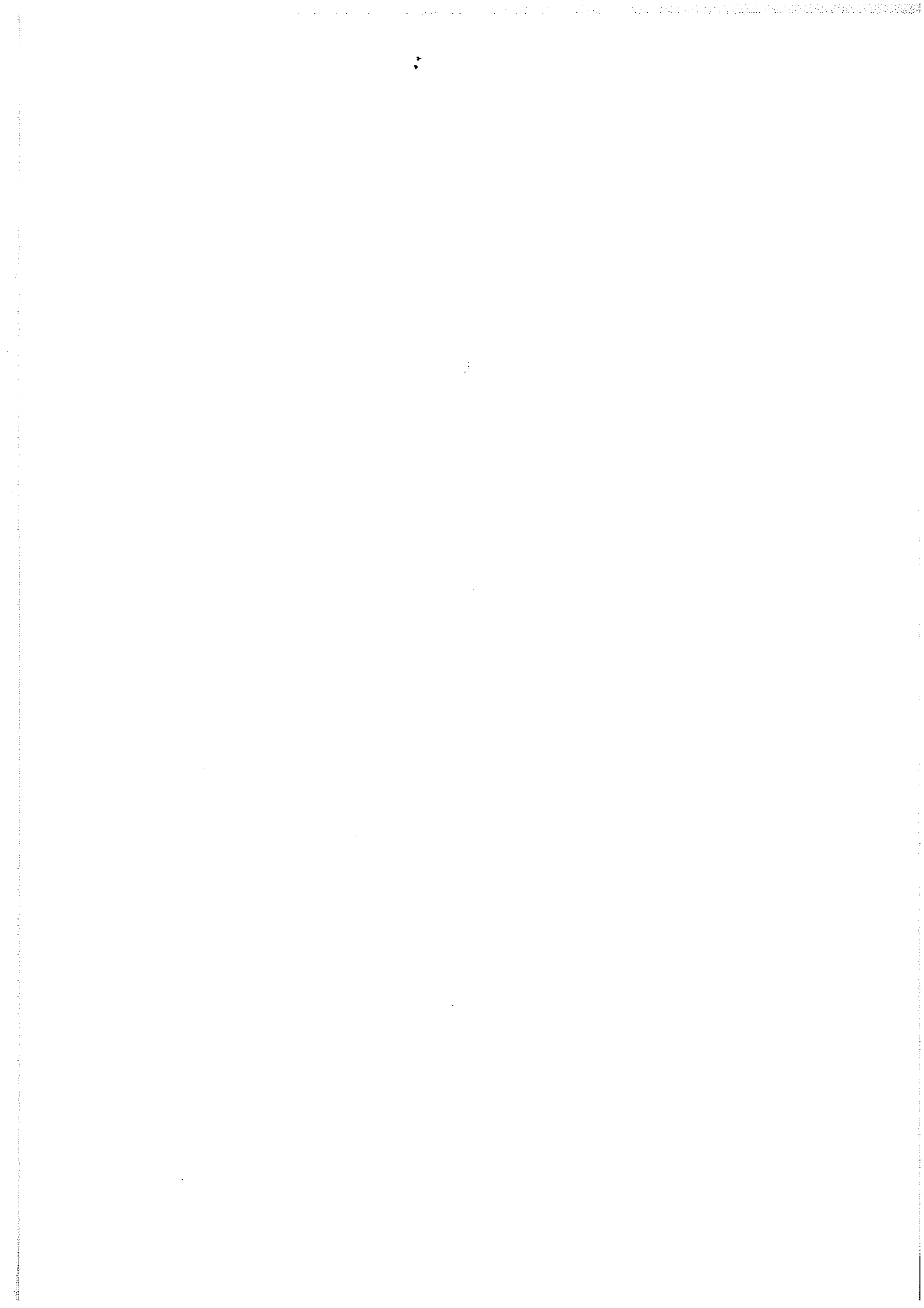
Dr inż. Mirosław Milczarek

Dr inż. Eugeniusz Kłoczko

Dr Janina Osińska

Dr hab. inż. Sławomir Podsiadło

WARSZAWA 2000



Spis treści

1. WŁAŚCIWOŚCI LITOWCÓW I BERYLOWCÓW
2. CHEMIA KATIONÓW W ROZTWORACH WODNYCH
 - 2.1. Wstęp
 - 2.2. Elementy klasycznej analizy kationów
 - 2.3. Właściwości wodorotlenków
3. CHEMIA ANIONÓW W ROZTWORACH WODNYCH
 - 3.1. Chemia połączeń pierwiastków I okresu w roztworach wodnych
 - 3.2. Chemia połączeń pierwiastków II okresu w roztworach wodnych
4. CHEMIA POŁĄCZEŃ WYBRANYCH PIERWIASTKÓW BLOKU dsp W ROZTWORACH WODNYCH
5. SCHEMAT IDENTYFIKACJI SOLI

1. WŁAŚCIWOŚCI LITOWCÓW I BERYLOWCÓW

Celem ćwiczenia jest poznanie właściwości kationów tworzonych przez pierwiastki I i II grupy układu okresowego, a więc Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Sr, Ba. Właściwości te wynikają z niskiej elektroujemności omawianych pierwiastków oraz prostej budowy elektronowej.

Niska elektroujemność tych pierwiastków powoduje, że tworzą one jedynie jeden rodzaj drobin - drobiny rdzenie: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . Dlatego też tworzą one jedynie fazy metaliczne lub związki heterodrobinowe o więzi jonowej.

Właściwości układów makroskopowych połączeń litowców i berylowców wynikają zatem z cech drugiego partnera tworzącego dany typ połączenia - anionu, kation tylko w niewielkim stopniu właściwości te modyfikuje.

Konsekwencją prostej budowy elektronowej, a także niskiej elektroujemności jest łatwość wzbudzenia jonu lub atomu w fazie gazowej i prostota widma emisyjnego będącego efektem tego wzbudzenia.

Spektralna analiza emisyjna

Rozżarzone ciała stałe, a także ciekłe, emitują promieniowanie, którego widmo ma charakter ciągły. Natomiast widmo promieniowania gazów ma charakter nieciągły. Występują w nim linie, które są emitowane przez atomy lub jony w stanie gazowym oraz pasma, które są emitowane przez cząsteczki. Długości fal odpowiadające liniom są charakterystyczne dla danego pierwiastka, którego atomy lub jony wysyłają promieniowanie. Widma te są wykorzystywane w analizie emisyjnej.

Mechanizm powstawania widm liniowych

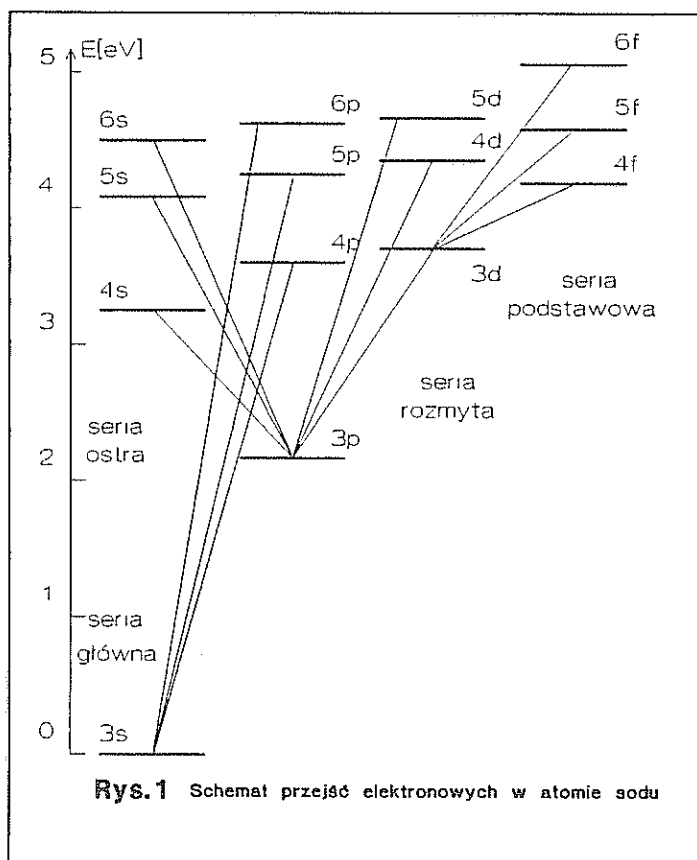
Atom, którego wszystkie elektrony okupują najniższe poziomy energetyczne znajdują się w stanie podstawowym. Gdy jeden z jego elektronów, dzięki dostarczonej energii, zostanie przeniesiony na wyższy poziom energetyczny, atom znajdzie się w stanie wzbudzenia. Stan ten trwa bardzo krótko, bo około 10^{-6} s., po czym następuje powrót elektronu do stanu podstawowego, a powrotowi temu towarzyszy emisja promieniowania. Częstotliwość emitowanego promieniowania zależna jest od różnicy energii pomiędzy stanem początkowym a końcowym (podstawowym a wzbudzenia)

$$\Delta E = h\nu$$

Mechanizm powstawania widm liniowych przedstawiony zostanie na przykładzie widma atomowego sodu. Poziomy energetyczne atomu tego pierwiastka oraz przejścia jego elektronu walencyjnego (3s) przedstawia rysunek 1.

Można zauważyć, że nie wszystkie możliwe przejścia są wykorzystywane. Wyjaśnia to tzw. reguła wyboru. W przypadku sodu i metali alkalicznych wskazuje ona na to, że możliwe są tylko takie przeskoki elektronowe, w czasie których poboczna liczba kwantowa zmienia się o ± 1 ($\Delta l = \pm 1$).

Bezpośrednio na poziom 3s może zatem wrócić wzbudzony elektron tylko z poziomu 3p, 4p, 5p, 6p, itd. Te przejścia dają początek serii linii spektralnych zwanych serią główną. Przejścia z poziomów 4s, 5s, 6s, itd. na 3p dają początek tzw. serii ostrej, z poziomów 3d, 4d, 5d, itd. - serii rozmytej, a 4f, 5f, 6f, itd. na poziom 3d - serii podstawowej. Nazwy serii pochodzą od stosowanych niegdyś w badaniach spektralnych określeń związanych z wyglądem linii należących do danej serii.



Rysunek 1. przedstawia uproszczony schemat poziomów energetycznych sodu. Rzeczywiste poziomy, oprócz poziomów s, mają strukturę złożoną, to znaczy składają się z kilku bardzo blisko siebie położonych poziomów energetycznych, których różnica energii jest bardzo mała ($\Delta E < 10^{-4}$ eV). Poziomy p np. składają się z dwóch poziomów. Z tego powodu poszczególne linie spektralne mają strukturę multipletową, to znaczy składają się z pewnej liczby linii nieznacznie różniących się długością fali.

Tablica 1. Niektóre przeskoki elektronowe i długości emitowanych fal dla sodu

Seria	Przeskok	Multipletowość	Długość fali [nm]
Główna	3p → 3s	Dublet D ₁	589.5930
		D ₂	588.9963
	4p → 4s	Dublet	330.234 330.294
	5p → 3s	Dublet	285.283 285.302
Ostra	4s → 3p	Dublet	1139.24
			1140.42
	5s → 3p	Dublet	615.427 616.073
	6s → 3p	Dublet	514.909 515.365

W przypadku sodu linie te są dubletami (dwie linie) lub trypletami (trzy linie). Można je rozdzielić i obserwować stosując odpowiednie urządzenia rozszczepiające. W zwykłych spektroskopach struktura multipletowa nie ujawnia się i obserwuje się pojedyncze linie.

W tablicy 1. przedstawiono długości fal odpowiadające niektórym przejściom między poziomami energetycznymi sodu.

Linie w widmie sodu nie są zbyt liczne, podobnie jest w przypadku innych metali alkalicznych. Widma atomowe pierwiastków należących do określonej grupy układu okresowego mają z reguły zbliżony charakter, ponieważ są związane z elektronami walencyjnymi. W przypadku widm atomowych wzbudzeniu ulega tylko jeden elektron. Jednakże wraz ze wzrostem liczby elektronów walencyjnych widma stają się coraz bogatsze w linie, ponieważ na stan wzbudzonego elektronu,

rozkład oraz liczbę poziomów energetycznych które ulegają znacznemu skomplikowaniu, mają wpływ pozostałe elektrony walencyjne. Najbogatsze w linie są widma pierwiastków przejściowych (np. widmo żelaza zawiera kilka tysięcy linii) oraz pierwiastków wewnątrzprzejściowych. W przypadku, gdy energia dostarczona do atomu jest dostatecznie duża, może nastąpić całkowite wybite elektronu i powstanie wówczas jon o pojedynczym ładunku dodatnim. Wzbudzeniu może ulec wówczas jeden z pozostałych elektronów walencyjnych, a następnie emitować linie widmowe o znacznie mniejszych długościach fal. Są one odpowiednio oznaczane. Na I oznacza atomowe linie sodu, natomiast Ca II linie pochodzące z pojedynczo zjonizowanego wapnia.

Linie występujące w widmie każdego pierwiastka różnią się natężeniem. Wynika to z faktu, że nie wszystkie przeskoکی elektronowe są w jednakowym stopniu prawdopodobne. Na ogół najbardziej intensywne są linie odpowiadające przejściu między najniższym poziomem wzbudzenia atomu a poziomem podstawowym. Linie takie nazywane są liniami rezonansowymi.

W przypadku sodu linią rezonansową jest dublet: 589.5930 i 588.9563 nm o potencjale wzbudzenia wynoszącym 2.1 eV.

Spektralna analiza widmowa jest wykorzystywana zarówno do oznaczeń jakościowych jak i ilościowych. W pierwszym przypadku porównuje się najbardziej charakterystyczne linie zawarte w widmie substancji badanej z liniami widma uzyskanego dla substancji wzorcowych o bardzo wysokiej czystości. W drugim natomiast porównuje się intensywności linii charakterystycznych z intensywnościami linii wzorca. Wymaga to jednak bardzo skomplikowanej i kosztownej aparatury. Uzyskuje się tu jednak bardzo wysoką wykrywalność sięgającą często $0.001 \div 0.0001\%$.

W normalnej praktyce laboratoryjnej, a także dla celów dydaktycznych jakościowe oznaczenie obecności pierwiastków, szczególnie litowców i berylowców, przeprowadza się w płomieniu palnika gazowego. Jest to możliwe z uwagi na fakt, że do ich wzbudzenia nie jest potrzebna zbyt wysoka energia. Energia, jaką jesteśmy w stanie uzyskać ze zwykłego palnika gazowego jest do tego celu wystarczająca. Efektem wzbudzenia jest emisja promieniowania w zakresie światła widzialnego, co obserwujemy jako barwienie płomienia. W tablicy 2. przedstawiono długości fal w zakresie światła widzialnego emitowanego przez wzbudzone atomy litowców i berylowców oraz odpowiadające im potencjały wzbudzenia.

Tablica 2. Długości fal oraz potencjały wzbudzenia litowców i berylowców

Atom	Długość fali λ [nm]	Pot. wzbudzenia [eV]	Atom	Długość fali λ [nm]	Pot. wzbudzen [eV]
Li karmin	670.79	1.9			
	323.26	3.8			
	610.36	3.9			
Na żółty	589.00	2.1	Mg	285.21	4.3
	589.60	2.1			
	330.23	3.7			
	330.30	3.7			
K fiolet	766.49	1.6	Ca ceglasty	422.67	2.9
	769.90	1.6		445.48	4.7
	404.41	3.1		443.50	4.7
	404.72	3.1		(442.54)	4.7
Rb fiolet	780.02	1.6	Sr karmin	460.73	2.7
	794.76	1.6		483.21	4.3
	420.19	2.9		487.25	4.3
	421.56	2.9		496.23	4.3
Cs fiolet	852.11	1.4	Ba zielony	553.55	2.2
	894.35	1.4		614.17	2.7
	455.54	2.7		577.76	3,8
	(459.32)	2.7		551.91	3.8
			542.46	3.8	

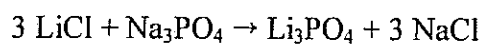
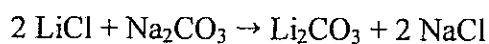
Reakcje kationów litowców i berylowców w roztworach wodnych

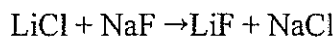


Większość soli litowych jest rozpuszczalna w wodzie, rozpuszczalny jest również wodorotlenek litowy (LiOH). Do trudno rozpuszczalnych soli należą: fosforan (Li_3PO_4), węglan (Li_2CO_3) oraz fluorek (LiF).

- Sole litowe barwią płomień na kolor karminowy.

Z roztworów rozpuszczalnych soli litowych roztwory węglanów, fosforanów i fluorków wytrącają trudno rozpuszczalne, białe osady odpowiednich soli;





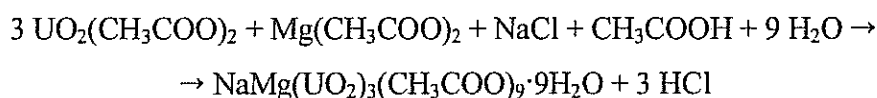
Uwaga! Węglan litowy należy wytrącać na gorąco.

Otrzymane w ten sposób osady soli rozтворяją się w kwasach mineralnych.

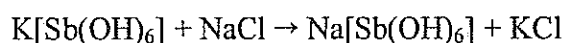


Praktycznie wszystkie sole sodowe są łatwo rozpuszczalne w wodzie, doskonale rozpuszczalny jest również wodorotlenek sodu (NaOH). Do trudno rozpuszczalnych związków sodu należy octan sodowo - uranylowo - magnezowy oraz sześćiohydroksyantymonian sodowy:

- Sole sodowe barwią płomień palnika na kolor żółty
- W środowisku kwasu octowego octan uranylowo - magnezowy tworzy z solami sodowymi żółty, krystaliczny osad



- Do roztworu zawierającego np. chlorek sodowy (NaCl) należy dodać roztwór octanu uranylu, chlorku magnezowego i zakwasić 2M kwasem octowym. Najczęściej odczynnik ten jest przygotowany do bezpośredniego użycia.
- Po dodaniu do obojętnego lub zasadowego roztworu soli sodowej, roztworu $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ wytrąca się biały osad sześćiohydroksy antymonianu sodowego:

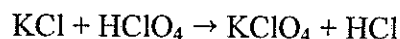


Sześćiohydroksy antymonian sodowy łatwo tworzy roztwory przesycone. Aby ułatwić jego krystalizację należy potrząść ścianki probówki bagietką.

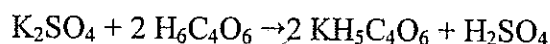


Większość soli potasu jest rozpuszczalna w wodzie, doskonale rozpuszczalny jest wodorotlenek potasu (KOH). Do trudno rozpuszczalnych soli należą: nadchloran, metanadjodan, chloroplatynian oraz wodorowinian.

- Sole potasu barwią płomień palnika na fioletowo, barwa ta jest jednak maskowana przez sól. Dlatego też w tym przypadku do oglądania zabarwienia płomienia stosuje się filtr ze szkła kobaltowego.
- Kwas nadchlorowy lub rozpuszczalne nadchlorany wytrącają biały, grubokrystaliczny osad nadchloranu;



- Roztwór kwasu winowego wytrąca powoli z roztworów soli potasowych biały osad wodorowinianu;

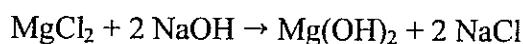


- Osad ten roztwarza się w kwasach mineralnych, nie roztwarza się natomiast w kwasie octowym, dlatego też korzystne jest przy wytrącaniu tej soli dodanie roztworu kwasu octowego lub octanu sodowego.

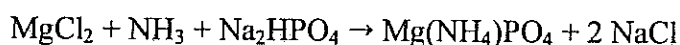


Większość soli magnezowych jest trudno rozpuszczalna w wodzie. Rozpuszczalne są: chlorek, bromek, jodek, siarczan, nadchloran a także chromian. Wodorotlenek magnezu jest trudno rozpuszczalny.

- Roztwór NaOH wytrąca z roztworów soli magnezu osad wodorotlenku;

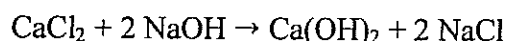


- Osad wodorotlenku nie roztwarza się w amoniaku, roztwarza się natomiast w solach amonowych.
- Roztwór Na_2HPO_4 w obecności amoniaku wytrąca biały osad fosforanu magnezowo - amonowego;

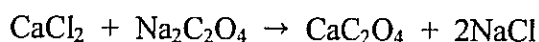


Większość soli wapnia jest trudno rozpuszczalna. Rozpuszczalne są: azotan, chlorek, bromek, jodek. Umiarkowaną rozpuszczalność ma siarczan i chromian. Wodorotlenek wapniowy jest trudno rozpuszczalny.

- Sole wapnia barwią płomień palnika na kolor ceglasty.
- Roztwór wodorotlenku sodu wytrąca biały osad wodorotlenku wapnia.

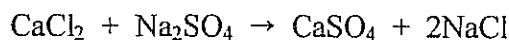


- Roztwory rozpuszczalnych szczawianów wytrącają biały osad szczawianu wapnia,

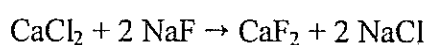
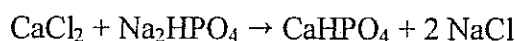
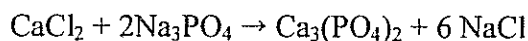
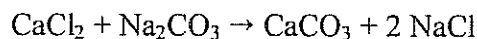


Osad roztwarza się w rozcieńczonych kwasach mineralnych, nie roztwarza się natomiast w kwasie octowym (odróżnienie od Sr^{2+} i Ba^{2+})

- Siarczan wapnia oraz chromian wapnia wytrącają się z bardziej stężonych soli wapniowych,



- Roztwory rozpuszczalnych węglanów, ortofosforanów, wodorofosforanów i fluorków wytrącają z roztworów soli wapniowych osady,

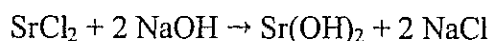


Wytrącone sole rozwarzają się w rozcieńczonych kwasach mineralnych.

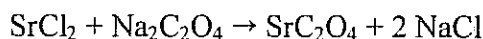


Większość soli strontu jest trudno rozpuszczalna w wodzie, do rozpuszczalnych należą: azotan, chlorek, bromek, jodek, nadchloran. Wodorotlenek strontu ma ograniczoną rozpuszczalność na zimno, jest dobrze rozpuszczalny na gorąco.

- Sole strontu barwią płomień palnika na kolor karminowy.
- Roztwór NaOH wytrąca krystaliczny osad wodorotlenku jedynie ze stężonych, zimnych roztworów rozpuszczalnych soli.

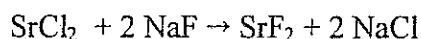
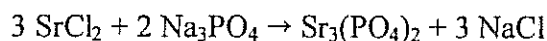
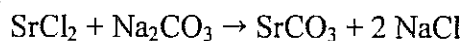


- Roztwory szczawianów wytrącają biały osad szczawianu strontu;



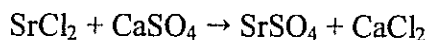
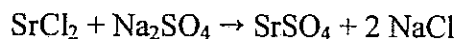
Osad rozwarza się w kwasach mineralnych (również w kwasie octowym - patrz Ca^{2+}).

- Roztwory węglanów, fluorków, fosforanów i wodorofosforanów wytrącają osady odpowiednich soli;

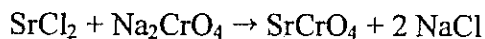


Sole te rozwarzają się w rozcieńczonych kwasach mineralnych.

- Z roztworów soli strontowych rozpuszczalne siarczany wytrącają osad siarczanu strontowego (m.in. woda gipsowa - nasycony roztwór CaSO_4),



- Chromian strontu wytrąca się z dosyć stężonych rozpuszczalnych roztworów soli strontowych,

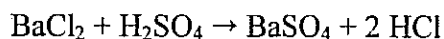


i roztwarza się w kwasach mineralnych a także w kwasie octowym.

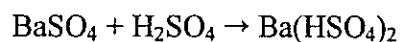


Większość soli barowych jest nierozpuszczalna w wodzie. Rozpuszczalny jest bromek, jodek, azotan, nadchloran. Wodorotlenek baru charakteryzuje się również dobrą rozpuszczalnością.

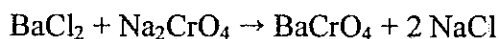
- Lotne sole baru barwią płomień palnika na kolor zielony.
- Kwas siarkowy oraz siarczany wytrącają biały osad siarczanu baru



osad ten roztwarza się na gorąco w stężonym kwasie siarkowym z utworzeniem wodorosoli

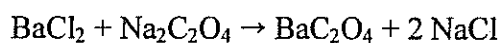
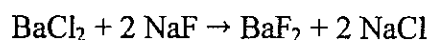
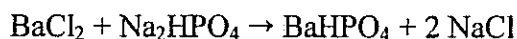
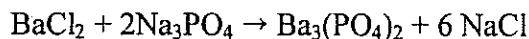


- Roztwory rozpuszczalnych chromianów wytrącają z obojętnych roztworów soli barowych żółty osad chromianu barowego;



Osad roztwarza się w kwasach mineralnych, nie roztwarza się w kwasie octowym.

- Z roztworów soli barowych rozpuszczalne węglany, fosforany, wodorofosforany, fluorki oraz szczawiany wytrącają osady odpowiednich soli barowych;



Utworzone w powyższych reakcjach sole roztwarzają się w rozcieńczonych kwasach mineralnych.

Wykonanie ćwiczenia

Ćwiczenie składa się z dwóch części. W pierwszej należy zapoznać się z właściwościami wybranych kationów litowców i berylowców, a mianowicie: litowym (Li^+), sodowym (Na^+), potasowym (K^+), magnezowym (Mg^{2+}), wapniowym (Ca^{2+}), strontowym (Sr^{2+}) oraz barowym (Ba^{2+}).

W tym celu wykonać trzeba podane w charakterystyce tych kationów reakcje.

Reakcje powinny być przeprowadzone w probówkach uprzednio starannie umytych i wypłukanych wodą destylowaną. Do reakcji pobieramy nie więcej niż 1 cm^3 roztworu wzorcowego i dodajemy taką samą porcję drugiego odczynnika.

W celu zbadania właściwości otrzymanego w wyniku reakcji osadu należy zlać roztwór poreakcyjny znad niego, przemyć poprzez dekantację wodą destylowaną a następnie dodać wskazany w opisie odczynnik.

Próby barwienia płomienia wykonywane są za pomocą drucika platynowego wtopionego w bagietkę szklaną. Szczególną uwagę należy zwrócić na czystość drucika. Przed każdą próbą musi on być wyczyszczony przez kilkakrotne zanurzenie w 6M roztworze HCl i wyprażony w płomieniu palnika. W celu przeprowadzenia obserwacji, tak oczyszczony drucik zanurzamy w badanym roztworze i wprowadzamy do utleniającego stożka płomienia.

Wszystkie spostrzeżenia należy zapisać w dzienniku laboratoryjnym, najlepiej w postaci tabeli.

W drugiej części ćwiczenia trzeba samodzielnie wykonać zadanie, polegające na identyfikacji kationów w roztworach rozpuszczalnych soli zawartych w dwóch probówkach. W przeprowadzanych badaniach należy wykorzystać poznane wcześniej właściwości. W razie wątpliwości co do wyników przeprowadzonych reakcji należy wykonać tzw. ślepią próbę, to znaczy wykonać tę samą reakcję z użyciem wzorca. W dzienniku zapisujemy wyniki przeprowadzonych prób oraz wynikające z nich wnioski.

2. CHEMIA KATIONÓW W ROZTWORACH WODNYCH

2.1. WSTĘP

Do kationów zaliczamy drobiny związków chemicznych obdarzone dodatnim ładunkiem elektrycznym. W stałych związkach powiązane są one z anionami, drobinami o ładunku ujemnym,

wiązaniem jonowym, zaś w roztworach wodnych występują w postaci uwodnionych akwojonów. Różnorodność kationów, jeśli chodzi o ich budowę, jest bardziej ograniczona w porównaniu z różnorodnością anionów czy też cząsteczek elektroobojętnych. Większość pierwiastków układu okresowego tworzy trwałe kationy jednordzeniowe bez elektronów walencyjnych (np. Na^+ , Al^{3+} , Y^{3+} , Zr^{4+}) lub z pewną ich ilością związaną w stanach walencyjnych rdzeni (np. Tl^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Sb^{3+} , Cr^{3+}). Niektóre pierwiastki tworzą bardziej złożone kationy dwu- lub wielordzeniowe, w których identyczne rdzenie powiązane są wiązaniami kowalencyjnymi (np. Hg_2^{2+} , Bi_5^{3+}) lub kation tworzy się w wyniku związania przez anion lub cząsteczkę obojętną większej liczby kationów wodorowych H^+ (np. NH_4^+ , N_2H_5^+), czy też wiązane jest zbyt mało ligandów ujemnych dla zrównoważenia dodatniego ładunku rdzenia centralnego (np. NO_2^+ , BiO^+ , VO_2^+ , UO_2^{2+}).

W tablicach 1, 2 i 3 zestawiono trwałe w roztworach wodnych kationy jakie tworzą pierwiastki układu okresowego. Pierwszy pierwiastek układu okresowego wodór, tworzy prosty kation H^+ który jednak nie występuje w związkach chemicznych jako odrębna drobina, lecz zawsze jest ulokowany w parach elektronowych bardziej elektroujemnych pierwiastków. W roztworach wodnych kationy H^+ są związane z drobinami wody tworząc jony oksoniowe H_3O^+ i tak należy je zawsze rozumieć, mimo często stosowanego, uproszczonego zapisu w formie H^+ .

Pierwiastki bloku sp tworzą dwa typy jednordzeniowych kationów, kationy rdzenie o ładunku od +1 do +4 oraz kationy powstałe w wyniku związania przez rdzenie dwóch elektronów w orbitalach s, które tworzą pierwiastki bloku sp w III, IV i V okresie (tab.1). Z dwurdzeniowych kationów Zn^{2+} , Cd^{2+} i Hg_2^{2+} w roztworach wodnych stabilne są tylko kationy rtęci.

Wszystkie pierwiastki należące do bloku dsp o ładunkach rdzeni nie przekraczających +4 tworzą trwałe w roztworach wodnych kationy-rdzenie (tab.2). Drugą grupę kationów jakie tworzą pierwiastki dsp stanowią kationy posiadające związaną w stanach walencyjnych d zmienną ilość elektronów. Kationy takie tworzą głównie pierwiastki dsp III okresu o ładunku rdzeni większym od +3 (tab. 2) oraz w okresie IV srebro. Stabilność takich kationów jest zależna od ilości wiązanych elektronów d, co się wiąże z symetrią zapełnienia znacznie bardziej rozbudowanych przestrzennie orbitali d, a tym samym lepszym zrównoważeniem pola rdzeni. Ładunek tych kationów nie przekracza wartości +3.

Tablica 1. Kationy pierwiastków bloku sp

Okres struktura rdzeni	Ładunek rdzeni							
	+2	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8
0 bez elektronów	(H ⁺)							
I K ²	Li ⁺	Be ²⁺			NH ₄ ⁺ N ₂ H ₅ ⁺ NH ₃ OH ⁺	H ₃ O ⁺		
II K ² L ⁸	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺					
III K ² L ⁸ M ¹⁸		Zn ²⁺	Ga ³⁺	(Ge ⁴⁺)				
IV K ² L ⁸ M ¹⁸ N ¹⁸		Cd ²⁺	In ³⁺	Sn ⁴⁺ Sn ²⁺	Sb ³⁺			
V K ² L ⁸ M ¹⁸ N ³² O ¹⁸		Hg ²⁺ Hg ₂ ²⁺	Tl ³⁺ Tl ⁺	Pb ⁴⁺ Pb ²⁺	Bi ³⁺			

Tablica 2. Kationy pierwiastków bloku dsp

Okres struktura rdzeni	Ładunek rdzeni										
	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8	+9	+10	+11
III K ² L ⁸ M ⁸	K ⁺	Ca ²⁺	Sc ³⁺	Ti ⁴⁺ Ti ³⁺	V ³⁺	Cr ³⁺ Cr ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺ Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
IV K ² L ⁸ M ¹⁸ N ⁸	Rb ⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺	Zr ⁴⁺							Ag ⁺
V K ² L ⁸ M ¹⁸ N ³² O ⁸			Lu ³⁺	Hf ⁴⁺							

Pierwiastki bloku fdsp V i VI okresu tworzą trwale w roztworach wodnych kationy rdzenie o ładunku nie przekraczającym +4 (tab. 3). Znaczny wzrost elektroujemności f tych pierwiastków w miarę wzrostu ładunku rdzeni powoduje, iż pierwiastki tego bloku w V okresie nie tworzą drobin na

wyższych od czwartego stopniach utlenienia, w związku z tym w roztworach wodnych stabilne są głównie kationy trójdotądnie zawierające zmienną liczbę elektronów f, a stabilność pojawiających się kationów o ładunku +2 i +4 wynika z symetrii zapełnienia orbitali f przez 0, 7 lub 14 elektronów (tab.4).

Tablica3 Kationy pierwiastków bloku fdsp

Ładunek rdzenia	V okres $K^2L^8M^{18}N^{18}O^8$	VI okres $K^2L^8M^{18}N^{32}O^{18}P^8$
+1	Cs^+	Fr^+
+2	Ba^{2+}	Ra^{2+}
+3	La^{3+}	Ac^{3+}
+4	Ce^{4+}, Ce^{3+}	Th^{4+}
+5	Pr^{3+}	Pa^{3+}
+6	Nd^{3+}	U^{4+}, UO_2^{2+}
+7	Pm^{3+}	Np^{3+}, NpO_2^{2+}
+8	Sm^{3+}	Pu^{4+}
+9	Eu^{3+}, Eu^{2+}	Am^{3+}
+10	Gd^{3+}	Cm^{3+}
+11	Tb^{3+}	Bk^{3+}
+12	Dy^{3+}	Cf^{3+}
+13	Ho^{3+}	Es^{3+}
+14	Er^{3+}	Fm^{3+}
+15	Tu^{3+}	Md^{3+}
+16	Yb^{3+}, Yb^{2+}	No^{3+}

Tablica 4 Liczba elektronów f

Kation	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Ln^{4+}		0							7					
Ln^{3+}	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ln^{2+}							7							14

Barwa związków

Charakterystyczną cechą części kationów w roztworach wodnych jest ich zdolność do absorpcji promieniowania elektromagnetycznego z zakresu nadfioletu, promieniowania widzialnego oraz podczerwieni. Zjawisko to spowodowane jest możliwością przechodzenia elektronów walencyjnych na wyższe poziomy energetyczne w wyniku absorpcji promieniowania o określonej energii. Jeśli zachodzi absorpcja promieniowania w zakresie widzialnym wówczas roztwory takie są zabarwione. Roztwory wodne związków zawierające uwodnione kationy-rdzenie pierwiastków sp, dsp i prawie wszystkich fdsp są bezbarwne (wówczas barwa roztworu może pochodzić od zawartych w roztworze anionów). Zabarwienie roztworów pojawia się natomiast prawie zawsze jeśli w roztworze znajdują się uwodnione kationy pierwiastków dsp i fdsp z elektronami d i f (część bezbarwnych kationów z tej grupy wykazuje absorpcję w bliskim zakresowi widzialnemu, zakresach promieniowania ultrafioletowego lub podczerwonego).

Barwy roztworów pochodzących od odpowiednich akwojonów w roztworach dla kationów pierwiastków dsp i fdsp zestawiono w tabelicy 5.

Tablica 5. Barwa kationów pierwiastków dsp i fdsp w roztworach wodnych

Kation	il. e	Barwa	Kation	il. e	Barwa	Kation	il. e	Barwa
Ti ³⁺	1	purpurowy	Ce ³⁺	1	UV	Er ³⁺	11	fioletowy
V ³⁺	2	zielony	Pr ³⁺	2	zielony	Tm ³⁺	12	zielony
Cr ³⁺	3	zielony	Nd ³⁺	3	różowy	Yb ³⁺	13	IR
Cr ²⁺	4	niebieski	Pm ³⁺	4	zielony	Yb ²⁺	14	zielony
Mn ²⁺	5	różowy	Sm ³⁺	5	żółty	U ³⁺	3	czerwony
Fe ³⁺	5	żółty	Eu ³⁺	6	UV	U ⁴⁺	2	zielony
Fe ²⁺	6	jasnozielony	Eu ²⁺	7	żółty	Np ³⁺	4	niebieski
Co ²⁺	7	różowy	Gd ³⁺	7	UV	Np ⁴⁺	3	żółto-ziel.
Ni ²⁺	8	jasnozielony	Tb ³⁺	8	UV	Pu ³⁺	5	nieb-fiolet
Cu ²⁺	9	niebieski	Dy ³⁺	9	żółty	Pu ⁴⁺	4	rdzawy
La ³⁺	0	UV	Ho ³⁺	10	żółty	Am ³⁺	6	różowy

2.2. ELEMENTY KLASYCZNEJ ANALIZY JAKOŚCIOWEJ KATIONÓW

Analiza jakościowa składu związków nieorganicznych lub ich mieszanin (zarówno naturalnych - minerałów - jak i sztucznych) polega na przeprowadzeniu próbki badanego materiału do roztworu a następnie identyfikacji poszczególnych elementów tego materiału - jonów. Identyfikacje te najczęściej przeprowadzane są po oddzieleniu jonów przeszkadzających. Stosowane są w tym celu różne metody rozdzielania. Do najczęściej stosowanych należą metody strąceniowe polegające na strąceniu grup jonów za pomocą tzw. odczynników grupowych. Otrzymywane w ten sposób osady zawierają znacznie mniejszą liczbę składników niż mieszanina pierwotna. Dalsze rozdzielanie uzyskuje się przeprowadzając te osady do roztworu za pomocą - najczęściej - roztworów kwasów lub zasad i ponowne wytrącenie za pomocą innego, odpowiednio dobranego odczynnika.

W klasycznej analizie jakościowej kationów, prowadzonej systematycznie, stosuje się kolejno, następujące odczynniki: kwas solny, siarkowodór w środowisku kwaśnym, siarczek amonowy w środowisku alkalicznym (amoniakalnym) i węglan amonowy. Wykorzystując w postępowaniu rozdzielającym powyższe odczynniki możemy podzielić składniki złożonej mieszaniny na pięć grup analitycznych. Podział taki zaproponował C.R. Fresenius.

Znane są także inne metody strąceniowe, wykorzystujące odmienne odczynniki grupowe, jak również inne metody rozdzielania np. ekstrakcyjne czy chromatograficzne.

Według podziału Fresenius'a do I grupy analitycznej kationów zaliczane są te kationy, które z odczynnikiem grupowym, 2M roztworem wodnym HCl, tworzą białe, trudno rozpuszczalne chlorki. Grupa ta jest niezbyt liczna, zawiera bowiem jedynie trzy kationy - srebrowy (Ag^+), rtęciawy (Hg_2^{2+}) oraz ołowiany (Pb^{2+}).

II grupa zawiera kationy, które z odczynnikiem grupowym, roztworem wodnym siarkowodoru w środowisku 2M HCl ($\text{pH} \approx 0.5$) tworzą trudno rozpuszczalne siarczki. Do tej grupy zaliczane są następujące kationy: ołowiany (Pb^{2+}), rtęciowy (Hg_2^{2+}), miedziowy (Cu^{2+}), kadmowy (Cd^{2+}), bizmutawy (Bi^{3+}), arsenawy (As^{3+}), antymonawy (Sb^{3+}), cynawy (Sn^{2+}) oraz cynowy (Sn^{4+}).

W grupie tej pojawia się ponownie kation ołowiany, gdyż rozpuszczalność chlorku ołowianego jest na tyle duża, że po jego oddzieleniu stężenie Pb^{2+} jest wystarczające do przekroczenia iloczynu rozpuszczalności siarczku.

Siarczki II grupy znacznie różnią się właściwościami. Część z nich ulega roztworzeniu w roztworach siarczku amonowego i siarczków metali alkalicznych oraz stężonych wodorotlenków. Stanowi to podstawę do podziału tej grupy na dwie podgrupy. Do I podgrupy zaliczane są te

kationy, których siarczki nie rozтворяją się w podanych wyżej odczynnikach, a mianowicie ołowiawy, rtęciowy, miedziowy, bizmutawy i kadmowy. Drugą podgrupę stanowią pozostałe kationy, czyli arsenawy, antymonawy, cynawy, i cynowy.

III grupa obejmuje kationy tworzące trudno rozpuszczalne siarczki z odczynnikiem grupowym, którym w tym przypadku jest również siarkowodor, ale reakcje strącania są prowadzone w środowisku zasadowym (amoniakalnym), a mianowicie: cynkowy (Zn^{2+}), nikławy (Ni^{2+}), kobaltawy (Co^{2+}), manganawy (Mn^{2+}), żelazawy (Fe^{2+}), żelazowy (Fe^{3+}), glinowy (Al^{3+}) oraz chromowy (Cr^{3+}). Pamiętać należy jednak, że otrzymanie siarczków glinu i chromu z roztworów wodnych jest niemożliwe z uwagi na hydrolizę oraz znacznie mniejszą rozpuszczalność odpowiednich wodorotlenków. Otrzymany w tych warunkach osad zawierać zatem będzie wodorotlenki glinu i chromu obok siarczków pozostałych kationów tej grupy.

Odczynnikiem grupowym IV grupy analitycznej jest węglan amonowy w środowisku amoniakalnym. Do grupy tej zaliczane są kationy jakie tworzą pierwiastki II grupy układu okresowego - wapniowy (Ca^{2+}), strontowy (Sr^{2+}) oraz barowy (Ba^{2+}). Wydzielane one są z roztworu w postaci trudno rozpuszczalnych węglanów.

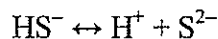
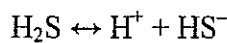
V grupa analityczna zawiera kationy, które z większością znanych anionów tworzą dobrze lub bardzo dobrze rozpuszczalne sole. Grupa ta nie posiada zatem odczynnika grupowego, a zaliczamy do niej kationy jakie tworzą pierwiastki I grupy układu okresowego - litowy (Li^{+}), sodowy (Na^{+}), potasowy (K^{+}) a także magnezowy (Mg^{2+}) i amonowy (NH_4^{+}).

Systematyczny tok postępowania, polegający na kolejnym wprowadzaniu odczynników grupowych do badanego roztworu, przy zachowaniu wymaganych warunków pH, a następnie oddzieleniu powstałych osadów, prowadzi do znacznego ograniczenia obszaru poszukiwań.

Pamiętać jednak należy, że odczynniki grupowe muszą być stosowane tylko w podanej kolejności. Jakakolwiek zmiana nie da pożądaných efektów, bowiem np. większość omawianých kationów tworzy trudno rozpuszczalne węglany, a w środowisku amoniakalnym wytrąca się siarczki z kationami należącymi do pierwszych trzech grup.

Jak można zauważyć, siarczki metali są podstawową grupą połączeń, dominującą w analizie jakościowej kationów. Wynika to z możliwości ich selektywnego wytrącenia na skutek dużých różnic rozpuszczalności (a właściwie dzięki zróżnicowanym wartościom iloczynów rozpuszczalności), oraz właściwości siarkowodoru w roztworach wodnych.

Siarkowodór ulega w wodzie dwustopniowej dysocjacji:



W temperaturze 25°C stałe dysocjacji dla kolejnych etapów dysocjacji wynoszą zatem:

$$K_{c,1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1 \cdot 10^{-7}$$

$$K_{c,2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1 \cdot 10^{-15}$$

iloczyn tych stałych wynosi

$$K_c = K_{c,1} \cdot K_{c,2} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1 \cdot 10^{-22}$$

Stężenie nasyconego, wodnego roztworu siarkowodoru wynosi ok. 0.1 mol/dm³, możemy więc przyjąć że [H₂S] = 0.1, a zatem:

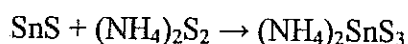
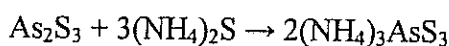
$$[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = 10^{-23}$$

Równanie to wskazuje, że stężenie jonów siarczkowych w roztworze wodnym jest odwrotnie proporcjonalne do kwadratu stężenia jonów wodorowych, a w silnie kwaśnych roztworach, przy pH ≈ 0.5, jest znikomo małe i wynosi 10⁻²² mol/dm³. Przy takim stężeniu jonów siarczkowych mogą wytrącić się tylko te siarczki, których iloczyny rozpuszczalności są bardzo małe (II grupa kationów). Siarczki o większych iloczynach rozpuszczalności mogą wytrącić się tylko z roztworów o większym stężeniu jonów siarczkowych, które jest możliwe do osiągnięcia w roztworach o wyższym pH - słabo kwaśnych lub zasadowych. I tak np. w roztworze (NH₄)₂S o stężeniu 0.1 mol/dm³ stężenie jonów siarczkowych wynosi 2·10⁻⁵ mol/dm³. w takich warunkach mogą wytrącać się siarczki III grupy. Iloczyny rozpuszczalności oraz wartości pH przy których mogą być wytrącane wybrane siarczki zestawiono w tablicy.

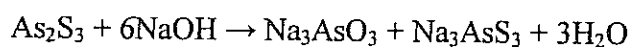
Tablica pH wytrącania i iloczynu rozpuszczalności siarczków.

Siarczek	Barwa	Iloczyn rozpuszczalności	pH wytrącania
HgS	czarny	$4.1 \cdot 10^{-53}$	Wytrącają się w każdym środowisku począwszy od pH = 0.5
Ag ₂ S	czarny	$1.0 \cdot 10^{-49}$	
CuS	czarny	$8.5 \cdot 10^{-45}$	
Bi ₂ S ₃	brunatny	$1.5 \cdot 10^{-36}$	
CdS	żółty	$3.6 \cdot 10^{-29}$	
PbS	czarny	$4.2 \cdot 10^{-28}$	
As ₂ S ₃	żółty	$4.0 \cdot 10^{-29}$	Wytrącają się tylko w roztworach silnie kwaśnych przy pH ≤ 0.5
Sb ₂ S ₃	pomarańczowy	$1.0 \cdot 10^{-30}$	
SnS	brunatny	$1.0 \cdot 10^{-29}$	
ZnS	biały	$1.2 \cdot 10^{-23}$	Wytrącają się tylko w roztworach alkalicznych, ZnS może wytrącić się przy pH = 7.2
CoS	czarny	$1.0 \cdot 10^{-22}$	
NiS	czarny	$1.0 \cdot 10^{-21}$	
FeS	czarny	$5.0 \cdot 10^{-18}$	
MnS	cielisty	$1.0 \cdot 10^{-15}$	

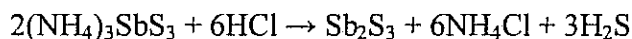
Jak już wcześniej podano, niektóre siarczki z kationami II grupy rozтворяją się w siarczku lub wielosiarczku amonowym, a także w wodorotlenkach metali alkalicznych (As₂S₃, Sb₂S₃, SnS₂, SnS). Tworzą się wówczas rozpuszczalne siarkosole np.:



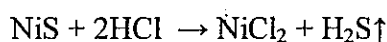
lub też mieszanina siarko- i tlenosoli rozpuszczalnych w wodzie:



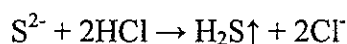
Tworzące się w wyniku reakcji siarkosole ulegają rozkładowi pod wpływem mocnych kwasów z ponownym utworzeniem siarczku i wydzielaniem gazowego siarkowodoru:



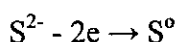
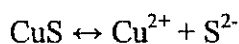
Większość siarczków ulega rozтворzeniu w rozcieńczonych, mocnych kwasach nieutleniających np. 2M HCl:



Dotyczy to siarczków o niezbyt niskich wartościach iloczynów rozpuszczalności, dla których obniżenie pH roztworu nad osadem powoduje przesunięcie równowagi dysocjacji w kierunku tworzenia się siarkowodoru, co w konsekwencji zmniejsza stężenie jonów siarczkowych w roztworze nad osadem, czego następstwem jest przechodzenie kolejnych porcji siarczku do roztworu:



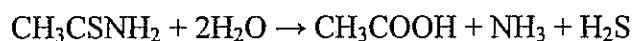
Część siarczków roztwarza się dopiero w obecności kwasów o charakterze utleniającym (CuS, CdS, Bi₂S₃). Stężenie jonów siarczkowych w roztworze nad osadem jest tu zbyt małe aby nawet mocny kwas był w stanie naruszyć tu równowagę. Równowagę tę zmieniają dopiero silne utleniacze, utleniając jony siarczkowe do wolnej siarki np.:



Najtrudniej rozpuszczalny jest siarczek rtęciowy (HgS), który dla przeprowadzenia go do roztworu wymaga bardzo silnego utleniacza jakim jest woda królewska.

Siarkowódór jako odczynnik grupowy jest obecnie stosowany bardzo rzadko.

Zastępuje go znacznie mniej kłopotliwy w laboratorium amid kwasu tiooctowego (AKT), który w warunkach prowadzenia reakcji ulega powolnej hydrolizie



a powstający w jej wyniku siarkowódór jest natychmiast zużywany na tworzenie tego z siarczków, którego iloczyn rozpuszczalności może być przekroczony. Siarczki wytrącają się zatem kolejno, zgodnie z malejącymi wartościami iloczynów rozpuszczalności. Sytuacja taka jest w analizie jakościowej niezwykle korzystna, osady są wytrącane selektywnie a powolna hydroliza

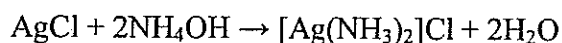
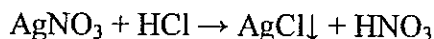
tioacetamidu prowadzi w konsekwencji do powolnej krystalizacji, dzięki czemu otrzymywane osady są grubokrystaliczne, łatwe do sączenia.

Inne reakcje kationów

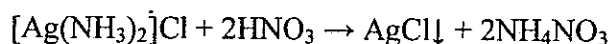


Większość soli srebrowych jest trudnorozpuszczalna w wodzie. Dość dobrze rozpuszczalny jest siarczan srebrowy Ag_2SO_4 , dobrze rozpuszczają się azotan AgNO_3 i nadchloran AgClO_4 .

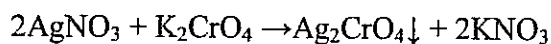
- Kation Ag^+ tworzy trwałe kompleksy z amoniakiem $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, z roztworami tiosiarczanów $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ i cyanków $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Większość soli srebra rozpuszcza się zatem w nadmiarze tych odczynników,
- jon Ag^+ łatwo redukuje się do metalu, stąd w obecności wielu reduktorów wydziela się czarny osad metalicznego srebra,
- kwas solny i rozpuszczalne chlorki wytrącają z roztworów soli srebra biały, serowaty osad chlorku srebrowego, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika kompleksującego np. amoniaku:



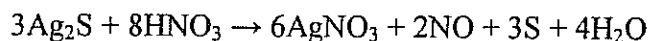
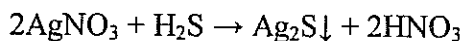
Po zakwaszeniu roztworu osad AgCl wytraca się ponownie:



- roztwór chromianu potasowego wytrąca z roztworów soli srebrowych czerwono-brunatny osad chromianu srebrowego, roztwarzający się w rozcieńczonym kwasie azotowym i amoniaku:



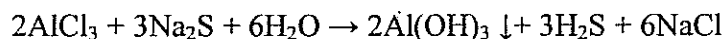
- jony S^{2-} wytrącają czarny osad siarczku srebra Ag_2S , rozpuszczalny w rozcieńczonym HNO_3 na gorąco:



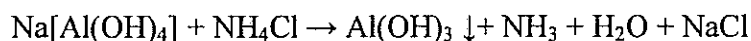


Azotan, chlorek i siarczan glinowy łatwo rozpuszczają się w wodzie. Pozostałe trudnorozpuszczalne sole glinowe rozpuszczają się w roztworze wodorotlenku sodowego w wyniku powstawania glinianów.

- jony siarczkowe wytrącają z roztworów soli glinowych nie siarczki, lecz trudniej rozpuszczalny, biały, koloidalny wodorotlenek glinowy:



- ogrzewanie glinianów z solami amonowymi w roztworze wodnym powoduje wytrącanie się wodorotlenku i wydzielenie amoniaku:

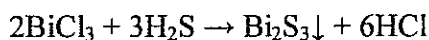


- aluminon w środowisku octanu amonowego tworzy z solami glinu trudnorozpuszczalny różowy związek kompleksowy.
- alizaryna w środowisku o pH 4-5 (bufor octanowy) tworzy z jonami glinowymi czerwony trudnorozpuszczalny związek.



Większość soli bizmutu jest trudnorozpuszczalna w wodzie. Do łatwo rozpuszczalnych należą azotan, chlorek i siarczan. W trakcie rozpuszczania sole te ulegają jednak hydrolizie, tworząc białe, trudnorozpuszczalne sole zasadowe. Proste jony Bi^{3+} istnieją tylko w silnie zakwaszonych roztworach.

- siarkowódór wytrąca z roztworu soli bizmutowych ciemnobrunatny siarczek bizmutawy:

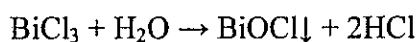


Bi_2S_3 nie rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach na zimno, w siarczkach amonu i metali alkalicznych.

Rozpuszcza się w gorącym rozcieńczonym HNO_3 i w gorącym stężonym HCl .

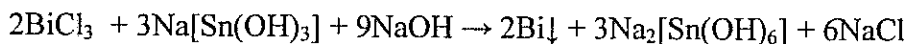


- rozcieńczanie wodą roztworu soli bizmutowej powoduje wydzielenie się białego osadu soli bizmutylowych:



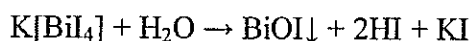
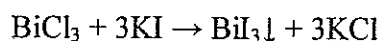
Powstający osad nie rozpuszcza się w roztworach wodorotlenków alkalicznych.

- cynin sodowy redukuje jony Bi^{3+} powodując wytrącenie się czarnego osadu metalicznego bizmutu:



Roztwór cyninu sodowego przygotowuje się dodając rozcieńczony roztwór NaOH do roztworu SnCl_2 do chwili rozpuszczenia powstałego początkowo białego osadu wodorotlenku cynawego.

- jodek potasowy wytrąca w środowisku kwaśnym z roztworów soli bizmutu brunatnoczarny osad jodku bizmutawego BiI_3 , rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika z utworzeniem pomarańczowego, rozpuszczalnego w wodzie jodobizmutynu potasowego $\text{K}[\text{BiI}_4]$. Jodobizmutyn potasowy rozcieńczony wodą hydroлізуje z utworzeniem pomarańczowego osadu jodku bizmutylowego BiOI :

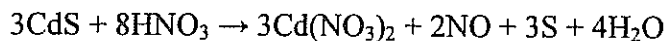
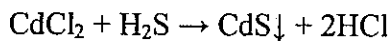


Cd^{2+}

Większość soli kadmowych jest trudnorozpuszczalna w wodzie. Dobrze rozpuszczalne sole to azotan, chlorek, chloran, octan, siarczan. Jony kadmu tworzą kompleksy z amoniakiem, tiosiarczanem, cyjankami.

- siarkowodór wytrąca z roztworów soli kadmowych osad siarczku CdS o barwie od żółtej do pomarańczowej w zależności od pH roztworu.

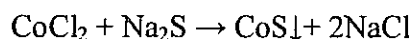
Siarczek kadmu roztwarza się łatwo w gorącym rozcieńczonym HNO_3 :



Co^{2+}

Solami łatworozpuszczalnymi są azotan, chlorek i siarczan. Uwodnione jony kobaltawe mają zabarwienie różowe, w stanie bezwodnym są niebieskie.

- jony S^{2-} wytrącają z obojętnych lub zasadowych roztworów zawierających jony Co^{2+} czarny osad siarczku kobaltawego CoS . CoS nie roztwarza się w kwasie octowym i w rozcieńczonym kwasie solnym. Roztwarza się na gorąco w HNO_3 :

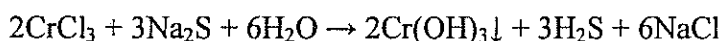


- jony SCN^- w roztworach zawierających jony Co^{2+} w środowisku obojętnym lub słabo kwaśnym zabarwiają roztwór na kolor niebieski na skutek powstawania rodanokobaltynu. Związek ten można wyekstrahować alkoholem amyłowym, wówczas warstwa alkoholowa zabarwia się na niebiesko.

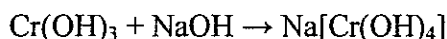


Większość soli chromowych jest trudnorozpuszczalna w wodzie. Łatwo rozpuszczają się azotan, chlorek, siarczan chromowy.

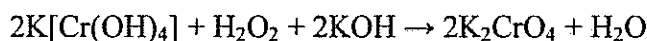
- jony S^{2-} wytrącają z roztworów zawierających jony Cr^{3+} nie siarczek, lecz szarozielony lub szarofioletowy osad wodorotlenku chromowego $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



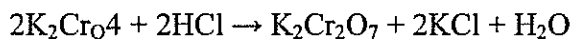
- wodorotlenek chromowy łatwo rozpuszcza się w nadmiarze wodorotlenku sodowego tworząc zielony roztwór chrominu sodowego. Podczas ogrzewania chrominy ulegają hydrolyzie i ponownie wytrąca się wodorotlenek chromowy:



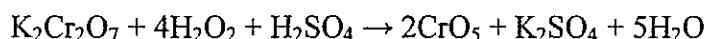
- pod wpływem utleniaczy w środowisku zasadowym chrominy przekształcają się w żółte chromiany:



Zakwaszenie roztworu powoduje powstanie pomarańczowego dwuchromianu:



Nadtlenek wodoru (H_2O_2) tworzy z jonami $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ w środowisku słabo kwaśnym (H_2SO_4) nadtlenek chromu:

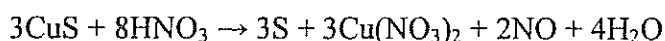
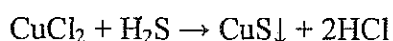


ekstrahowany eterem lub alkoholem amyłowym z ciemnoniebieskim zabarwieniem. W środowisku wodnym jest nietrwały i szybko ulega rozkładowi z wydzieleniem tlenu.

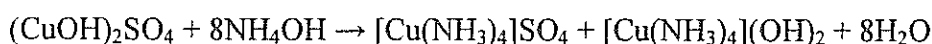
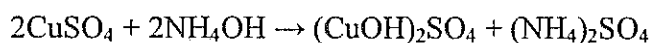
Cu²⁺

Większość soli miedziowych jest trudnorozpuszczalna w wodzie. Solami łatwo rozpuszczalnymi są azotan, chlorek, siarczan. Uwodnione sole miedziowe mają barwę niebieską, bezwodne są białe.

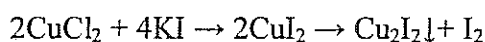
- siarkowódor wytrąca z roztworów zawierających jony Cu²⁺ czarny osad siarczku miedziowego CuS. Nie rozтворя się on w rozcieńczonych kwasach mineralnych, lecz rozтворя się w gorącym, rozcieńczonym HNO₃.



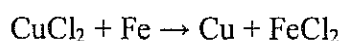
- pod działaniem nadmiaru rozcieńczonego roztworu amoniaku jony Cu²⁺ tworzą jon kompleksowy o charakterystycznej ciemnoniebieskiej barwie:



- jony I⁻ wytrącają z roztworów zawierających jony Cu²⁺ czarny osad CuI₂ (widoczny tylko w stężonym roztworze), który rozkłada się na biały osad jodku miedziowego Cu₂I₂ i wolny jod, który barwi roztwór na kolor brunatny:



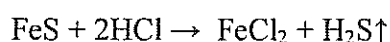
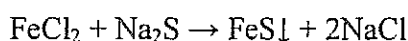
- metale stojące w szeregu napięciowym przed miedzią np. glin, cynk, żelazo, wypierają wolną miedź z roztworów jej soli:



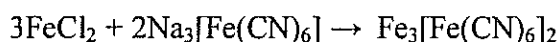
Fe²⁺

Uwodnione sole żelazawe mają zabarwienie zielonkawe, bezwodne są białe lub żółte. Większość soli jest trudnorozpuszczalna w wodzie, z wyjątkiem azotanu, siarczynu, chlorku. Sole żelazawe łatwo utleniają się do soli żelazowych.

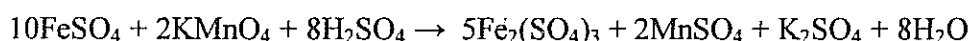
- jony S²⁻ w środowisku obojętnym wytrącają z roztworów zawierających jony Fe²⁺ czarny osad siarczku żelazowego. Osad łatwo rozтворя się w kwasach z wydzielaniem siarkowodoru:



- jony $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ wytrącają z roztworów zawierających jony Fe^{2+} w środowisku kwaśnym lub obojętnym ciemnobłękitny osad cyjanożelazianu żelazowego $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (tzw. błękit Turnbulla):

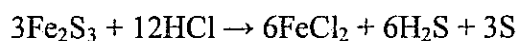
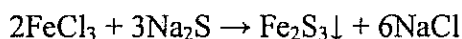


- sole żelazowe łatwo utleniają się do żelazowych np. w reakcji z nadmanganianem potasowym w środowisku kwaśnym:

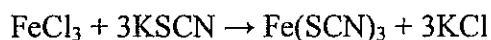


Uwodnione sole żelazowe mają zabarwienie ciemnożółte. Większość soli z wyjątkiem azotanu, siarczynu, chlorku jest trudnorozpuszczalna w wodzie.

- jony S^{2-} wytrącają z obojętnych i zasadowych roztworów zawierających jony Fe^{3+} czarny osad siarczku żelazowego, łatwo roztopialny w kwasach, nawet w CH_3COOH . Podczas roztopiania zachodzi redukcja Fe^{3+} do Fe^{2+} i utlenienie S^{2-} do S , wskutek czego roztwór mętnieje od wydzielonej koloidalnej siarki:



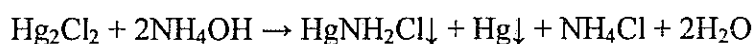
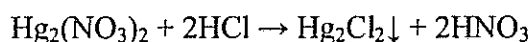
- jony SCN^- w słabo zakwaszonym roztworze soli żelazowych powodują zabarwienie krwistoczerwone wskutek powstawania rodanku żelazowego, a w przypadku nadmiaru jonów SCN^- , jonów kompleksowych (przy czym zabarwienie pogłębia się):



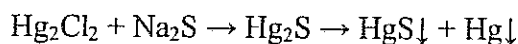
Czułość tej reakcji jest bardzo duża.



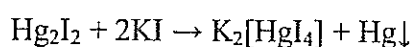
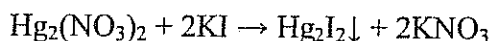
- jony Cl^- wytrącają z roztworów zawierających jony Hg_2^{2+} biały osad chlorku rtęciowego, nieroztopialny w rozcieńczonych kwasach. Hg_2Cl_2 jest roztopialny w wodzie królewskiej. Pod wpływem działania amoniaku na Hg_2Cl_2 powstaje biały amidochlorek rtęciowy HgNH_2Cl i metaliczna rtęć, wskutek czego osad czernieje.



- jony S^{2-} wytrącają z kwasnych roztworów zawierających jony Hg_2^{2+} czarny osad siarczku rtęciowego HgS z wydzieleniem metalicznej rtęci. Siarczek rtęciowy rozтворя się w wodzie królewskiej

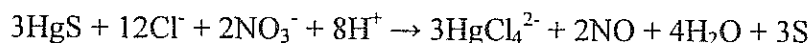


- jony I^- wytrącają żółtawozielony osad jodku rtęciowego Hg_2I_2 , rozтворяalny w nadmiarze odczynnika z wydzieleniem metalicznej rtęci oraz utworzeniem bezbarwnego kompleksowego jonu jodortęcianowego:

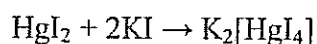


Sole rtęciowe są trudnorozpuszczalne w wodzie z wyjątkiem azotanu, chlorku i siarczynu.

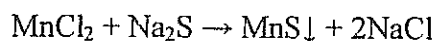
- jony S^{2-} z roztworu zawierającego jony Hg^{2+} wytrącają osad początkowo biały, przechodzący w żółty a wreszcie czarny siarczek rtęciowy HgS . Barwne osady pośrednie to sole podwójne (np. $HgCl_2 \cdot 2HgS$). HgS jest jednym z najtrudniej rozpuszczalnych osadów. Rozpuszczalność jego wynosi ok. $1.4 \cdot 10^{-24} g/dm^3$. HgS łatwo rozтворя się w wodzie królewskiej:



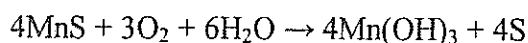
- jony I^- wytrącają z roztworów zawierających jony Hg^{2+} czerwony osad jodku rtęciowego HgI_2 , rozтворяalny w nadmiarze odczynnika z utworzeniem bezbarwnego jonu kompleksowego:



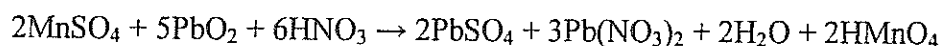
- jony S^{2-} wytrącają z roztworów zawierających jony Mn^{2+} cielisty osad siarczku manganowego MnS , rozтворяalny w rozcieńczonych kwasach mineralnych i w kwasie octowym:



Osad ten na powietrzu brązowieje wskutek utlenienia i hydrolizy:



- dwutlenek ołowiu w obecności stężonego HNO_3 utlenia Mn^{2+} do MnO_4^- . Po rozcieńczeniu wodą roztwór ma barwę fioletowoczerwoną:

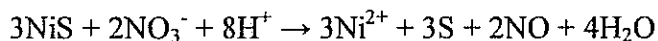
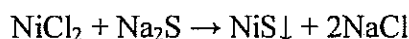


Obecność chlorków i kwasu solnego przeszkadza w tej reakcji.

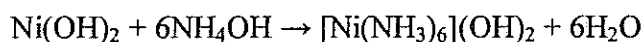


Większość soli niklawych jest trudnorozpuszczalna. Solami łatworozpuszczalnymi w wodzie są: azotan, chlorek i siarczan. Uwodnione sole niklawe mają zabarwienie zielone, w stanie bezwodnym są żółte. Kation Ni^{2+} tworzy kompleksy z amoniakiem i cyjankami.

- jony S^{2-} wytrącają z obojętnego lub zasadowego roztworu soli niklawych czarny osad siarczku niklawego NiS . Nie roztwarza się on w rozcieńczonych kwasach, roztwarza się natomiast w kwasie azotowym i w wodzie królewskiej:

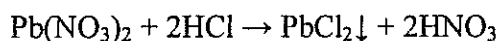


- dwumetylogliksym dodany do kwaśnego roztworu soli niklawej po zobojętnieniu amoniakiem tworzy różowy osad soli wewnątrzkompleksowej.
- wodorotlenek niklawy rozpuszcza się w nadmiarze amoniaku z utworzeniem kompleksowego jonu $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ o charakterystycznej szafirowofioletowej barwie.

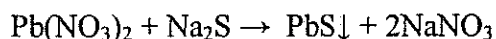


Większość soli jest trudnorozpuszczalna w wodzie. Spośród prostych soli najtrudniej rozpuszczalny jest PbS $K_r=3 \cdot 10^{-15}$, chromian PbCrO_4 $K_r=1 \cdot 10^{-7}$, węglan PbCO_3 i chlorek PbCl_2 . Rozpuszczalne w wodzie sole to azotan i octan.

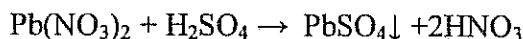
- jony Cl^- wytrącają z roztworów zawierających sole ołowiane biały krystaliczny osad chlorku ołowianego PbCl_2 . Jest on rozpuszczalny w gorącej wodzie, a po ochłodzeniu roztworu krystalizuje ponownie w postaci igieł.



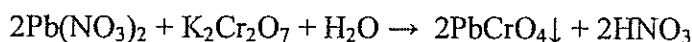
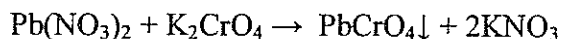
- jony S^{2-} wytrącają czarny osad siarczku ołowianego, który jest roztwarzalny w gorącym rozcieńczonym HNO_3 :



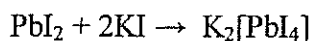
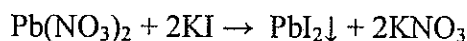
- jony SO_4^{2-} wytrącają biały osad siarczanu ołowiawego PbSO_4 , roztworzalny w stężonych roztworach octanu amonowego i winianu amonowego:



- jony CrO_4^{2-} i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ wytrącają żółty osad chromianu ołowiawego PbCrO_4 .



- jony I^- wytrącają żółty osad jodku ołowiawego, który podobnie jak chlorek rozpuszcza się w gorącej wodzie i po ochłodzeniu krystalizuje ponownie w postaci charakterystycznych igieł. PbI_2 rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika strącającego:

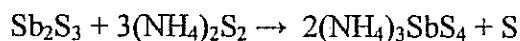
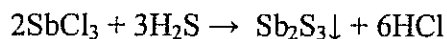


Sb^{3+}

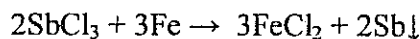
Do soli łatwo rozpuszczalnych w wodzie należą: chlorek, azotan, siarczan. Rozcieńczanie wodą roztworu soli antymonowych powoduje wydzielanie się białego osadu soli zasadowych w wyniku hydrolizy. Osad ten rozтворя się w kwasie winowym.

- jony S^{2-} w środowisku kwaśnym wytrącają pomarańczowoczerwony osad siarczku antymonowego Sb_2S_3 .

Rozтворя się on w stężonym HCl , wielosiarczku amonowym oraz wodorotlenku sodowym:



- metale: cynk, żelazo, cyna wydzielają z roztworów soli antymonu metaliczny antymon w postaci czarnego osadu:

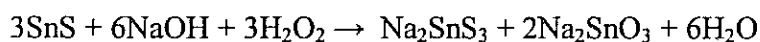
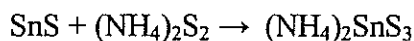
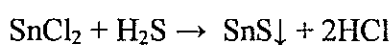


Wydzielony czarny osad antymonu nie rozтворя się w kwasie solnym, kwas azotowy przeprowadza antymon w biały osad kwasu antymonowego.

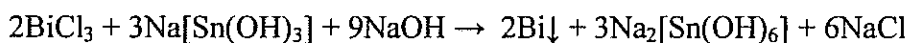
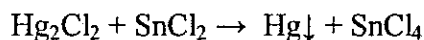
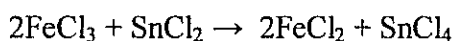


Większość soli cynawych jest trudnorozpuszczalna w wodzie. Do rozpuszczalnych należą: azotan, chlorek, siarczan. Sole cynawe w trakcie rozpuszczania w wodzie lub rozcieńczania ich silnie kwaśnych roztworów ulegają hydrolizie z wydzieleniem białego osadu. Na powietrzu sole cynawe łatwo utleniają się do soli cynowych.

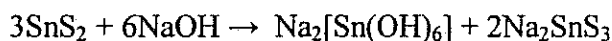
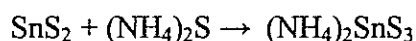
- jony S^{2-} wytrącają z kwaśnych roztworów brunatny siarczek cynawy. SnS rozтворя się w stężonym kwasie solnym, wielosiarczku amonowym. W wodorotlenku sodowym rozтворя się po uprzednim utlenieniu np. przez działanie nadtlenkiem wodoru.



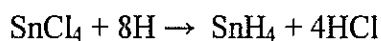
- kationy cynawe wykazują właściwości redukujące w stosunku do soli żelazowych, rtęciowych, bizmutawych:



- jony S^{2-} wytrącają w kwaśnym środowisku jasnożółty osad siarczku cynowego SnS_2 . Osad rozтворя się w stężonym HCl , siarczku i wielosiarczku amonowym i wodorotlenku sodowym.



- bardzo charakterystyczną reakcją dla związków cyny na wszystkich stopniach utlenienia jest ich redukcja do cynowodoru SnH_4 :



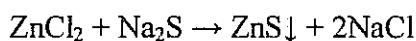
Do porcelanowej parownicy nalewamy stężonego HCl , wrzucamy kilka kawałków cynku i dodajemy roztwór zawierający związek cyny. Mieszamy roztwór probówką wypełnioną wodą, a

następnie probówkę wprowadzamy do płomienia palnika. Niebieskie zabarwienie płomienia jest charakterystyczne dla palącego się cynowodoru.

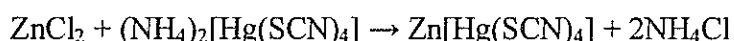


Solami cynku łatwo rozpuszczającymi się w wodzie są azotan, chlorek i siarczan. Pozostałe sole są trudnorozpuszczalne.

- jony S^{2-} wytrącają z obojętnych roztworów zawierających jony cynkowe biały osad siarczku cynkowego ZnS . Siarczek cynkowy roztwarza się w kwasach mineralnych, nie roztwarza się w kwasie octowym.



- czterorodanortęcian amonowy $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ wytrąca z roztworów zawierających jony cynkowe biały osad czterorodanortęcianu cynkowego. W obecności małych ilości soli kobaltu następuje współwytrącanie, zabarwiając osad na niebiesko.



Wykonanie ćwiczenia

W dalszej części zapoznamy się z właściwościami większości znanych siarczków metali, innymi właściwościami pozostałych kationów, tworzonych zarówno przez pierwiastki bloku s jak i dsp oraz z metodą klasycznej analizy jakościowej kationów.

Właściwości siarczków

W pierwszej części ćwiczenia należy kolejno:

- Wytrącić siarczki trwale w roztworach wodnych o niskich wartościach pH, a więc mogące się tworzyć w obecności 2M roztworu HCl . Jako odczynnik strącający stosować będziemy wodny roztwór tioacetamidu (AKT). Wytrącanie należy przeprowadzić w probówkach na gorąco, przy użyciu łaźni wodnej. Do wytrącania pobieramy nie więcej niż 1 cm^3 roztworu rozpuszczalnej soli. Przed dodaniem AKT należy roztwór użytej soli doprowadzić do $\text{pH} \sim 0,5$ za pomocą 2M roztworu HCl – pH kontrolujemy za pomocą papierka

wskaźnikowego - uniwersalnego. Czas wygrzewania w łaźni wodnej nie powinien być krótszy niż 20 minut.

b) Zdekantować roztwór poreakcyjny z nad powstałego osadu, osad siarczków przemyć przez dekantację wodą destylowaną, a następnie przeprowadzić próby roztwarzania otrzymanych siarczków w:

1. 2M roztworze HCl
2. 2M roztworze HNO₃
3. 2M roztworze NaOH

Próby te powinny być przeprowadzone zarówno na zimno, jak i na gorąco przy użyciu łaźni wodnej. W przypadku siarczków, które w obecności podanych wyżej odczynników nie ulegną rozтворzeniu, należy przeprowadzić próby ze stężonym kwasem azotowym (1:1).

Badania te przeprowadzamy pod wyciągiem.

Wszystkie spostrzeżenia zapisać w dzienniku laboratoryjnym. Wyniki przeprowadzonych doświadczeń zestawić w tabeli (barwa siarczku, szybkość osadzania, w jakim odczynniku ulega rozтворzeniu).

c) Wytrącić siarczki trwałe w roztworach o wyższych wartościach pH – a więc w roztworach obojętnych i słabo zasadowych. Jako odczynnik strącający również powinien użyty być AKT. Środowisko wytrącania winno być ustalone za pomocą 2M roztworu amoniaku. W tym celu należy najpierw roztwór soli z której będziemy prowadzić wytrącanie zakwasić 2M roztworem HCl (do pH ~ 0,5) następnie, za pomocą 2M NH_{3(aq)} doprowadzić do pH ~ 7-8, kontrola pH za pomocą papierka uniwersalnego.

d) Przeprowadzić próby roztwarzania otrzymanych siarczków stosując podane wyżej odczynniki. Wyniki zapisać w tabeli.

e) Wykonać reakcje charakterystyczne dla kolejnych kationów.

W drugiej części tego ćwiczenia trzeba samodzielnie wykonać zadanie kontrolne zidentyfikować kation obecny w roztworze rozpuszczonej soli. Identyfikacja winna być przeprowadzona na podstawie:

- odczynu otrzymanego roztworu
- barwy wytrąconego siarczku
- pH jego wytrącania

- właściwości siarczku (jego zachowania w obecności odczynników stosowanych w próbach przeprowadzenia siarczku do roztworu).
- reakcji charakterystycznych.

W oparciu o uzyskane w wyniku przeprowadzonych reakcji informacje zakwalifikować siarczek do jednej z grup, a następnie określić rodzaj kationu zawarty w otrzymanej soli.

Wszystkie przeprowadzone operacje oraz wyciągnięte wnioski na bieżąco zapisywać w dzienniku.

Systematyczna analiza jakościowa

Schemat przedstawia sposób postępowania prowadzący do identyfikacji składników mieszaniny kilku rozpuszczalnych soli (identyfikujemy tylko kationy).

- sprawdzić za pomocą papierka uniwersalnego odczyn otrzymanego roztworu. W oparciu o odczyn roztworu oraz jego barwę można wstępnie wyeliminować obecność w otrzymanym roztworze niektórych kationów.

Do próbki pobrać $\sim 1 \text{ cm}^3$ otrzymanego roztworu i dodać taką samą objętość roztworu HCl (2M). Jeśli wytraci się osad sprawdzić całkowitą jego wytrącenia poprzez ostrożne dodanie (po opadnięciu osadu) 2-3 kropli kwasu. Jeśli osad nie będzie się już wytrącał zlać roztwór z nad osadu, zachować do dalszych badań.

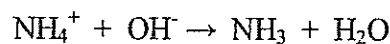
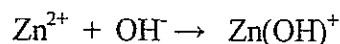
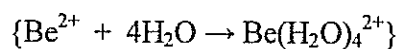
- do osadu chlorków (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}) dodać gorącą wodę destylowaną (mieszać). Jeśli osad ulegnie rozpuszczeniu świadczy to o obecności Pb^{2+} . Jeśli ilość osadu nie ulegnie zmianie, należy zlać nad niego dodaną uprzednio wodę i dodać 2M roztwór amoniaku i energicznie wymieszać. Jeżeli otrzymamy klarowny roztwór to znaczy że w zadaniu mieliśmy rozpuszczoną sól srebrną. Potwierdzenie tego faktu uzyskamy po zakwaszeniu otrzymanego wcześniej amokompleksu 2M roztworem HNO_3 (sprawdzić pH). Czernienie osadu chlorków pod wpływem amoniaku świadczy o obecności soli rtęciowych.
- roztwór otrzymany po oddzieleniu osadu chlorków należy zobojętnić amoniakiem i za pomocą 2M HCl zakwasić do uzyskania pH $\sim 0,5$, a następnie dodać 2 cm^3 roztworu AKT i wstawić do łaźni wodnej na 20 minut. Obserwować co się dzieje w próbce. Jeśli powstanie osad, należy go oddzielić od roztworu przez dekantację. Osad zawierający siarczki II grupy należy poddać działaniu KOH i wody utlenionej na gorąco (1 cm^3 20% KOH, 5 kropli 3% H_2O_2), w celu przeprowadzenia go do roztworu.

Jeśli osad ulegnie rozтворzeniu należy w tak otrzymanym roztworze szukać kationu należącego do II podgrupy II grupy. W przeciwnej sytuacji podjąć próbę przeprowadzenia go do roztworu za pomocą jednego z odczynników stosowanych w poprzednim ćwiczeniu. W osadzie tym będą siarczki I podgrupy II grupy.

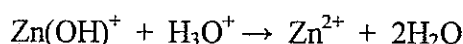
- Roztwór po oddzieleniu siarczków II grupy zubożnić za pomocą amoniaku (pH ~ 7-8) a następnie dodać 2 cm³ AKT i wstawić do gorącej łaźni wodnej na 20 minut aż do całkowitego wytrącenia osadu siarczków III grupy. Osad poddać działaniu rozcieńczonych roztworów HCl, NaOH, ew. NaOH i H₂O₂. Ewentualne rozтворzenie osadu, jego barwa, oraz barwa roztworu otrzymanego przez rozтворzenie siarczku wskażą kation z tej grupy. Potwierdzenie uzyskamy za pomocą wybranej reakcji (np. wytrącenie i właściwości wodorotlenku, itp.).
- Roztwór otrzymany po oddzieleniu siarczków III grupy, zawierający nadmiar amoniaku oraz tioacetamidu zadajemy kwasem solnym (2M) i gotujemy 5 minut. Jeśli pojawi się osad należy go oddzielić, a roztwór odparować do sucha w parownicy. Suchą pozostałość przeprowadzamy do roztworu za pomocą niewielkiej ilości 2M HCl a następnie dodajemy równe objętości 2M roztworów (1 cm³) węglanu oraz chlorku amonowego. Wytrącony osad oddzielić od roztworu. Po dodaniu 2M HCl powinien on ulec całkowicie rozтворzeniu, a z uzyskanego w ten sposób roztworu można wykonać reakcje potwierdzające obecność kationu IV grupy.
- W roztworze uzyskanym po oddzieleniu osadu węglanów należy zidentyfikować kationy V grupy.

2.3. WŁAŚCIWOŚCI KWASOWO – ZASADOWE KATIONÓW

Wszystkie kationy jednordzeniowe, oraz te, które zawierają w swojej strukturze protony, wykazują jedynie właściwości kwasowe przejawiające się w zdolności do wiązania dipoli wody, prostych anionów np. O^{2-} , OH^- , F^- itd., lub oddawania protonów:



Złożone oksokationy i hydroksokationy mogą wykazywać również właściwości zasadowe reagując jako donory O^{2-} lub OH^- :



Kationy wykazują zróżnicowane właściwości kwasowe, które zależne są od ładunku kationu i jego promienia jonowego, co ujmuje tzw. potencjał jonowy Cartledge'a lub bardziej dokładnie tzw. siła elektroujemności będąca stosunkiem elektroujemności kationu do jego promienia:

$$Q_k = \frac{q}{r} \text{ lub } E_r = \frac{E_k}{r}$$

gdzie: Q_k - potencjał jonowy E_r - siła elektroujemności

q - ładunek kationu E_k - elektroujemność kationu (eV)

r - standardowy promień jonowy dla liczby koordynacyjnej 6 (pm)

Wartości promieni jonowych, elektroujemności, potencjałów jonowych i sił elektroujemności dla kationów zestawiono w tablicy 6.

Należy podkreślić, że Q_k jak i E_r nie określają precyzyjnie różnic kwasowości pomiędzy kationami, gdyż proste wielkości użyte do ich wyznaczenia nie ujmują ich pełnej charakterystyki np. promień jonowy odniesiony jest do liczby koordynacyjnej 6, a w wielu przypadkach kationy mają inne liczby koordynacyjne, nie jest również uwzględniony, czasami znaczny, udział wiązania kowalencyjnego. Do takich kationów, których kwasowość jest wyższa od standardowej, podanej w tablicy 6 należą kationy pierwiastków bloku sp o $e_v=2$ (As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+}), silnie polaryzowalny kation Hg^{2+} oraz polaryzowalne kationy pierwiastków bloku dsp- Ag^+ , Cu^{2+} .

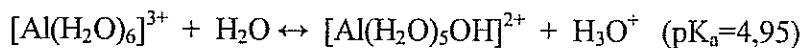
Szereg właściwości chemicznych kationów w roztworach wodnych związanych jest z ich zróżnicowaną kwasowością m.in. stopień hydratacji i związane z nim ciepła hydratacji, stopień hydrolizy, pH wytrącania wodorotlenków, rozpuszczalność związków.

Tablica 6. Charakterystyka kationów

r - promienie jonowe dla l.k.=6 wg Shannona-Prewitta (a- wg Ahrensa) w pm (HS - kationy o wysokim spinie), E_j - energia wiązania elektronu przez kation w eV; E_r - siła elektroujemności Q_k - potencjał jonowy $Q_k \cdot 10^2$ (ład.elem./pm)

A^{n+}	r	E_j	E_r	Q_k	A^{n+}	r	E_j	E_r	Q_k
Cs^+	170	3,89	3,67	0,59	Zn^{2+}	74,	17,89	38,5	2,68
Rb^+	149	4,17	4,50	0,67	Lu^{3+}	86,1	20,96	39,0	3,48
K^+	138	4,34	5,04	0,72	Sm^{3+}	95,8	23,4	39,1	3,13
Tl^+	150	6,1	6,52	0,67	Dy^{3+}	91,2	22,8	40,0	3,29
Na^+	102	5,14	8,07	0,98	Bi^{3+}	102	25,56	40,1	2,94
Ag^+	115	7,57	10,5	0,87	Ho^{3+}	90,1	22,84	40,6	3,33
Li^+	74	5,39	11,67	1,35	Er^{3+}	89	22,74	40,9	3,37
Ba^{2+}	136	9,95	11,72	1,47	Ni^{2+}	69	18,15	42,1	2,90
Eu^{2+}	117	11,24	15,4	1,71	Eu^{3+}	94,7	24,9	42,2	3,17
Sr^{2+}	113	10,98	15,57	1,77	Tm^{3+}	88	23,7	43,1	3,41
Ca^{2+}	100	11,87	19,02	2,0	Cu^{2+}	73	20,3	44,5	2,74
Pb^{2+}	118	15,03	20,41	1,69	Yb^{3+}	86,8	25,03	46,2	3,46
Sn^{2+}	93 _a	14,63	25,2	2,15	Th^{4+}	100	29,38	47,1	4,00
Cd^{2+}	95	16,84	28,4	2,10	Sc^{3+}	74,5	24,75	53,2	4,03
La^{3+}	104,5	19,1	29,3	2,87	Tl^{3+}	88,5	29,8	54,2	3,39
Hg^{2+}	102	18,65	29,3	1,96	In^{3+}	80	28,03	56,1	3,75
Mn^{2+}	82 _{HS}	15,64	30,5	2,44	Hf^{4+}	71	31,0	69,9	5,63
Cr^{2+}	82 _{HS}	16,5	32,2	2,44	Ge^{4+}	80	36,8	73,6	5,00
Ce^{3+}	103,4	20,98	32,5	2,9	Zr^{4+}	72	33,99	75,6	5,55
Mg^{2+}	72	15,03	33,4	2,78	Ga^{3+}	62	31,7	79,3	4,17
Fe^{2+}	77 _{HS}	16,18	33,7	2,60	Cr^{3+}	61,5	31	80,8	4,88
Pr^{3+}	99,7	21,62	34,7	3,01	Be^{2+}	35 _a	18,21	83,4	5,71
Gd^{3+}	93	20,63	35,5	3,22	Al^{3+}	53	28,44	85,9	5,66
Nd^{3+}	98,3	22,1	36,0	3,05	Pb^{4+}	77,5	42,3	87,4	5,16
Y^{3+}	90	20,46	36,4	3,33	Sn^{4+}	69	39,6	91,9	5,80
Co^{2+}	74,5 _{HS}	17,05	36,6	2,68	Ti^{4+}	60,5	43,24	114,5	6,11
Tb^{3+}	92,3	21,9	38,0	3,25					

Kationy w roztworach wodnych wiążą dipole wody z mocą zależną od kwasowości kationu, a w przypadku kationów o dużej kwasowości silnie związane drobiny wody ulegają kwasowej dysocjacji przekazując protony do niezwiązanych drobin wody (hydroliza kationowa) np:



co powoduje powstanie odczynu kwaśnego roztworów soli zawierających takie kationy (jeśli anion soli nie ulega hydrolizie).

Biorąc pod uwagę kationy zestawione w tabelicy 6, hydrolizie będą ulegały kationy o wartości E_r większej od około 30nN (z wyłączeniem Sn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} i Hg^{2+}).

Naruszając równowagę hydrolityczną przez usuwanie jonów H_3O^+ w wyniku dodawania roztworu mocnej zasady, zwiększamy stężenie hydroksokationów, które następnie ulegają reakcjom polimeryzacji prowadząc w efekcie do wytrącenia trudnorozpuszczalnych wodorotlenków. Kationy o małej kwasowości ($E_r < 12$ z wyłączeniem Ag^+ - tab.6), tworzą wodorotlenki rozpuszczalne w wodzie, pozostałe są trudnorozpuszczalne o iloczynach rozpuszczalności zestawionych w tabelicy 7.

Tabela 7. Iloczyny rozpuszczalności wodorotlenków

A(OH) _n	Ir	pIr	A(OH) _n	Ir	pIr
LiOH	$4 \cdot 10^{-2}$	1,4	Sn(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-27}$	26,2
Ba(OH) ₂	$5 \cdot 10^{-3}$	2,3	La(OH) ₃	$2 \cdot 10^{-19}$	18,7
Sr(OH) ₂	$3,2 \cdot 10^{-4}$	3,5	Ce(OH) ₃	$3,5 \cdot 10^{-20}$	19,82
Ca(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-6}$	5,26	Y(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-25}$	24,2
Mg(OH) ₂	$6 \cdot 10^{-10}$	9,22	Sc(OH) ₃	$1 \cdot 10^{-27}$	27
Mn(OH) ₂	$1,9 \cdot 10^{-13}$	12,72	Cr(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-31}$	30,2
Ni(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-15}$	14,7	Al(OH) ₃	$1 \cdot 10^{-32}$	32,0
Co(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-15}$	14,8	In(OH) ₃	$5 \cdot 10^{-34}$	33,3
Fe(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-15}$	15,0	Ga(OH) ₃	$7,1 \cdot 10^{-36}$	35,15
Cr(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-17}$	17,0	Fe(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-38}$	37,15
Zn(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-18}$	17,15	Th(OH) ₄	$3,2 \cdot 10^{-45}$	44,5
Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	19,66	Zr(OH) ₄	$1,1 \cdot 10^{-54}$	53,9
Pb(OH) ₂	$1,1 \cdot 10^{-20}$	19,96	Sn(OH) ₄	$1 \cdot 10^{-57}$	57
Be(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-22}$	21,2	Pb(OH) ₄	$6,5 \cdot 10^{-71}$	70,2

Wodorotlenki niektórych kationów wymienionych w tablicy 6 nie zostały dotychczas otrzymane. Dotyczy to głównie kationów silnie polaryzowalnych tworzących z anionami OH⁻ silne wiązania kowalencyjne, co ułatwia przebieg reakcji kondensacji pomiędzy tworzącymi się hydroksokationami, a w efekcie prowadzi do wytrącenia się, nie wodorotlenku a oksowodorotlenku lub tlenku. W taki sposób zachodzi wytrącanie oksowodorotlenków (najczęściej uwodnionych, amorficznych) z kationami- Sn²⁺, Sb³⁺, Bi³⁺, Tl³⁺, Hf⁴⁺, Ge⁴⁺, Zr⁴⁺, Pb⁴⁺, Sn⁴⁺, Ti⁴⁺. Z roztworów zawierających kationy- Ag⁺, Hg²⁺ i na gorąco Cu²⁺ wytrącają się odpowiednie tlenki - Ag₂O, HgO i CuO. Praktycznie wszystkie trudnorozpuszczalne wodorotlenki i oksowodorotlenki z kationami o E_r > 20nN (tab. 6) wykazują właściwości amfoteryczne tj. reagują z mocnymi zasadami tworząc hydroksosole, zaś reakcja z kwasami prowadzi do otrzymania uwodnionych kationów (amfoteros - z greckiego (αμφοτερως), oznacza "na dwa sposoby". Utworzone hydroksosole zawierają aniony o różnych stechiometriach od [A(OH)₃]ⁿ⁻ np. [Sn(OH)₃]⁻ przez [A(OH)₄]ⁿ⁻ np. [Zn(OH)₄]²⁻, [A(OH)₆]³⁻ np. [Al(OH)₆]³⁻, do anionów o jeszcze wyższych liczbach koordynacyjnych w przypadku jonów Ln³⁺. Liczba koordynacyjna w hydroksoanionach zależy jest od promienia centralnego kationu i udziału wiązania kowalencyjnego. Dla większości kationów tworzenie hydroksoanionów wymaga użycia stężonych roztworów mocnych zasad, zaś w rozcieńczonych roztworach ulegają one całkowitej hydrolizie w wyniku której wytrącają się z powrotem wodorotlenki. W rozcieńczonych roztworach z zasadami reagują jedynie niektóre wodorotlenki, z obszaru pierwiastków bloku sp są to wodorotlenki: berylu(II), cynku(II), glinu(III), galu(III) oraz oksowodorotlenki germanu(IV), cyny(IV) i cyny(II), ołowiu(IV) i ołowiu(II), antymonu(III) a z obszaru pierwiastków dsp praktycznie tylko wodorotlenek chromu(III).

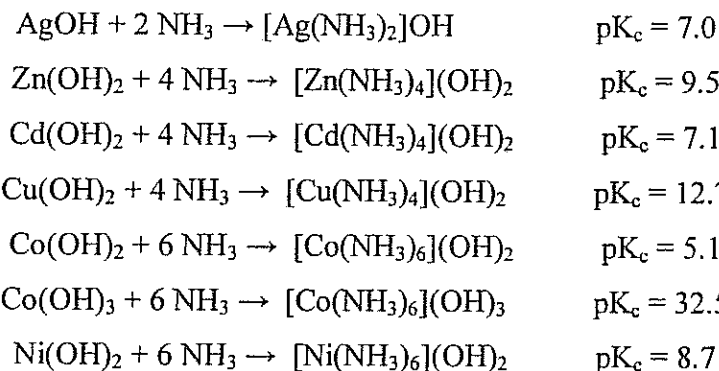
Większość wodorotlenków wytrąca się nie tylko w obecności mocnych zasad, ale również w obecności amoniaku. Część z nich ulega roztworzeniu w nadmiarze odczynnika. Przyczyny tego faktu nie należy jednak szukać w tworzeniu hydroksoanionów, gdyż roztwór wodny amoniaku jest zbyt słabą zasadą, w niewielkim stopniu zdysocjowaną;



zatem w 0.1 M roztworze stężenie jonów wodorotlenowych wynosi [OH⁻] = 1.4 · 10⁻³ i jest zbyt małe aby hydroksoaniony mogły powstać.

Roztwarzaniu w amoniaku ulegają przede wszystkim wodorotlenki pierwiastków przejściowych, a więc pierwiastków których kationy mają możliwość wiązania w wolnych stanach walencyjnych prostych ligandów. Tymi ligandami są w tym przypadku elektroobojętne cząsteczki amoniaku. Powstałe amokompleksy charakteryzują się znacznie większą trwałością niż istniejące w roztworach wodnych akwokompleksy.

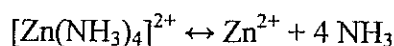
Tworzenie amokompleksów opisują następujące równania;



Obok równań podano wykładnik stałej nietrwałości kompleksowych kationów, tj.

$$- \lg K_c = \text{pK}_c$$

dla stałej równowagi opisującej dysocjację kationu np.



Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest poznanie właściwości kwasowych oraz kompleksotwórczych najczęściej spotykanych kationów a mianowicie: litowego Li^+ , sodowego Na^+ , potasowego K^+ , magnezowego Mg^{2+} , wapniowego Ca^{2+} , strontowego Sr^{2+} , barowego Ba^{2+} , glinowego Al^{3+} , chromowego Cr^{3+} , manganowego Mn^{2+} , żelazowego Fe^{2+} , żelazowego Fe^{3+} , kobaltowego Co^{2+} , niklowego Ni^{2+} , miedziowego Cu^{2+} , cynkowego Zn^{2+} , srebrowego Ag^+ , kadmowego Cd^{2+} , cynowego Sn^{2+} , cynowego Sn^{4+} , antymonowego Sb^{3+} , rtęciowego Hg_2^{2+} , rtęciowego Hg^{2+} , ołowianego Pb^{2+} oraz bizmutowego Bi^{3+} .

Wodorotlenki zawierające wymienione wyżej kationy mają bardzo zróżnicowane właściwości.

Część z nich jest dobrze lub bardzo dobrze rozpuszczalna w wodzie, a ich roztwory są mocnymi zasadami. Część odznacza się średnią rozpuszczalnością, a część jest trudno rozpuszczalna, przy czym niektóre z nich można przeprowadzić do roztworu w obecności nadmiaru mocnej zasady lub amoniaku. Wykazują więc właściwości amfoteryczne lub kompleksotwórcze.

Ćwiczenie składa się z dwóch części. W pierwszej części należy zapoznać się z właściwościami wodorotlenków. Tok postępowania jest następujący:

- do starannie wymytych i wypłukanych wodą destylowaną probówek nalać około 1 cm^3 roztworu rozpuszczalnej soli z jednym z podanych wyżej kationów (roztwory wzorcowe),
- za pomocą papierka wskaźnikowego (uniwersalnego) określić odczyn roztworów wodnych tych soli

- dodać taką samą objętość roztworu mocnej zasady (0.2M NaOH lub KOH). Jeśli wytrąci się osad należy obejrzeć go starannie i zapisać w dzienniku jego barwę i wygląd. Wytrącony osad wodorotlenku może być krystaliczny, bezpostaciowy, galaretowaty itp.,
- odstawić probówkę z wytrąconym osadem na kilka lub kilkanaście minut a następnie zlać roztwór poreakcyjny z nad osadu (dekantacja). Przemyc osad dwukrotnie wodą destylowaną i podzielić go na trzy części,
- do pierwszej części osadu wodorotlenku dodać $\sim 2\text{cm}^3$ 2M NaOH i starannie wymieszać. Jeśli osad nie ulegnie rozтворzeniu, do drugiej porcji odmytego osadu dodać bardziej stężony roztwór wodorotlenku sodowego (20%),
- do ostatniej porcji osadu wodorotlenku dodać 2M roztwór amoniaku. Zaobserwować, które z wodorotlenków ulegają rozтворzeniu.

Wyniki wszystkich doświadczeń opisać w dzienniku laboratoryjnym a następnie zestawić w tabelkę w której kationy będą zgrupowane wg. następujących kryteriów:

- wodorotlenki rozpuszczalne w wodzie - nie wytrącające się pod wpływem NaOH,
- wodorotlenki trudno rozpuszczalne w wodzie,
- wodorotlenki trudno rozpuszczalne roztwarzające się w NaOH,
- wodorotlenki trudno rozpuszczalne roztwarzające się w NH_3aq ,
- wodorotlenki trudno rozpuszczalne roztwarzające się w NaOH oraz NH_3aq .

Na zakończenie tej części ćwiczenia należy napisać równania wszystkich przeprowadzonych reakcji.

W drugiej części ćwiczenia trzeba będzie samodzielnie wykonać zadanie polegające na określeniu kationu, lub o ile to nie będzie możliwe, określeniu do której grupy można zakwalifikować kation wchodzący w skład otrzymanej w zadaniu rozpuszczalnej soli. Przy wykonaniu zadania należy wykorzystać przeprowadzone wcześniej doświadczenia.

Wyniki przeprowadzonych reakcji oraz wnioski zapisać w dzienniku.

3. CHEMIA ANIONÓW W ROZTWORACH WODNYCH

3.1. CHEMIA POŁĄCZEŃ PIERWIĄSTKÓW I OKRESU RDZENIOWEGO W ROZTWORACH WODNYCH

Ćwiczenie ma na celu zapoznanie się z chemią połączeń pierwiastków I okresu rdzeniowego w roztworach wodnych.

Do I okresu należą najbardziej elektroujemne pierwiastki poszczególnych grup układu okresowego posiadające strukturę rdzenia Li^+



i powłokach walencyjnych $sp - A^{n+} L s \square p \square \square \square$

Wysoka elektroujemność rdzeni neonu, fluoru i tlenu powoduje, że po wypełnieniu ich stanów walencyjnych ośmioma elektronami neon tworzy jedynie nieaktywne drobiny - atomy Ne^0 , zaś fluor i tlen tworzą aniony (tlenkowe, fluorkowe) które mogą być wiązane w stanach walencyjnych mniej elektroujemnych pierwiastków, tworząc bardziej złożone drobiny tlenowe lub fluorowe.

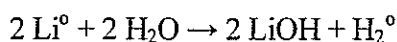
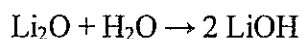
Pierwiastki I okresu rdzeniowego wiążąc w swoich stanach walencyjnych elektrony i protony oraz ligandy tlenkowe lub wodorotlenkowe tworzą szereg drobin prostych, które zostały zestawione na rysunku 1. Podstawowe informacje dotyczące wiązań, struktur przestrzennych, reakcji oraz nomenklatury związków, w skład których wchodzi te drobiny, podane zostały na wykładzie oraz zawarte są w podręcznikach chemii nieorganicznej.

Spośród znacznej liczby drobin przedstawionych na rysunku 1, część z nich jest stabilna jedynie w fazie stałej, część w zwykłych warunkach tworzy fazy gazowe, a tylko niektóre z nich są trwałe w roztworach wodnych.

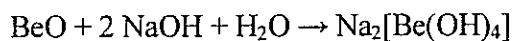
Trwałe jedynie w fazie stałej są następujące drobiny lub związki:

- Li_2O, Li_n^0
- $BeO, Be_2O_3^{2-}, BeO_2^{2-}, BeO_3^{4-}, Be_n^0$
- $B_2O_3, BO_2^-, B_2O_5^{4-}, BO_3^{3-}, B_n^0$
- $CO_2^{2-}, C_n^0, C_2^{2-}, C^4$
- $NO_4^{3-}, NH_2^-, NH_2^-, N^{3-}$
- O^{2-}, O_2^{2-}

Związki zawierające te drobiny reagują z wodą lub roztworami kwasów i zasad:



BeO bezpośrednio z wodą nie reaguje, reaguje zaś z mocnymi kwasami i zasadami:



Rysunek 1

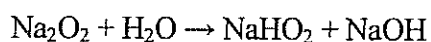
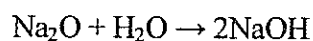
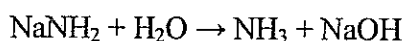
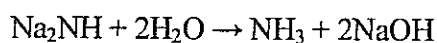
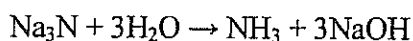
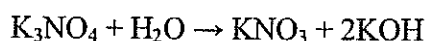
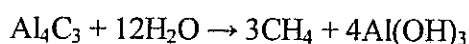
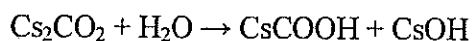
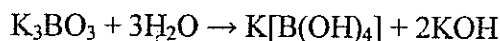
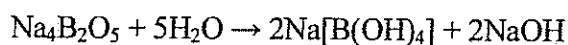
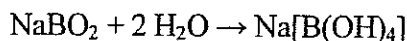
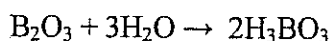
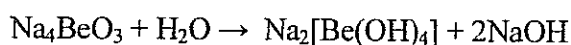
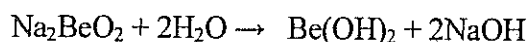
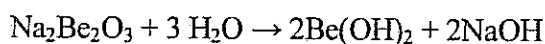
o_2

Drobiny tlenowe pierwiastków I okresu

(*) Znane tylko w formie protonowanej

NO_2^- BO_2^- BeO_2^-									
$\text{B}_2\text{O}_7^{4-}$									
NO_2^- CO_3^{2-} BO_3^- BeO_3^{4-}									
N_2O_5 B_2O_5 Be_2O_5									
NO_2^+ CO_2^+ BO_2^+ BeO_2^{2+}	$\text{N}_2\text{O}_5(\text{NO}_2)$ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$	NO_2^+ CO_2^+							
B_2O_3 Be_2O_3		N_2O_3 $\text{C}_2\text{O}_3^{2-}$							
BeO^+		NO^+ CO^+ (BO^+)	NO^+ C_2O_3^+	$\text{N}_2\text{O}_2^{2+}$ CO_2^+	C_2O_2^+	NO^+ CO^+			
Li_2O^+				N_2O^+	C_2O^+	C_2O^+			
Be^{2+} Li^+				C_2^+	N_2^+ C_3^+	N_2^+O^+ C_2^+	F_2^+ O_2^+	N_2^+ C_2^+	$\text{Ne}^+\text{O}^{2+}\text{C}^+$ F^+N^+
	Li_n^+	Be_n^+	B_n^+	B_2^+	$(\text{B}^+)_n$	B_2^+	B_2^+	B^+	B^+
0	1	2	3	4	5	6	7	8	o_2

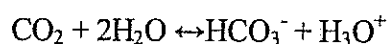
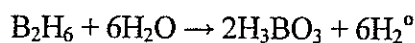
Sole zawierające aniony $\text{Be}_2\text{O}_3^{2-}$, BeO_2^{2-} i BeO_3^{4-} ulegają hydrolizie do wodorotlenku berylu lub $\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$:



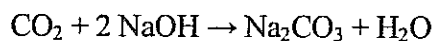
Trwale w fazie gazowej są następujące drobiny:

- B_2H_6
- CO_2 , CO , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_4
- N_2 , N_2O , NO , NO_2 , N_2H_4 , NH_3
- O_2
- F_2 , HF
- Ne^0

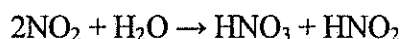
Część tych związków reaguje z wodą:



ustala się równowaga z częścią rozpuszczonego w wodzie CO_2 . W środowisku zasadowym reakcja zachodzi do końca:

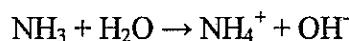
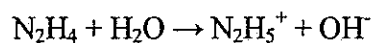


Węglowodory nie reagują z wodą w zwykłych warunkach. Również N_2 , N_2O i NO nie reagują z wodą.



W przypadku hydrazyny N_2H_4 i amoniaku NH_3 w wodzie ustalają się równowagi (część drobin

ulega reakcji):

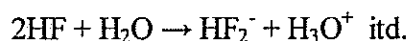
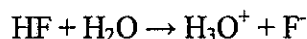


Drobiny tlenu O_2^0 rozpuszczają się w wodzie w ograniczonej ilości nie reagując.

Fluor F_2^0 reaguje gwałtownie z wodą z utworzeniem szeregu związków, m.in. zachodzi reakcja utleniania drobin wody:



Drobiny fluorowodoru HF reagują z wodą z utworzeniem roztworu kwasu fluorowodorowego, w którym, dzięki silnemu wiązaniu wodorowemu, mogą tworzyć się bardziej złożone drobin:



Do drobin pierwiastków I okresu trwałych w roztworach wodnych należą:

- Li^+
- Be^{2+} , $\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$
- H_3BO_3 , $\text{B}(\text{OH})_4^-$
- CO_3^{2-} , HCO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HC_2O_4^- , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HCO_2^- , HC_2O_3^- , H_2CO , CH_3OH
- NO_3^- , NO_2^- , $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$, NH_2OH , NH_3OH^+ , N_2H_4 , N_2H_5^+ , $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$, NH_3^0 , NH_4^+
- H_2O , OH^- , H_3O^+ , H_2O_2 , HO_2^-
- F^- , HF_2^- , H_2F_3^-

Celem ćwiczenia będzie zapoznanie się z właściwościami chemicznymi wybranych drobin pierwiastków I okresu w roztworach wodnych:

- H_3BO_3 , $\text{B}(\text{OH})_4^-$
- CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HCO_2^-
- NO_3^- , NO_2^- , $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$, NH_3 , NH_4^+
- OH^- , H_3O^+ , H_2O , H_2O_2 , HO_2^-
- F^-

BADANIE WŁAŚCIWOŚCI DROBIN

W ćwiczeniu obiektem badań są wybrane drobin pierwiastków pierwszego okresu:

- proste aniony: fluorkowy (F^-) i nadtlenny (O_2^{2-}),

- aniony tlenowe i ich sprotonowane formy: anion azotanowy (NO_3^-), kwas azotowy (HNO_3), anion azotynowy (NO_2^-), anion węglanowy (CO_3^{2-}), anion szczawianowy ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), anion wodoroszczawianowy (HC_2O_4^-), kwas szczawiowy ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), anion mrówczanowy (HCO_2^-), kwas mrówkowy (H_2CO_2), anion czterohydroksoboranowy ($\text{B}(\text{OH})_4^-$) i kwas borowy (H_3BO_3),
- drobiny protonowane: amoniak (NH_3), kation amonowy (NH_4^+), kation hydrazynowy ($\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$), kation oksoniowy (H_3O^+), woda (H_2O), woda utleniona (H_2O_2) i anion wodorotlenowy (OH^-).

W celu określenia właściwości drobin, co pozwoli na ich późniejsze zidentyfikowanie, należy postępować według następującego schematu:

- zbadać odczyn roztworu (papierkiem wskaźnikowym z dokładnością do jednostki pH), zapisać w dzienniku laboratoryjnym odpowiednie równania reakcji dysocjacji i hydrolyzy, wraz z uzasadnieniem wyników obserwacji,
- wykonać wszystkie opisane poniżej reakcje z roztworami wzorcowymi, zapisać obserwacje i równania zachodzących reakcji w dzienniku laboratoryjnym

UWAGI WYKONAWCZE.

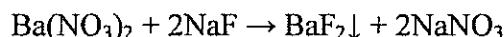
- reakcje przeprowadzamy w probówkach używając ok. 0.5 cm^3 roztworu wzorcowego lub badanego i podobną ilość innych reagentów, chyba że w opisie reakcji są inne szczegółowe instrukcje (np. trawienie szkła czy reakcja obrączkowa),
- do reakcji z użyciem KMnO_4 należy stosować tylko 1 kroplę tego odczynnika,
- do zakwaszania środowiska reakcji z użyciem KMnO_4 należy stosować kwas siarkowy, a nie solny, gdyż jony Cl^- są utleniane na gorąco przez MnO_4^- ,
- do wytrącania osadów stosujemy odczynniki rozcieńczone (np. 0.2M), a do rozpuszczania osadów bardziej stężone (np. 2M),
- w roztworach wzorcowych występują następujące przeciwjony wykraczające poza zakres ćwiczenia, których obecność należy brać pod uwagę w trakcie wykonywania analiz:
 - kationy sodowe Na^+ , których obecność stwierdzamy po zabarwieniu płomienia palnika na kolor żółty - na wyprażony i oczyszczony (6M HCl) drucik platynowy наносimy roztwór i wprowadzamy w płomień palnika,
 - aniony chlorkowe Cl^- , które w reakcji z azotanem srebrnym powodują wytrącanie się białego osadu AgCl , oraz odbarwiają nadmanganian potasowy w środowisku kwaśnym na gorąco,
 - aniony siarczanowe SO_4^{2-} , które w reakcji z azotanem lub chlorkiem barowym powodują wytrącanie się białego osadu BaSO_4 .

UWAGA Reakcje ze stężonymi kwasami należy bezwzględnie przeprowadzać pod wyciągiem i w okularach ochronnych - w wyniku reakcji może nastąpić rozkład z wydzieleniem produktów gazowych.

CHARAKTERYSTYKA DROBIN

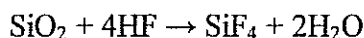
Anion fluorkowy - F⁻ (Roztwór 0.1M NaF)

- roztwór AgNO₃ nie wytrąca osadu z roztworów fluorków,
- roztwór Ba(NO₃)₂ (również Ca(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂) wytrąca z dość stężonych roztworów fluorków biały, galaretowaty osad:



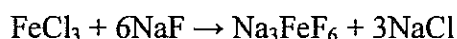
Osad jest trudno rozpuszczalny w kwasie octowym.

- fluorki w roztworze wodnym nie reagują z KMnO₄,
- reakcją charakterystyczną dla fluorków jest trawienie szkła:



Po odparowaniu do sucha roztworu zawierającego fluorki, suchą pozostałość umieszcza się na czystej płytce szklanej i dodaje 2-3 krople stęż. H₂SO₄. Płytkę należy lekko ogrzać. Po ok. 5 min., po splukaniu płytki i osuszeniu, wytrawione miejsce jest matowe.

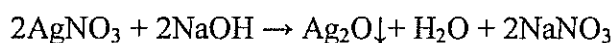
- reakcja z FeCl₃:



Ze stężonych roztworów wydziela się osad, jeśli roztwór jest rozcieńczony, następuje odbarwienie roztworu FeCl₃, czułość reakcji można zwiększyć dodając do roztworu FeCl₃ roztwór KSCN, powstają kompleksy [Fe(SCN)_n]⁽³⁻ⁿ⁾ o krwistoczerwonym zabarwieniu, które ulegają odbarwieniu pod wpływem roztworów fluorków.

Anion wodorotlenkowy - OH⁻ (Roztwór 0.2M NaOH).

- roztwór AgNO₃ wytrąca z roztworów wodorotlenków brunatny osad Ag₂O:



- roztwór Ba(NO₃)₂ z bardziej stężonych roztworów wodorotlenków wytrąca biały osad:



Rozpuszczalność $\text{Ba}(\text{OH})_2$ w wodzie wynosi $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ roztworu.

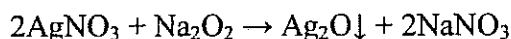
- roztwór KMnO_4 z roztworem wodorotlenków nie reaguje,

Kation oksoniowy - H_3O^+ (Roztwory 0.1M HNO_3 , 0.1M H_2CO_2 , 0.1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

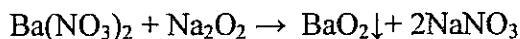
- obecność kationów oksoniowych stwierdzamy po wartości pH i braku kationów sodowych w roztworze, woda - H_2O ,
- wykrywanie wody w tym ćwiczeniu jest oparte na eliminacji wszystkich pozostałych spośród omawianych drobin,

Anion nadtlenkowy - O_2^{2-} (Roztwory 0.1M Na_2O_2 , 3% H_2O_2).

- roztwór AgNO_3 reaguje z roztworem nadtlenków z wydzieleniem szaro - brunatnego osadu Ag_2O rozkładającego się z wydzieleniem Ag i gazowego O_2 :

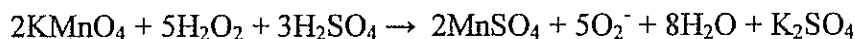


- roztwór $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ wytrąca z roztworów nadtlenków biały osad:



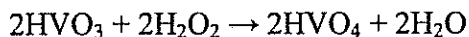
rozpuszczalny w kwasach, z roztworu H_2O_2 osad nie wytrąca się.

- zakwaszony roztwór KMnO_4 odbarwia się pod działaniem H_2O_2 na zimno:

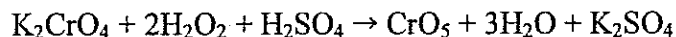


natomiast z roztworem Na_2O_2 reakcja przebiega bardzo wolno nawet na wrzącej łaźni wodnej.

- roztwór wanadanu zakwaszony kwasem siarkowym (uwaga! pojawia się żółte zabarwienie roztworu od skondensowanych anionów poliwanadanowych) z nadtlaniem wodoru tworzy pomarańczowo - czerwony kwas nadtlenowanadanowy:



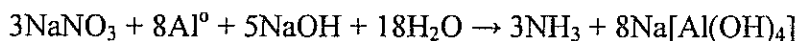
- nadtlenek wodoru w środowisku kwaśnym tworzy nietrwały w roztworach wodnych niebieski nadtlenek chromu CrO_5 :



Do próbówki wprowadza się 2-3 krople roztworu H_2O_2 lub Na_2O_2 , 2-3 krople 2M kwasu siarkowego i około 0.5 cm^3 alkoholu amyłowego, następnie dodaje się 1-2 krople roztworu K_2CrO_4 , po wstrząśnięciu warstwa alkoholowa zabarwia się na niebiesko.

Anion azotanowy - NO_3^- (Roztwory 0.1M NaNO_3 , 0.1M HNO_3).

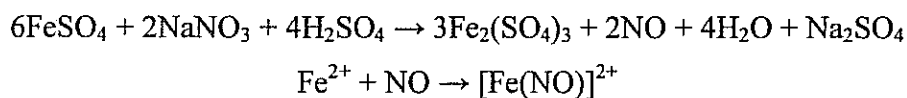
- roztwór AgNO_3 nie wytrąca osadu z roztworów azotanów,
- roztwór $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ nie wytrąca osadu z roztworów azotanów,
- roztwór KMnO_4 nie reaguje z roztworem zawierającym azotany,
- pod działaniem stężonego H_2SO_4 po ogrzaniu ze stężonych roztworów azotanów wydzielają się brunatne tlenki azotu,
- metaliczny glin (również cynk) w postaci pyłu w środowisku zasadowym (25% NaOH) na gorąco redukuje jony NO_3^- do amoniaku:



Amoniak wykrywamy zwilżonym papierkiem wskaźnikowym przystawionym do wylotu probówki (uwaga nie dotykać ścianek) lub wygodniej pipetką z kroplą odczynnika Nesslera (patrz reakcje kationu NH_4^+) umieszczoną w probówce - (patrz rysunek).

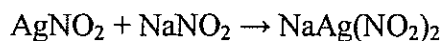
- reakcja obrączkowa,

Do probówki wlać około 0.5 cm^3 nasyconego roztworu siarczanu żelazawego, parę kropli roztworu azotanu, następnie powoli po ściance probówki dodawać stężony kwas siarkowy. Na granicy zetknięcia obu roztworów powstaje brunatna obrączka, będąca wynikiem utworzenia nietrwałego jonu o wzorze $[\text{Fe}(\text{NO})]^{2+}$:



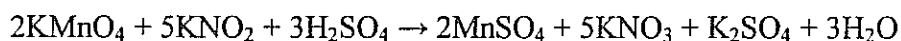
Anion azotynowy - NO_2^- (Roztwór 0.1M NaNO_2).

- roztwór AgNO_3 wytrąca z roztworów azotynów biały osad AgNO_2 rozpuszczalny w nadmiarze azotynu:

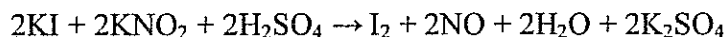


AgNO_2 jest także rozpuszczalny w gorącej wodzie.

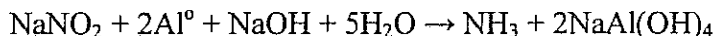
- roztwór $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ nie wytrąca osadu z roztworów zawierających azotyny,
- pod działaniem stężonego H_2SO_4 już na zimno z roztworu azotynów wydzielają się brunatne tlenki azotu,
- roztwór KMnO_4 w środowisku kwaśnym odbarwia się już na zimno w obecności azotynów:



- w wyniku reakcji roztworu KI z azotynami w środowisku kwaśnym wydzielają się: brunatny I₂ oraz tlenek azotu:



- metaliczny glin (również cynk) w postaci pyłu w środowisku zasadowym (25% NaOH) na gorąco redukuje jony NO₂⁻ do amoniaku:



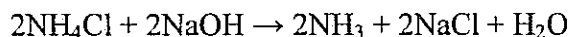
(wykrywanie amoniaku patrz analogiczna reakcja azotanów),

- reakcja obrączkowa

Wykonanie jak dla anionu azotanowego, lecz z użyciem rozcieńczonego kwasu - uwaga! najczęściej powstaje brunatne zabarwienie całej objętości roztworu.

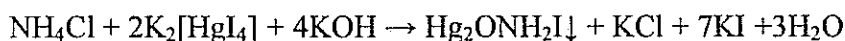
Kation amonowy – NH₄⁺ (roztwory 0.1M aq i 0.1M (NH₄)₂SO₄)

- wodorotlenki sodu i potasu wypierają z roztworów soli amonowych gazowy amoniak:



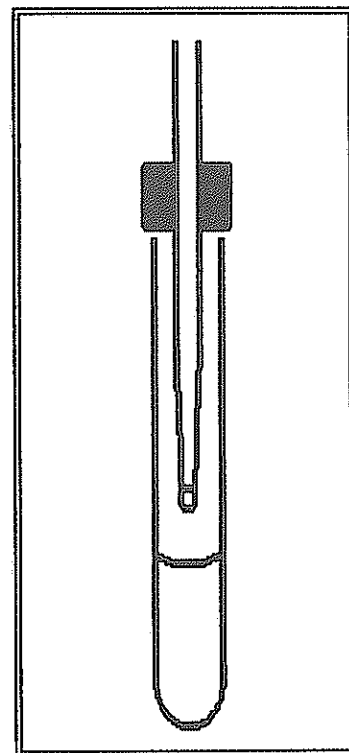
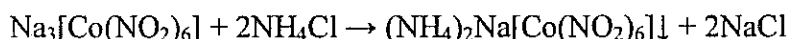
Obecność amoniaku można stwierdzić po zapachu lub zmianach zabarwienia zwilżonego papierka wskaźnikowego, lub wygodniej pipetką z kroplą odczynnika Nesslera umieszczona w próbówce (patrz rysunek),

- odczynnik Nesslera (zasadowy roztwór K₂[HgI₄] wytrąca z obojętnych lub zasadowych roztworów soli amonowych czerwono-brunatny osad jodku tlenoaminortęciowego:



reakcja ta jest bardzo czuła i specyficzna,

- azotynokobaltan sodowy wytrąca żółty osad soli amonowo – sodowej:

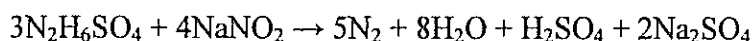


Kation hydrazynowy - N₂H₆²⁺ (Roztwór 0.1M N₂H₆SO₄).

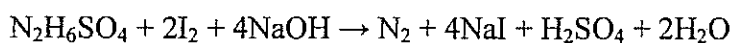
- roztwór KMnO₄ odbarwia się już na zimno w obecności soli hydrazyny: (w środowisku zasadowym MnO₄⁻ redukuje się do MnO₂)



- w reakcji soli hydrazyny z roztworem azotynów w środowisku kwaśnym i obojętnym obserwuje się intensywne wydzielanie azotu:

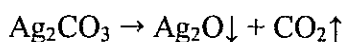
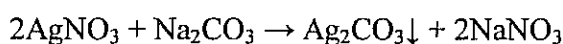


- w reakcji soli hydrazyny z jodem (uwaga! do reakcji używamy roztworu jodu w jodku potasu KI) następuje odbarwienie roztworu jodu po podgrzaniu, w środowisku zasadowym odbarwienie zachodzi już na zimno:



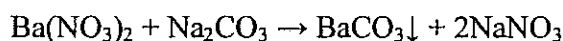
Anion węglanowy - CO_3^{2-} (Roztwór 0.1M Na_2CO_3)

- roztwór AgNO_3 wytrąca z roztworów węglanów biały osad Ag_2CO_3 , który po ogrzaniu przekształca się w brunatny Ag_2O :

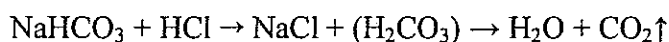
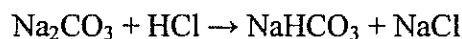


Węglan srebrowy Ag_2CO_3 rozpuszcza się w kwasach mineralnych, kwasie octowym i amoniaku (uwaga na HCl),

- roztwór $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ wytrąca z roztworów węglanów biały osad BaCO_3 rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach (uwaga na H_2SO_4):



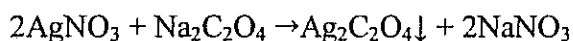
- kwasy rozkładają anion węglanowy z wydzieleniem CO_2 :



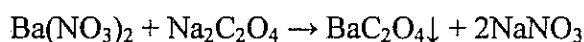
- KMnO_4 z węglanami w roztworze wodnym nie reaguje.

Anion szczawianowy - $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (Roztwory 0.1M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 0.1M NaHC_2O_4 , 0.1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)

- roztwór AgNO_3 wytrąca z roztworów zawierających szczawiany biały osad $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ rozpuszczalny w rozcieńczonym HNO_3 i NH_3aq

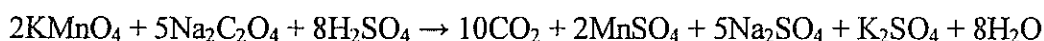


- roztwór $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ wytrąca z obojętnych roztworów zawierających szczawiany biały osad BaC_2O_4 :



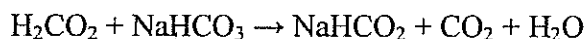
w przypadku kwaśnych roztworów (soli NaHC_2O_4 i kwasu szczawowego) osad nie powstaje.

- KMnO_4 odbarwia się pod działaniem szczawianów w środowisku kwaśnym po ogrzaniu:



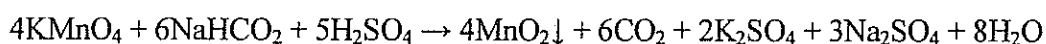
Anion mrówczanowy - HCO_2^- (Roztwory 0.1M NaHCO_2 , 0.1M H_2CO_2).

- roztwór AgNO_3 nie wytrąca osadu z roztworów mrówczanów i roztworu kwasu mrówkowego,
- roztwór $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ nie wytrąca osadu z roztworów mrówczanów i roztworu kwasu mrówkowego,
- roztwór kwasu mrówkowego jako mocniejszy kwas niż kwas węglowy powoduje wydzielenie z roztworu NaHCO_3 gazowego CO_2 :



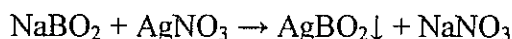
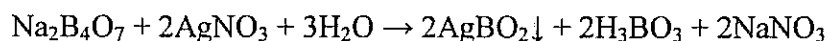
wyraźny efekt uwalniania CO_2 widać w przypadku stężonych roztworów,

- roztwór KMnO_4 w środowisku kwaśnym ulega powolnemu odbarwieniu przez mrówczany i kwas mrówkowy we wrzącej łaźni wodnej z utworzeniem brunatnego osadu MnO_2 :



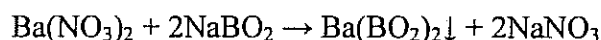
Anion boranowy - $\text{B}(\text{OH})_4^-$ (Roztwory 0.1M $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ i 0.1M H_3BO_3).

- roztwór AgNO_3 wytrąca z roztworów boranów biały osad AgBO_2 rozpuszczalny w kwasie azotowym i amoniaku; po ogrzaniu osad rozkłada się z wydzieleniem Ag_2O :



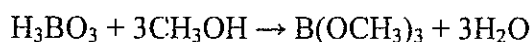
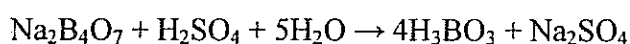
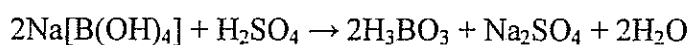
w przypadku kwasu borowego osad nie wytrąca się,

- roztwór $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ wytrąca z roztworów boranów biały osad $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach i w chlorku amonu:



w przypadku kwasu borowego osad nie wytrąca się,

- roztwór KMnO_4 nie reaguje z boranami w roztworze wodnym,
- lotne sole boru barwią płomień na zielono. Roztwór zawierający jony boranowe odparować w tyglu do sucha, ochłodzić. Po ochłodzeniu dodać kilka kropli stężonego H_2SO_4 i alkoholu metylowego. Do roztworu zanurzyć probówkę wypełnioną zimną wodą i wprowadzić do płomienia palnika. W reakcji powstaje lotny ester metylowy kwasu borowego, który barwi płomień na zielono.



Wykonanie ćwiczenia

Po przeprowadzeniu powyższych reakcji, opisanii ich przebiegu i równań w dzienniku laboratoryjnym należy zrobić następujące zestawienia:

- wypisać w trzech kolumnach kolejno drobinę dającą w roztworach wodnych odczyn kwaśny (5), obojętny (9) i zasadowy (5),
- w grupie drobin o odczynie kwaśnym zapisać obok każdej z drobin wyniki jej reakcji z KMnO_4 zaznaczając w jakich warunkach reakcja przebiegała (na zimno, na gorąco itd.),
- w grupie drobin o odczynie obojętnym zapisać obok każdej z drobin wyniki jej reakcji z KMnO_4 i z AgNO_3 co pozwoli na wyróżnienie czterech podgrup. Następnie należy określić właściwości i zidentyfikować 3 pojedyncze próbki otrzymane od prowadzącego ćwiczenia zgodnie z następującym schematem:
 - określić pH roztworu i zakwalifikować do jednej z trzech grup,
 - w przypadku roztworu kwaśnego przeprowadzić reakcje z KMnO_4 po czym należy potwierdzić przypuszczenia odnośnie drobin znajdujących się w roztworze wykonując reakcje charakterystyczne dla tych drobin,
 - w przypadku roztworu obojętnego przeprowadzić reakcje z KMnO_4 i AgNO_3 po czym należy potwierdzić przypuszczenia odnośnie drobin znajdujących się w roztworze wykonując reakcje charakterystyczne dla tych drobin,
 - w przypadku roztworu zasadowego należy przystąpić do wykonywania reakcji charakterystycznych dla każdej z drobin zaczynając od odczynnika Nesslera,
- przeprowadzić reakcje z odczynnikiem strącającymi: azotanem srebrnym i azotanem barowym (w klasycznej analizie jakościowej anionów są to odczynniki grupowe - wytrącanie osadów z tymi kationami oraz określenie rozpuszczalności w wybranych odczynnikiem pozwala na rozdzielenie anionów na kilka grup),
- przeprowadzić reakcje z odczynnikiem red-ox (np. KMnO_4 , KI - reakcje te pozwalają stwierdzić właściwości redukujące i utleniające danej drobinę w roztworze),
- po przeprowadzeniu powyższych prób dających rozpoznanie potwierdza się obecność danej drobinę reakcją charakterystyczną.

3.2. CHEMIA POŁĄCZEŃ PIERWIASTKÓW II OKRESU RDZENIOWEGO W ROZTWORACH WODNYCH

Drugi okres rdzeniowy zawiera chlor, siarkę, fosfor, krzem, glin, magnez oraz sód. Pierwiastki te charakteryzują się mniejszą elektroujemnością niż odpowiadające im pierwiastki okresu pierwszego. Mniejsza jest również trwałość wiązań podwójnych i potrójnych typu $\sigma\pi$. Zanika zdolność do tworzenia wiązań wodorowych.

Dominującą strukturą tego okresu jest czworościan foremny z ligandami rozmieszczonymi w jego wierzchołkach. Z czworościanu foremnego wywodzą się też struktury licznych w tym okresie drobin wielocentrycznych (np. $S_2O_7^{2-}$; $P_2O_7^{4-}$).

Chlor

Jest pierwiastkiem silnie elektroujemnym - większą elektroujemność wykazują jedynie fluor i tlen.

Tworzy on drobinę homordzeniową - Cl^- , Cl_2^0 - oraz całą drobinę w których elektrony walencyjne zastąpione są przez podstawniki koordynacji - ligandy, którymi mogą być aniony tlenkowe i fluorkowe.

Do tlenowych drobin, oprócz tlenków, należą: anion podchlorynowy, wywodzący się od kwasu podchlorawego - ClO^- ; anion chlorynowy, wywodzący się od kwasu chlorawego - ClO_2^- ; anion chloranowy, wywodzący się od kwasu chlorowego - ClO_3^- oraz anion nadchloranowy, wywodzący się od kwasu nadchlorowego - ClO_4^- .

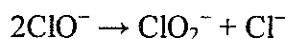
Chlorki - Cl^-

Należą do związków trwałych i na ogół dobrze rozpuszczalnych w wodzie. Do trudno rozpuszczalnych soli należą jedynie chlorki z kationami zaliczanymi do pierwszej grupy analitycznej - srebrowy (srebra I), ołowiany (ołowiu II) i rtęciowy (rtęci I), oraz z niektórymi oksokationami. W reakcjach z utleniaczami wykazują silne właściwości redukujące.

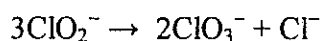
Podchloryny (chlorany I) - ClO^-

Są związkami nietrwałymi zarówno w roztworach wodnych jak i w fazie stałej. Nietrwałość ich wynika z bardzo silnych właściwości utleniających. Nawet bardzo słabe reduktory są w stanie spowodować rozkład podchlorynu.

Podchloryny ulegają dysproporcjonacji z utworzeniem, w pierwszym etapie chlorku i chlorynu



a w następnym chlorku i chloranu



Chloryny - ClO_2^-

Charakteryzują się nieco większą trwałością niż podchloryny, oraz równie silnymi właściwościami utleniającymi, wykorzystywanymi często w procesach przemysłowych (celuloza). Ulegają również dysproporcjonacji z utworzeniem chlorku i chloranu.

Chlorany - ClO_3^-

Odznaczają się większą trwałością niż połączenia na niższych stopniach utlenienia. Wykazują również właściwości utleniające. Zdecydowana większość chloranów dosyć dobrze rozpuszcza się w wodzie. Stałe sole ulegają w niezbyt wysokich temperaturach ($\approx 450^\circ\text{C}$) dysproporcjonacji z utworzeniem chlorku i nadchloranu.



Nadchlorany - ClO_4^-

W porównaniu z pozostałymi tlenowymi drobinami chloru, charakteryzują się największą trwałością. Z wyjątkiem soli potasowej, rubidowej i cesowej wszystkie są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Stałe sole dosyć łatwo ulegają wybuchowemu rozkładowi z wydzieleniem tlenu i utworzeniem chlorku.



Właściwości utleniające nadchloranów są bardziej widoczne w fazie stałej niż w roztworze. Z pośród tlenowych drobin chloru najsilniejsze właściwości utleniające wykazują podchloryny, zaś najslabsze nadchlorany. Natomiast kwas nadchlorowy jest jednym z najmocniejszych kwasów tlenowych.

Siarka

Jest pierwiastkiem o elektroujemności mniejszej od chloru. W stanie wolnym występuje w kilku odmianach alotropowych. Tworzy znacznie większą liczbę drobin, zarówno tlenowych jak i beztlenowych, niż chlor. Należą do nich siarczki - S^{2-} , dwusiarczki - S_2^{2-} , i wielosiarczki - S_x^{2-} , oraz tiosiarczany - $S_2O_3^{2-}$, podsiarczyny - $S_2O_4^{2-}$, dwusiarczyny - $S_2O_5^{2-}$, siarczyny - SO_3^{2-} , podsiarczany - $S_2O_6^{2-}$, dwusiarczany - $S_2O_7^{2-}$, siarczany - SO_4^{2-} a także nadtlenodwusiarczany - $S_2O_8^{2-}$. Niektóre z nich znane są jedynie w fazie stałej (np. $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$)

Siarczki S^{2-}

Sole słabego kwasu (H_2S ; $pK = 23$), wykazują dosyć silne właściwości redukujące, utleniając się do wolnej siarki lub siarczanu. Większość z nich jest trudno rozpuszczalna w wodzie, a tylko siarczki litowców i berylowców wykazują dobrą lub bardzo dobrą rozpuszczalność nadając roztworom odczyn zasadowy.

Siarczki metali zostały omówione w jednym z poprzednich ćwiczeń.

Siarczyny - SO_3^{2-}

Sole pochodzące od niezbyt mocnego kwasu siarkawego należą, z wyjątkiem siarczynów litowców do soli trudno rozpuszczalnych w wodzie. W reakcjach z typowymi utleniaczami (np. $KMnO_4$) zachowują się jak reduktory, natomiast w reakcjach z reduktorami (np. S^{2-}) wykazują cechy utleniaczy. Zarówno stałe siarczyny jak i ich roztwory wodne nie odznaczają się dużą trwałością, mogą one utleniać się już tlenem w powietrzu do siarczanów. Stałe siarczyny w trakcie ogrzewania, w zależności od przeciwjonu kationowego, ulegają podobnie jak tlenowe sole chloru reakcji dysproporcjonacji z utworzeniem, siarczanu i siarczku.

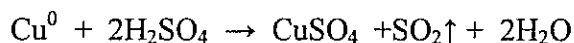


bądź rozkładają się z wydzieleniem SO_2 .

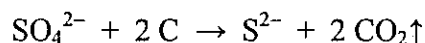
Tlenowe drobiny siarki na niższych, niż +6 stopniach utlenienia wykazują w reakcjach, w zależności od drugiego reagenta, a często i od środowiska, zarówno właściwości redukujące i utleniające. Charakteryzują się one niezbyt wysoką trwałością. Większość soli jest dobrze rozpuszczalna w wodzie.

Siarczany - SO_4^{2-}

Należą do najtrwalszych tlenowych drobin siarki. Zdecydowana większość siarczanów jest dobrze rozpuszczalna w wodzie. Do trudno rozpuszczalnych należą siarczany : wapniowy, strontowy, barowy oraz ołowiawy (ołowiu II). W roztworach wodnych siarczany nie wykazują właściwości utleniających. Utleniaczem może być jedynie stężony kwas siarkowy np.



W fazie stałej, w podwyższonej temperaturze, w obecności silnych reduktorów, np. węgla, łatwo redukują się do siarczków.



Fosfor

Jest pierwiastkiem o mniejszej niż poprzednie elektroujemności. W stanie wolnym występuje, podobnie jak siarka w kilku odmianach alotropowych. Elektroujemność zbliżona do węgla umożliwia stabilizację w obrębie wolnych elektronów rdzenia. Konsekwencją tego jest fakt, że protony takie nie mają charakteru kwasowego i nie są zdolne do oddysocjowania w roztworach wodnych, szczególnie w przypadku połączeń na niższych stopniach utlenienia.

Tworzy zarówno drobiny homordzeniowe - aniony P^{3-} - istniejące jako drobiny bezprotonowe (np. Na_3P .) tylko w fazie stałej, i wiążące w roztworach wodnych protony z utworzeniem fosforowodorów, oraz protonowane (PH_3).

W połączeniach z tlenem tworzy związki na różnych stopniach utlenienia, do których należą podfosforyny ($\text{H}_2\text{PO}_2^{2-}$), fosforyny (HPO_3^{2-}), oraz różne fosforany - sole trójzasadowego kwasu ortofosforowego - H_3PO_4 , lub kwasów polifosforowych, będących produktami jego kondensacji.

Fosforki - P^- , P^{3-} , P_n^{m-}

Sole te nie istnieją w roztworach wodnych, istnieją jedynie w fazie stałej. Stałe fosforki reagują z wodą z wydzieleniem fosforowodorów.

Podfosforyny - $H_2PO_2^{2-}$

Należą do niezbyt trwałych soli. Dobrze rozpuszczalne w wodzie są prawie wszystkie sole. Dwa protony związane bezpośrednio z fosforem nie mają charakteru kwasowego. Sole te są silnymi reduktorami stosowanymi często w przemyśle.

Fosforyny - PO_3^{3-}

Znane są przede wszystkim, i stosunkowo łatwe do otrzymania, sole z anionem HPO_3^{2-} , w którym proton również nie ma charakteru kwasowego. Wykazują one głównie właściwości redukujące.

Fosforany - PO_4^{3-}

Oprócz orto-, dwu- i metafosforanów istnieją odpowiednie wodorosole. Dobrze rozpuszczalne w wodzie są jedynie fosforany litowców (z wyjątkiem soli litowych). Fosforany, a szczególnie sole typu orto- należą do połączeń bardzo trwałych. W roztworach wodnych nie wykazują właściwości utleniających. Utleniaczami mogą być jedynie w fazie stałej wobec bardzo silnych reduktorów.

Krzem

W stanie wolnym wykazuje cechy półprzewodnika. Z drobin homordzeniowych znane są krzemionki sole z anionem Si^{4-} oraz drobinę protonowaną - krzemowodory - SiH_4 , Si_2H_6 . Zarówno krzemki jak i krzemowodory nie należą do związków zbyt trwałych. Są one silnymi reduktorami. Trwałe są natomiast połączenia, w których, w otoczeniu rdzenia krzemu nie występują elektrony walencyjne. Należą do nich orto-, dwu- oraz metakrzemiany, na ogół

słabo rozpuszczalne w wodzie. Rozpuszczalne są natomiast krzemiany litowców, ulegając w roztworach wodnych daleko posuniętej hydrolizie. Właściwości chemiczne związków krzemu na pośrednich stopniach utlenienia nie zostały zbyt dobrze poznane.

Glin

Najmniej elektroujemny z omawianych pierwiastków tego okresu jest w stanie wolnym metalem charakteryzującym się stosunkowo małą gęstością i łatwo ulegającym pasywacji (na powierzchni metalu tworzy się cienka, szczelna powłoka tlenku zabezpieczająca przed dalszym utlenieniem). Dzięki temu jest on odporny na działanie kwasów o charakterze utleniającym (np. stężony HNO_3). Niski potencjał normalny glinu, sprawia że łatwo ulega on roztwarzaniu w rozcieńczonych kwasach (nieutleniających) jak i w roztworach mocnych zasad (NaOH , KOH). W związkach osiąga jedynie +3 stopień utlenienia tworząc drobiny - rdzenie (kationy Al^{3+}) oraz hydroksy - i tlenoaniony, $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$, AlO_2^- , AlO_3^{3-} (te ostatnie trwale tylko w fazie stałej).

Badanie właściwości drobin

Obiektem badań w ćwiczeniu będą wybrane aniony jakie tworzą pierwiastki drugiego okresu a mianowicie: Cl^- , ClO_3^- , ClO_4^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{PO}_2^{2-}$, HPO_3^{2-} , PO_4^{3-} oraz SiO_3^{2-} .

W pierwszej części ćwiczenia należy zapoznać się z właściwościami tych drobin poprzez zbadanie odczynów roztworów wodnych soli zawierających podane aniony, a następnie przeprowadzenie reakcji pomiędzy roztworami tych soli a odczynnikiem o charakterze red-ox i ac-bas i zaobserwowanie ich wyniku. (Wyniki przedstawić w formie tabeli).

W drugiej części ćwiczenia należy, w oparciu o poznane właściwości dokonać identyfikacji składników zadania.

Podstawowymi odczynnikiemami stosowanymi w trakcie wykonywania ćwiczenia będą:

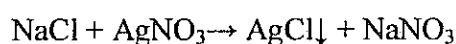
- azotan srebrowy
- azotan barowy
- rozcieńczony kwas solny lub siarkowy
- stężony kwas siarkowy
- nadmanganian potasowy
- jodek potasowy

- jod (roztwór jodu w KI - KI₃)
- metale

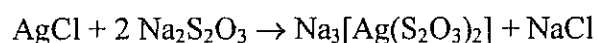
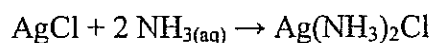
Charakterystyka drobin

Anion chlorkowy - Cl⁻

- Azotan srebrowy wytrąca z roztworów zawierających jony chlorkowe biały, serowaty, ciemniejący na świetle osad chlorku srebrowego.

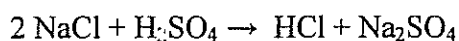


Osad ten nie rozтворя się w rozcieńczonym i stężonym kwasie azotowym, ulega natomiast rozтворzeniu w amoniaku oraz tiosiarczanie sodowym tworząc odpowiednie związki kompleksowe

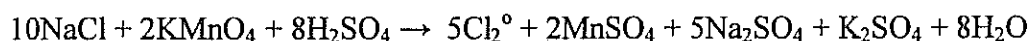


przy czym, jedynie w przypadku ammokompleksu, po zakwaszeniu kwasem azotowym (2M) ponownie wytrąci się osad chlorku srebrowego.

- Azotan barowy nie powoduje wytrącania trudno rozpuszczalnej soli.
- Stężony kwas siarkowy, jako mniej lotny od chlorowodoru, powoduje jego wydzielenie ze stałych soli.



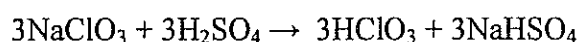
- Nadmanganian potasowy w środowisku kwaśnym (1M H₂SO₄) utlenia chlorki do wolnego chloru zgodnie z równaniem



Anion chloranowy - ClO₃⁻

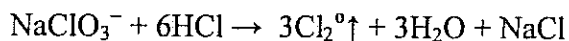
Chlorany srebrowy i barowy są dobrze rozpuszczalne w wodzie, dlatego też sole te nie wytrącają się pod działaniem azotanów - barowego i srebrowego.

Stężony kwas siarkowy rozkłada stałe chlorany z wydzieleniem zielonkawo- żółtawego tlenku - ClO₂[°]

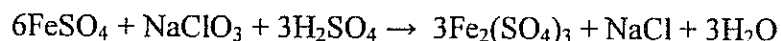




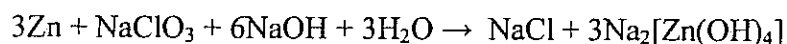
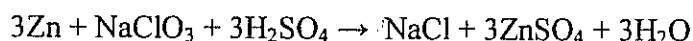
- Stężony kwas solny redukuje chlorany do wolnego chloru



- Sole żelazawe, a także siarczyny i azotyny redukują chlorany do chlorków w środowisku kwaśnym

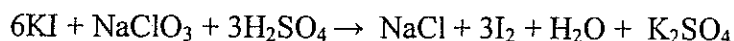


- Metale (Zn, Al) zarówno w środowisku kwaśnym jak i zasadowym redukują chlorany do chlorków



Powstające w wyniku powyższych reakcji chlorki mogą być identyfikowane za pomocą roztworu AgNO_3 , po zakwaszeniu H_2SO_4 .

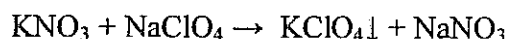
- Jodek potasowy w środowisku kwaśnym, w obecności chloranów, utleniany jest do wolnego jodu.



Anion nadchloranowy - ClO_4^-

Azotany srebrowy i barowy nie wytrącają osadów odpowiednich nadchloranów ze względu na ich dobrą rozpuszczalność w wodzie.

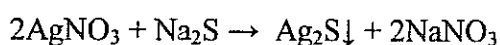
- Azotan potasowy (a także rubidu, cezu i amonu, oraz inne rozpuszczalne sole z tymi kationami) wytrącają słabo rozpuszczalne nadchlorany



- Reakcje redukcji nadchloranów do chlorków, analogiczne jak dla chloranów, przebiegają dosyć trudno - możliwe są jednak do wykonania.

Aniony siarczkowe - S^{2-}

Azotan srebrowy wytrąca z roztworów zawierających rozpuszczalne siarczki czarny siarczek srebrowy

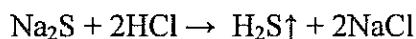


który ulega roztworzeniu w gorącym, rozcieńczonym HNO_3



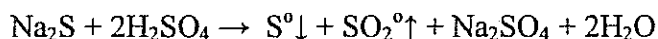
- Barwne siarczki można otrzymać przeprowadzając reakcje z rozpuszczalnymi solami np. kadmu czy antymonu.

- Rozcieńczony kwas solny (ew. siarkowy) rozkładają większość siarczków z wydzieleniem gazowego H_2S

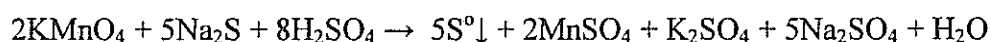


Wydzielający się siarkowodor można poznać po zapachu, lub też po czernieniu bibuły zwilżonej octanem ołowiatym i trzymanej u wylotu probówki.

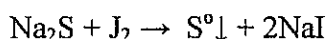
- Stężony kwas siarkowy utlenia siarczki do wolnej siarki z wydzieleniem gazowego SO_2^0



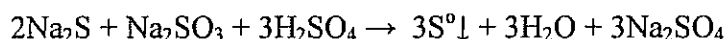
- Nadmanganian potasowy utlenia siarczki do wolnej siarki w środowisku kwaśnym (od H_2SO_4)



- Jod (KJ_3) utlenia siarczki do wolnej siarki redukując się do jodku.

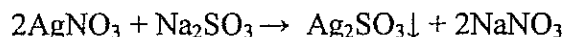


- Rozpuszczalne siarczyny utleniają siarczki w środowisku kwaśnym do wolnej siarki.

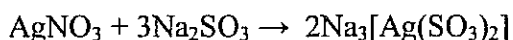


Aniony siarczynowe - SO_3^{2-}

Azotan srebrowy wytrąca biały osad siarczynu srebrowego



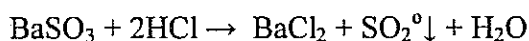
który można przeprowadzić do roztworu za pomocą amoniaku, kwasu octowego, kwasu azotowego a także siarczynów - tworzy się wówczas anion kompleksowy



- Azotan barowy (a także strontowy) wytrąca osad siarczynu barowego (strontowego)

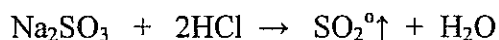


rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach np.



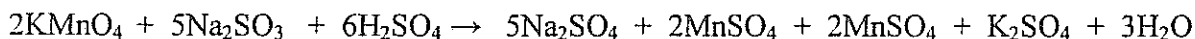
- Rozcieńczony HNO_3 również rozpuszcza osad siarczynu barowego, a po doprowadzeniu do wrzenia otrzymanego w ten sposób roztworu wytrąca się biały osad siarczanu barowego powstałego na skutek utlenienia siarczynu do siarczanu.

- Rozcieńczone kwasy (HCl , H_2SO_4) rozkładają siarczyny z wydzieleniem gazowego SO_2^0



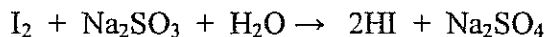
- Stężony kwas siarkowy również powoduje rozkład siarczynów z wydzieleniem dwutlenku siarki.

- Nadmanganian potasowy w środowisku kwaśnym utlenia siarczyny do siarczanów



reakcja przebiega natychmiast, bez potrzeby ogrzewania roztworu

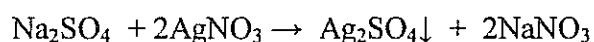
- Jod (KJ_3) utlenia siarczyny do siarczanów



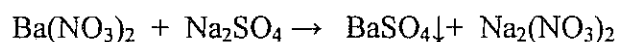
Przebieg tej reakcji można zaobserwować nie tylko po zmianie zabarwienia, ale również po zmianie pH roztworu po reakcji.

Aniony siarczanowe – SO_4^{2-}

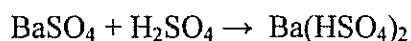
Azotan srebrowy wytrąca jedynie z dosyć stężonych roztworów rozpuszczalnych siarczanów krystaliczny osad siarczanu srebrowego



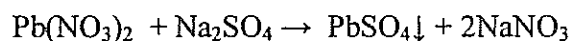
- Azotan barowy wytrąca z roztworów zawierających siarczany białe, trudnorozpuszczalny osad siarczanu barowego



Osad ten można przeprowadzić do roztworu tylko za pomocą stężonego kwasu siarkowego, na gorąco. Tworzy się wówczas wodorosiarczan rozpuszczalny w stężonym kwasie siarkowym



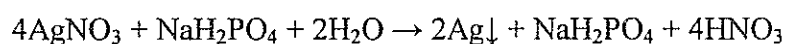
- Azotan ołowiawy wytrąca się z roztworów zawierających rozpuszczalne siarczany białe, krystaliczny osad siarczanu ołowiawego



ulegający roztworzeniu w winianie i octanie amonowym, stężonym ługu potasowym oraz stężonym kwasie siarkowym.

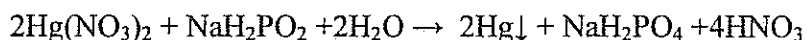
Anion podfosforynowy – H_2PO_2^-

Azotan srebrowy (w obecności kwasu siarkowego) redukowany jest do metalicznego srebra.



Roztwór podfosforynu zakwasić kilkoma kroplami H_2SO_4 a następnie dodać kilka kropeł 0.1M AgNO_3 – początkowe zmętnienie przechodzi w czarny osad (reakcja przebiega również bez zakwaszenia, ale dużo wolniej).

- Azotan rtęciowy (w obecności kwasu siarkowego) redukowany jest wolniej od rtęci

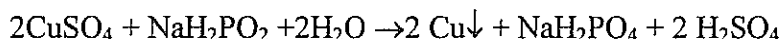


Do roztworu podfosforynu dodać kilka kropeł kwasu siarkowego, a następnie azotanu rtęci – po około 30 s tworzy się srebrzystoszary osad.

- Nadmanganian potasowy w środowisku kwaśnym reaguje z podfosforynami na zimno (natychmiast).



- Siarczan miedziowy w środowisku kwaśnym redukowany jest do metalicznej miedzi.



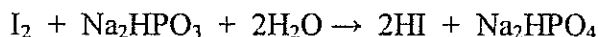
- Do roztworu podfosforynu dodać kilka kropeł kwasu, a następnie kilka kropeł roztworu siarczanu miedziowego i wstawić do łaźni wodnej. Po minucie zaczyna tworzyć się gąbka miedzi.
- Molibdenian amonowy w obecności siarczynów strąca ciemnoniebieski osad fosforomolibdenianu.
- Do roztworu podfosforynu dodać kilka kropeł siarczynu sodowego oraz molibdenianu amonowego. Po chwili wytrąca się osad.
- Jod redukowany jest w kwaśnym środowisku do jodków – do roztworu podfosforynu dodać kilka kropeł kwasu siarkowego oraz jodu (w jodku potasowym). Odbarwienie następuje prawie natychmiast.
- Cynk z kwaśnych roztworów (HCl) podfosforynów wydziela wodór oraz fosfowodór. Do roztworu podfosforynu dodać kilka kropeł kwasu solnego oraz wrzucić blaszkę cynkową. Probówkę z zawartością umieścić w łaźni wodnej, a nad nią pasek bibuły nasyconej roztworem azotanu srebrowego – ciemnienie bibuły w miejscu nasycenia świadczy o przebiegu reakcji.
- Azotan barowy (a także strontowy i wapniowy) nie dają osadów. Podfosforyny te są dobrze rozpuszczalne.

Anion fosforynowy - HPO_3^{2-}

Azotan srebrowy (w środowisku kwasu siarkowego) redukowany jest do metalicznego srebra. Roztwór fosforynu zakwasić kilkoma kroplami kwasu siarkowego, a następnie dodać kilka

kropel 0,1M AgNO₃ – początkowe zmętnienie przechodzi w czarny osad (reakcja przebiega wolniej niż dla podfosforynów).

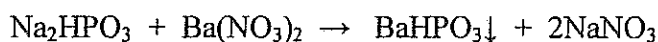
- Azotan rtęciowy (w środowisku kwasu siarkowego) redukowany jest do wolnej rtęci. Do roztworu fosforynu dodać kilka kropel kwasu, a następnie azotanu rtęci – po około 30 sekundach tworzy się srebrzystoszary osad. Jeśli azotan rtęciowy zostanie dodany bez zakwaszenia roztworu fosforynu, to powstanie biały osad odpowiedniej soli, która ulega rozkładowi po ogrzaniu na łaźni wodnej.
- Nadmanganian potasowy w środowisku kwaśnym reaguje z fosforynami dopiero po ogrzaniu – wolniej niż z podfosforynami.
- Siarczan miedziowy w środowisku kwaśnym redukowany jest jedynie do metalicznej miedzi. Reakcja ta jednak przebiega bardzo powoli przy intensywnym ogrzewaniu próbówki bezpośrednio w płomieniu palnika. **OSTROŻNIE**
- Do roztworu fosforynu dodać kilka kropel kwasu (stężonego) a następnie kilka kropel roztworu siarczanu miedziowego i ogrzewać do skutku, aż zacznie się tworzyć gąbka miedzi.
- Jod redukowany jest w słabo kwaśnym środowisku do jodków – do roztworu fosforynu dodać kilka kropel wodorowęglanu sodowego oraz jodu (w jodku potasowym), odbarwienie następuje prawie natychmiast.



- Cynk z kwaśnych roztworów (HCl) fosforynów wydziela wodór oraz fosfowodór (zapach czosnku).

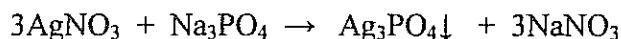


- do roztworu fosforynu dodać kilka kropel kwasu solnego oraz wrzucić blaszkę cynkową. Probówkę z zawartością umieścić w łaźni wodnej a nad nią pasek bibuły nasyconej roztworem azotanu srebrowego – ciemnienie bibuły w miejscu nasycenia świadczy o przebiegu reakcji.
- Azotan barowy (a także strontowy i wapniowy) strącają białe osady odpowiednich soli.



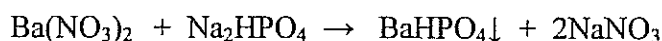
Anion fosforanowy – PO₄³⁻

Azotan srebra wytrąca z rozpuszczalnych fosforanów żółty osad fosforanu srebrowego



rozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie azotowym, octowym a także w amoniaku.

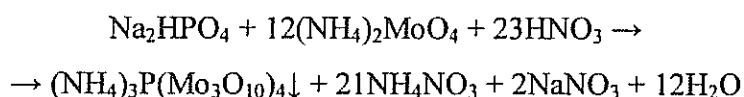
- Azotan barowy wytrąca z obojętnych roztworów zawierających rozpuszczalne fosforany białe, bezpostaciowy osad ortofosforanu barowego



natomiast w środowisku amoniakalnym może wytrącić się osad ortofosforanu barowego – $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.

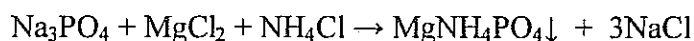
Obie te sole są rozpuszczalne w rozcieńczonych kwasach : HNO_3 , HCl , CH_3COOH – z uzyskanych w ten sposób roztworów, po dodaniu amoniaku, można ponownie wytrącić osad ortofosforanu barowego.

- Molibdenian amonowy w nadmiarze stężonego kwasu azotowego wytrąca na zimno, z roztworów zawierających rozpuszczalne fosforany jasnożółty, drobnokrystaliczny osad fosforomolibdenianu amonowego



Osad ten roztwarza się w nadmiarze fosforanu, dlatego też należy stosować duży nadmiar molibdenianu. Fosforomolibdenian nie roztwarza się praktycznie w solach amonowych, można go natomiast przeprowadzić do roztworu za pomocą mocnych ługów i amoniaku, a w obecności reduktorów ulega redukcji do błękitu fosforomolibdenowego – związku o zmiennym składzie.

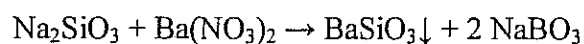
- Mieszanina magnezowa (roztwór zawierający chlorek magnezowy, chlorek amonowy i amoniak) wytrąca z roztworów zawierających rozpuszczalne fosforany białe, krystaliczny osad ortofosforanu magnezowo-amonowego



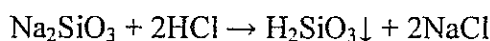
Krzemiany – SiO_3^{2-}

Rozpuszczalne krzemiany mają odczyn silnie zasadowy.

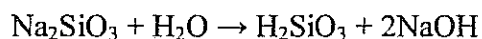
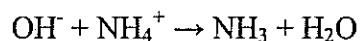
- Azotan srebrowy wytrąca ciemniejący szybko osad (metaliczne srebro). Jest to wynikiem dużego stężenia jonów wodorotlenkowych
- Azotan barowy wytrąca biały osad trudno rozpuszczalnego krzemianu



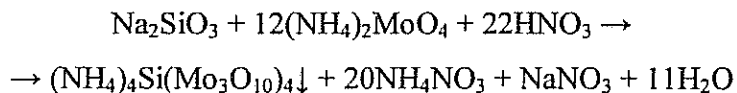
- Rozcieńczone kwasy mineralne wytrącają z roztworów krzemianów kwas krzemowy



- Sole amonowe powodują również wytrącenie kwasu krzemowego, a reakcja ta przebiega w wyniku przesunięcia równowagi hydrolyzy krzemianu na skutek wiązania jonów wodorotlenkowych przez jony amonowe



- molibdenian amonowy tworzy z krzemianami krzemomolibdeniany o zabarwieniu żółtym



które w obecności reduktorów, np. SnCl_2 przechodzą w błękit krzemomolibdenowy.

Uwagi techniczne do wykonania ćwiczenia

- do reakcji ze stężonym kwasem siarkowym wskazane jest użycie stałych soli – w tym celu należy 2 – 3 krople roztworu badanej soli ostrożnie odparować do sucha na szkiełku zegarkowym lub w parownicy porcelanowej, nie prażąc, a po ostygnięciu dodać 2 – 3 krople stężonego kwasu siarkowego
- reakcje z nadmanganianem potasowym prowadzimy wyłącznie w środowisku 1M roztworu kwasu siarkowego
- wszystkie reagenty, o ile nie jest potrzebny ich nadmiar, stosujemy w ilościach nie większych niż $0,5\text{cm}^3$.

12	*Al ₂ O ₆ ⁹⁻ *MgO ₆ ¹⁰⁻								
8	MgO ₄ ⁶⁻ PO ₄ ³⁻ Al ₄ ⁵⁻ SO ₄ ²⁻ SiO ₄ ⁴⁻ ClO ₄ ⁻								
7	Al ₂ O ₇ ³⁻ S ₂ O ₇ ²⁻ Si ₂ O ₇ ⁶⁻ Cl ₂ O ₇ ⁰ P ₂ O ₇ ⁴⁻								
6	AlO ₃ ¹⁻ SiO ₃ ²⁻ PO ₃ ⁻ SO ₃ ⁰	P ₂ O ₆ ⁴⁻ S ₂ O ₆ ²⁻ Cl ₂ O ₆ ⁰ (ClO ₃ ⁰)	*PO ₃ ³⁻ SO ₃ ²⁻ ClO ₃ ⁻						
5	*Al ₂ O ₃ ⁴⁻ Si ₂ O ₃ ²⁻ P ₂ O ₃ ⁰		*P ₂ O ₃ ⁴⁻ S ₂ O ₃ ²⁻						
4	AlO ₂ ⁻ SiO ₂ ⁰		PO ₂ ⁻ SO ₂ ⁰	*P ₂ O ₄ ⁴⁻ S ₂ O ₄ ²⁻ ClO ₂ ⁰	*PO ₂ ³⁻ ClO ₂ ⁻				
3	Al ₂ O ₃ ⁰		P ₂ O ₃ ⁰						
2	MgO ⁰						ClO ⁻		
1	Na ₂ O ⁰						Cl ₂ O ⁰		
0	Na ⁺ Mg ²⁺ Al ³⁺	Na ⁰	Mg ⁰	Al ⁰	Si ⁰	Si ⁻ P ⁰	Si ²⁻ P ⁻ S ⁰	Si ₂ ⁶⁻ Cl ₂ ⁰ P ₂ ⁴⁻ S ₂ ²⁻	Si ⁴⁺ Cl ⁻ P ³⁻ Al ⁰ S ²⁻
	0	1	2	3	4	5	6	7	8

e_w

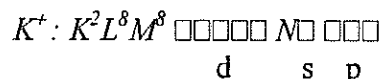
Rysunek 1

Drobiny tlenowe pierwiastków II okresu

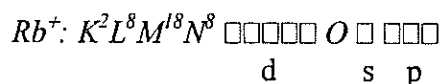
(*) tylko w formie protonowanej

4. CHEMIA POŁĄCZEŃ WYBRANYCH PIERWIASTKÓW BLOKU dsp W ROZTWORACH WODNYCH

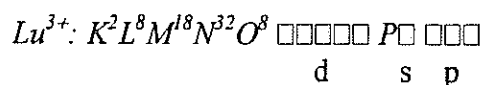
Mianem tym określamy pierwiastki posiadające wolne orbitale walencyjne na podpowłoce d zewnętrznej powłoki rdzenia oraz na podpowłokach s i p powłoki walencyjnej. Należą do nich pierwiastki: K, Ca, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni i Cu o budowie elektronowej rdzeniowo– walencyjnej jak dla kationu potasu:



pierwiastki: Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd i Ag o budowie odpowiadającej rdzeniowi:



oraz pierwiastki: Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au o budowie:



Większość tych pierwiastków stanowią tzw. pierwiastki przejściowe, ale terminów tych nie można utożsamiać, gdyż blok pierwiastków przejściowych tylko częściowo pokrywa się z blokiem dsp. Część wspólną stanowią pierwiastki od $_{21}\text{Sc}$ do $_{29}\text{Cu}$, od $_{39}\text{Y}$ do $_{47}\text{Ag}$ i od $_{72}\text{Hf}$ do $_{79}\text{Au}$ i tymi pierwiastkami będziemy zajmowali się w omawianym ćwiczeniu. Powodem takiego ograniczenia jest fakt, że pierwiastki grup I i II: K, Ca, Zn, Rb, Sr i Cd. oraz pierwiastki Ln i Hg nie posiadają zdolności trwałego wiązania elektronów walencyjnych na podpowłoce d i w związkach chemicznych występują prawie wyłącznie w postaci jednordzeniowych kationów, te zaś zostały omówione w ćwiczeniu poświęconym kationom.

Oddzielenie omawianej grupy pierwiastków od dotychczas omawianych pierwiastków bloku sp jest uzasadnione występowaniem szeregu istotnych odmienności, wynikających z różnicy w budowie powłok rdzeniowo– walencyjnych. Dwie najbardziej istotne z nich to brak możliwości tworzenia anionów jednordzeniowych przez pierwiastki dsp oraz zdolność zachowania tego samego obsadzenia ligandami powłok walencyjnych przy zmiennej liczbie elektronów wolnych związanych z tym rdzeniem. Stąd np. mangan może tworzyć drobiny

MnO_4^{n-} o ładunku $n= 1 - 4$ czyli aniony MnO_4^- , MnO_4^{2-} , MnO_4^{3-} , MnO_4^{4-} , podczas gdy chlor, posiadający taki sam ładunek rdzenia może tworzyć jedynie ClO_4^- .

Ze względu na wspomniany brak możliwości tworzenia form anionowych w układzie jednordzeniowym oraz na znacznie mniejsze różnice elektroujemności między pierwiastkami dsp należącymi do poszczególnych okresów (zakres okresów 3– 5 zamiast 1– 5 występującego u pierwiastków sp) różnice chemiczne między poszczególnymi pierwiastkami dsp są stosunkowo niewielkie. Już dawno stwierdzono, że typy związków tworzone przez poszczególne pierwiastki dsp są praktycznie niezależne od rodzaju pierwiastka, a zależą wyłącznie od stopni utlenienia ($e_o - e_z$), na jakich może on występować w związkach. Podstawowe rodzaje związków, tworzonych przez te pierwiastki na poszczególnych stopnia utlenienia przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1
 e_z

12	MO_6^{4-}	MO_6^{5-}	MO_6^{6-}	MO_6^{7-}	MO_6^{8-}	MO_6^{9-}			
11									
10	MO_5^{2-}	MO_5^{3-}	MO_5^{4-}	MO_5^{5-}	MO_5^{6-}	MO_5^{7-}			
9									
8	MO_4°	MO_4^-	MO_4^{2-}	MO_4^{3-}	MO_4^{4-}	MO_4^{5-}			
7		$M_2O_7^{\circ}$							
6	MO_3^{2+}	MO_3^+	MO_3°	MO_3^-	MO_3^{2-}	MO_3^{3-}			
5				$M_2O_5^{\circ}$					
4			MO_2^{2+}	MO_2^+	MO_2°	MO^-			
3						$M_2O_3^{\circ}$			
2				MO^{3+}	MO^{2+}	MO^+	MO°		
1								M_2O°	
0					M^{4+}	M^{3+}	M^{2+}	M^+	M°
	8	7	6	5	4	3	2	1	0

$e_o - e_w$

gdzie literą M (metal) oznaczono ogólnie pierwiastek bloku dsp.

Omówimy krótko tę tablicę, poczynając od prawej strony, a więc od najniższych stopni utlenienia.

Na stopniu utlenienia 0, a więc w stanie wolnym, wszystkie pierwiastki dsp są metalami o różnym stopniu aktywności. Aktywność ta, wiążąca się z łatwością oddania elektronów, dla większości metali daje się mierzyć w postaci potencjału red - ox, związanego z równowagą między fazą metaliczną a jonami tego metalu w roztworze. Jak wiadomo, ustawienie metali w

kolejności wzrastających potencjałów normalnych tworzy tzw. szereg napięciowy, szereg elektrochemiczny lub szereg aktywności. Najczęściej wykorzystywaną informacją wynikającą z położenia danego pierwiastka w szeregu napięciowym jest możliwość określenia czy dany metal roztwarza się w kwasach nieutleniających (HCl, H₂S, CH₃COOH itp), czy tylko w utleniających (HNO₃, stężony H₂SO₄). Jednocześnie oddalenie od wodoru, zajmującego w tym szeregu pozycję odniesienia, pozwala oszacować stopień reaktywności lub niereaktywności (szlachetności) danego metalu.

Ponieważ metale, a w szczególności pierwiastki dsp, z reguły nie mają zdolności wiązania dodatkowych elektronów, stąd wolny metal, wchodzący w związek chemiczny, może oddać tylko wszystkie albo część swoich elektronów walencyjnych. Stąd ich aktywność odzwierciedla łatwość oddawania elektronów, a więc wiąże się ze znanym pojęciem elektroujemności. Ogólnie biorąc elektroujemność pierwiastków dsp jest tym większa, im wyższy jest ładunek rdzenia i im większy jest jego promień. Stąd metale szlachetne zgrupowane są w prawej dolnej części układu okresowego.

Roztworzenie wolnych pierwiastków grupy dsp w kwasach nieutleniających jest reakcją ich deelektronizacji spowodowaną oderwaniem odpowiedniej ilości elektronów przez kationy wodorowe. W przypadku metali najbardziej aktywnych reakcja ta przebiega nawet z kationami wody. Mniej aktywne metale z wodą reagują w nieznacznym stopniu, natomiast roztwarzają się w roztworach kwasów, gdzie stężenie kationów H⁺ (H₃O⁺) jest znacznie większe. W zależności od budowy elektronowej pierwiastka, określającej jego właściwości chemiczne, roztwarzanie metali w kwasach przeprowadza je z reguły w kationy M⁺, M²⁺ lub M³⁺.

Utlenienie metali przejściowych tlenem daje bezpośrednio ich tlenki, przy czym zakres tworzonych stopni utlenienia jest w tym przypadku znacznie większy. Na stopniach utlenienia 1+ i 2+ pierwiastki dsp tworzą tlenki i wodorotlenki o właściwościach zasadowych, które reagując z kwasami tworzą odpowiednie sole. W roztworach wodnych mamy więc do czynienia z kationami, których część została już omówiona w ćwiczeniach poświęconych przeglądowi kationów. Z tego względu skupimy uwagę na formach anionowych, występujących wśród pierwiastków dsp.

Formy te pojawiają się na trzecim stopniu utlenienia wraz z pojawieniem się właściwości amfoterycznych. Tlenki (i wodorotlenki) pierwiastków bloku dsp reagują zarówno z kwasami jak i zasadami, tworząc odpowiednie szeregi soli. W układzie przedstawionej powyżej tablicy reakcja z kwasami powoduje deanonizację danej drobinę czyli przejście jej w drobinę leżącą niżej w tej samej kolumnie.

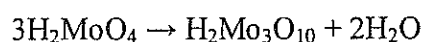
Tak np. dla tlenku M_2O_3 reakcja z kwasem prowadzi do powstania kationu MO^+ lub kationu M^{3+} .

Większą różnorodność produktów mogą dać reakcje M_2O_3 z zasadami. W zależności od rodzaju pierwiastka oraz od warunków reakcji możliwe tu jest, przynajmniej teoretycznie, otrzymanie aż 5 różnych form anionowych. Czynnikiemami decydującymi są: wartość liczby koordynacyjnej i stopień zasadowości roztworu, w wypadku reakcji prowadzonych w roztworach wodnych.

W zasadzie taki sam charakter, jak związki $M(III)$, zachowują związki pierwiastków bloku dsp na stopniu utlenienia 4+. Również w tej grupie dominującą cechą jest amfoteryczność, chociaż w wielu przypadkach widoczna jest przewaga właściwości kwasowych. Tlenki o wzorze ogólnym MO_2 reagują zarówno z kwasami, dając drobiny MO^{2+} lub M^{4+} , jak i z zasadami (patrz tablica). Reakcje anionizacji (pod wpływem zasad) i reakcje deanionizacji (pod wpływem kwasów) mogą oczywiście przebiegać w całym zakresie e_z od 0 do 8 a dla pierwiastków okresów 5 i 6 nawet od 0 do 12.

Ze wzrostem stopnia utlenienia rosną właściwości kwasowe związków danego pierwiastka. Amfoteryczność w zasadzie zanika przy stopniu utlenienia 5+. Tlenek M_2O_5 jest z reguły tlenkiem kwasowym - reaguje z zasadami dając odpowiednie aniony kwasowe. Tym niemniej działanie mocnymi kwasami pozwala w pewnych przypadkach przekroczyć linię tlenków, prowadząc do otrzymania oksokationów MO_2^+ lub nawet MO^{3+} . Możliwości takie ulegają dalszemu ograniczeniu przy wyższych stopniach utlenienia: 6+, 7+ i 8+.

Dominującą formą na stopniach utlenienia 6+ i 7+ są aniony kwasowe MO_4^{2-} i MO_4^- . Trzeba jednak podkreślić, że mimo pozornego podobieństwa do anionów siarczanowego i nadchloranowego, analogia między tymi formami jest bardzo ograniczona. O ile wśród pierwiastków głównych jony typu AO_4^{n-} (SO_4^{2-} , ClO_4^-) czy odpowiadające im formy protonowane (kwasy H_2SO_4 , $HClO_4$) są trwałe zarówno w fazie stałej jak i w roztworach, o tyle wśród pierwiastków dodatkowych mają one skłonność do ulegania różnym przemianom. Szczególnego znaczenia w zakresie wysokich stopni utlenienia nabierają reakcje deanionizacji anionów kwasowych. Wiąże się to z reakcjami kondensacji tych anionów, które w wielu przypadkach prowadzą do tworzenia tzw. polikwasów o dość znacznym nieraz ciężarze cząsteczkowym, np.



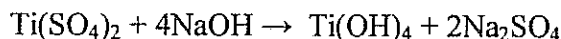
Fragmety tych polikwasów mogą wchodzić w skład bardziej złożonych struktur, z udziałem rdzeni pierwiastków głównych, zwanych heteropolikwasami. Tego rodzaju struktury będą omówione w następnym ćwiczeniu.

Bardzo rozpowszechnione wśród pierwiastków bloku dsp są reakcje utleniania i redukcji. Niektóre z tych pierwiastków tworzą trwale związki tylko na jednym stopniu utlenienia - związki na innych stopniach utlenienia są bardzo reaktywne i ulegają przemianom przechodząc w formy bardziej trwałe (np. Ti, V, Mo, W). U innych pierwiastków różnice trwałości na różnych stopniach utlenienia mogą być mniejsze i spośród szeregu znanych stopni utlenienia przynajmniej dwa są trwałe (Cr, Mn).

Tytan

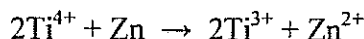
Tytan może tworzyć związki na stopniach utlenienia od 1+ do 4+, ale tylko te ostatnie są trwałe. Najbardziej znany jest dwutlenek tytanu TiO_2 , wykorzystywany w charakterze białego pigmentu - bieli tytanowej. Jako związek amfoteryczny zdolny jest do tworzenia dwóch szeregów soli typu TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ - sole tytanowe Na_2TiO_3 i K_2TiO_3 - tytaniany, pochodne kwasu metatytanowego.

Otrzymywanie soli z TiO_2 jest bardzo trudne. Jest to związek bardzo trwały i nawet stężony H_2SO_4 działa na niego bardzo powoli. Rozpuszczalny w wodzie $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ łatwo ulega hydrolizie prowadzącej poprzez TiOSO_4 do $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Hydroliza ta przebiega powoli w wodzie, znacznie szybciej w obecności substancji zasadowych:

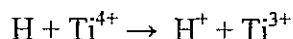
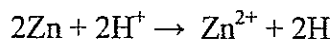


Świeżo strącony $\text{Ti}(\text{OH})_4$ roztwarza się w kwasach, ale z czasem, a szczególnie pod wpływem ogrzewania, roztwarzalność ta maleje. Wiąże się to z przebiegającą kondensacją, której jednym z etapów jest $\text{TiO}(\text{OH})_2$. H_2TiO_3 , zwany kwasem metatytanowym, również trudno rozpuszcza się w wodzie. Jest także słabo reaktywny wobec kwasów mineralnych. W wyniku tej ostatniej reakcji powstają sole typu TiOA_2 (gdzie A - anion kwasowy), zwane solami tytanyłowymi.

Związki Ti(IV) nie posiadają wyraźnych właściwości utleniających, jednak użycie silnych reduktorów pozwala zredukować je do niższych stopni utlenienia. Przykładem takiej reakcji może być redukcja za pomocą metalicznego cynku w roztworze kwaśnym:



lub wg. innego mechanizmu:

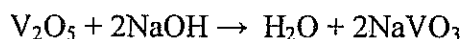


Obecność kationów Ti^{4+} najłatwiej stwierdzić na podstawie reakcji z H_2O_2 , prowadzącej do powstania kwasu nadtlenotytanowego. Zakwaszony roztwór soli tytanowej, pod wpływem dodanego H_2O_2 daje żółtopomarańczowe zabarwienie.

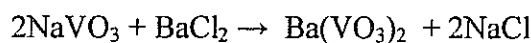
Wanad

Wanad tworzy związki na stopniach utlenienia od 2+ do 5+, przy czym ich trwałość rośnie ze wzrostem stopnia utlenienia. Na stopniu utlenienia 5+, poza tlenkiem V_2O_5 , występują kwasy wanadowe i ich sole zwane wanadanami lub wanadynianami.

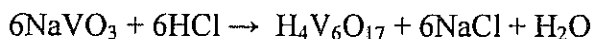
Pięcioletek wanadu, ciemnobrunatne ciało stałe, reaguje z wodą bardzo powoli. Długotrwałe ogrzewanie z wodą powoduje powstanie małych ilości kwasu wanadowego, który przy oziębianiu wytrąca się w postaci zawiesiny o barwie żółtej. Znacznie łatwiej V_2O_5 reaguje z roztworami mocnych zasad, dzięki powstawaniu odpowiednich soli:



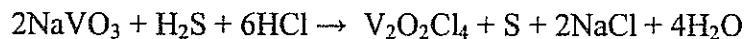
Wanadany metali alkalicznych są dobrze rozpuszczalne w wodzie, natomiast wanadany metali ciężkich są przeważnie trudnorozpuszczalne:



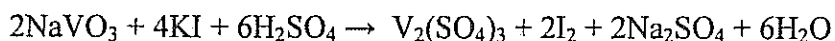
Kwas wanadowy jest kwasem dość słabym, stąd zakwaszenie rozpuszczalnego wanadanu mocnym kwasem powoduje jego rozkład, a wyparty kwas wanadowy łatwo ulega kondensacji, objawiającej się tworzeniem żółtego osadu:



Związki V(V) dają się redukować do niższych stopni utlenienia, przy czym zakres tej redukcji zależy od mocy użytego reduktora. Tak np. woda siarkowodorowa (H_2S_{aq}) w środowisku kwaśnym redukuje V(V) do V(IV), co objawia się błękitnym zabarwieniem roztworu:

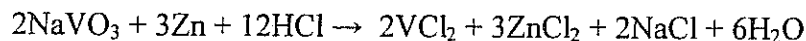


Redukcję V(V) do V(III) można przeprowadzić np. za pomocą jodków np. KI. Reakcja przebiega wg. następującej stechiometrii:



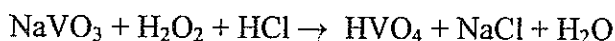
Zielone zabarwienie powstałych jonów V^{3+} jest maskowane zabarwieniem wydzielonego jodu. Aby je zauważyć, trzeba I_2 usunąć przez wygotowanie.

Redukcja V(V) do V(II) wymaga użycia silniejszego reduktora. Może nim być metaliczny cynk w kwaśnym środowisku (dokładniej powstający w tych warunkach wodór "in statu nascendi". Bilans reakcji można zapisać następująco:



Powstawanie jonów V^{2+} objawia się pojawieniem fioletowego zabarwienia roztworu. Reakcja ta przebiega powoli i wymaga użycia dość stężonych roztworów.

Ważną cechą rozpuszczalnych wanadanów jest zdolność do tworzenia barwnego kwasu nadtlenowanadowego. Reakcja przebiega zgodnie z równaniem:



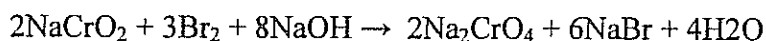
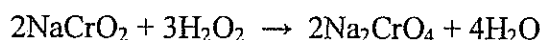
i objawia się wiśniowo - czerwonym zabarwieniem roztworu.

Chrom

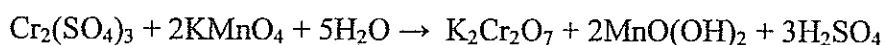
Związki chromu występują na stopniach utlenienia od 2+ do 6+, a ich charakter kwasowo - zasadowy zależy od stopnia utlenienia w sposób typowy dla wszystkich pierwiastków przejściowych. Tak więc na stopniu utlenienia 2+, bardzo nietrwałym ze względu na silne właściwości redukujące, mamy tlenek CrO , wodorotlenek $\text{Cr}(\text{OH})_2$ oraz sole CrA_2 .

Na stopniu utlenienia 3+ mamy trwałe w normalnych warunkach związki zawierające kation Cr^{3+} : tlenek Cr_2O_3 , wodorotlenek $\text{Cr}(\text{OH})_3$ o właściwościach typowo amfoterycznych oraz dwa szeregi soli: sole chromowe CrA_3 i chrominy, zawierające aniony CrO_3^{3-} lub CrO_2^- . Z właściwościami kationu Cr^{3+} zapoznaliśmy się w ćwiczeniu poświęconym kationom.

Chrom(III) w obecności utleniaczy ulega utlenieniu do Cr(VI). Utlenienie to można przeprowadzić zarówno w środowisku kwaśnym, jak i zasadowym. Przykładami reakcji w środowisku zasadowym mogą być reakcje przebiegające przy udziale H_2O_2 , Cl_2 lub Br_2 :

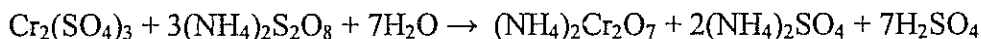


Utlenianie w środowisku zasadowym przebiega stosunkowo łatwo i szybko. Znacznie trudniej utlenia się Cr(III) do Cr(VI) w środowisku kwaśnym. Konieczne jest tu użycie bardzo silnych utleniaczy, takich jak KMnO_4 lub $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Bilans reakcji z nadmanganianem można zapisać następująco:



Ze względu na powolny przebieg reakcji należy prowadzić ją na gorąco, utrzymując przez dłuższy czas w stanie wrzenia w zlewce nad palnikiem.

Również reakcja z nadsiarczanem:



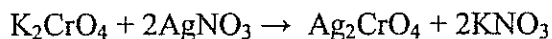
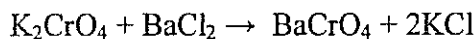
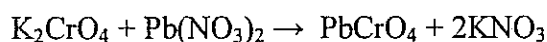
przebiega dość powoli, szczególnie w przypadku niezbyt stężonych roztworów.

Roztwór otrzymany przy utlenianiu Cr(III) do Cr(VI) w środowisku zasadowym posiada zabarwienie żółte, zaś w środowisku kwaśnym - pomarańczowe. Ta zmiana barwy wiąże się z kondensacją anionu chromianowego do anionu dwuchromianowego, przebiegającą w środowisku kwaśnym:



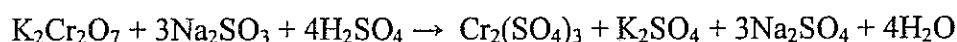
W środowisku zasadowym reakcja przebiega w kierunku przeciwnym: dodanie zasady do pomarańczowego roztworu dwuchromianu powoduje zmianę barwy pomarańczowej na żółtą.

Anion CrO_4^{2-} tworzy trudnorozpuszczalne sole z kationami Pb^{2+} , Ag^+ i Ba^{2+} . Reakcje te wykorzystuje się przy operacjach identyfikacji i rozdzielania:



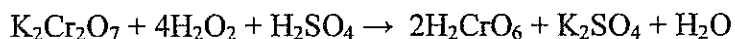
W pierwszych dwóch reakcjach przeszkadza obecność anionu siarczanowego, w trzeciej zaś anionu chlorkowego (dlaczego?).

Chrom(VI) znany jest ze swych silnych właściwości utleniających, szczególnie w środowisku kwaśnym. Utlenia on cały szereg substancji, ulegając przy tym redukcji do Cr(III), np.:



Podobnie przebiega reakcja z innymi substancjami o właściwościach redukujących, takimi jak H_2S , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ itp.

Pod wpływem H_2O_2 anion dwuchromianowy w środowisku kwaśnym przechodzi w kwas nadtlenochromowy. Reakcja przebiega w sposób następujący:

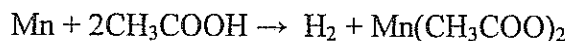


Prowadzi się ją zazwyczaj w obecności dodanego rozpuszczalnika organicznego (eter dwuetylowy lub alkohol amyłowy) nierozpuszczalnego w wodzie. Powstający kwas nadtlenochromowy zabarwia warstwę rozpuszczalnika na niebiesko. Reakcja ta jest wykorzystywana do identyfikacji chromianów.

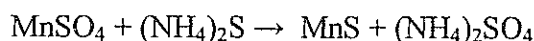
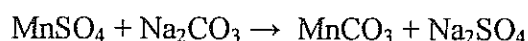
Mangan

Związki manganu występują w bardzo szerokim zakresie stopni utlenienia: od 2+ do 7+. Te dwa stopnie są najszerzej reprezentowane ze względu na znaczną ich trwałość, choć w pewnych warunkach trwałe są również związki manganu na stopniach utlenienia 4+ i 6+.

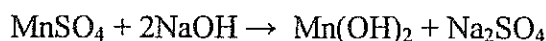
Mangan metaliczny łatwo roztwarza się w kwasach, nawet dość słabych, dając sole Mn(II), np.:



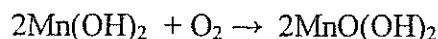
Sole manganawe pospolitych kwasów (HCl, HNO₃, H₂SO₄) są łatwo rozpuszczalne w wodzie, podczas gdy węglan, siarczek, fosforan należą do związków trudnorozpuszczalnych, łatwo strącających się z roztworów wodnych:



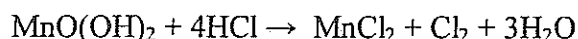
W obecności tlenu z powietrza sole manganawe są trwałe w środowisku kwaśnym i obojętnym. W środowisku zasadowym powstaje trudnorozpuszczalny Mn(OH)₂:



który łatwo utlenia się do Mn(IV):



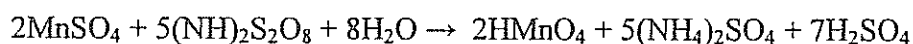
Powstały brunatny osad (brausztyn) nie roztwarza się w rozcieńczonym H₂SO₄, natomiast roztwarza się w nim w obecności H₂O₂, który w tych warunkach działa jako reduktor. Wskazuje to na silny charakter utleniający manganu(IV) w środowisku kwaśnym. Podobnie działa HCl, w którym MnO(OH)₂ roztwarza się zgodnie z następującym schematem:



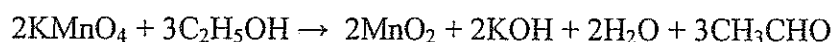
Sole manganu (II) dają się utleniać bezpośrednio do Mn(VII) nawet w środowisku kwaśnym, ale w tym przypadku konieczne jest stosowanie bardzo silnych utleniaczy, takich jak PbO₂ lub S₂O₈²⁻. W pierwszym przypadku reakcja przebiega według następującej stechiometrii:



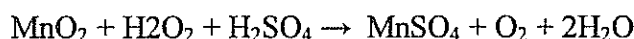
Reakcja z nadsiarczanem ma przebieg następujący:



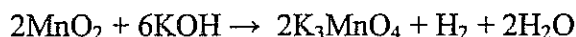
Mangan(IV) powstaje również podczas redukcji Mn(VII) w środowisku obojętnym lub słabo alkalicznym, np.:



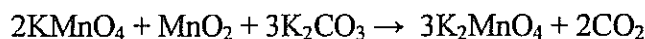
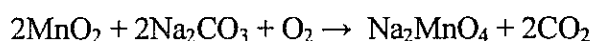
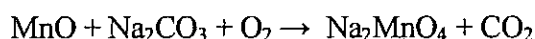
Dwutlenek manganu MnO_2 jest silnym utleniaczem w środowisku kwaśnym. Tak np. H_2O_2 , użyty do jego otrzymywania w środowisku zasadowym, w środowisku kwaśnym rozkłada go z powrotem do $Mn(II)$:



Natomiast w środowisku zasadowym MnO_2 zachowuje się jak silny reduktor. Stapiany na sucho z wodorotlenkiem potasowym daje on w pewnych warunkach reakcję:



Powstający tu podmanganian potasowy jest przykładem rzadziej występującego związku manganu(V). Długotrwałe prażenie w obecności tlenu z powietrza daje z reguły inny produkt, zawierający $Mn(VI)$. Związki manganu(VI) powstają praktycznie zawsze w czasie stapiania dowolnego związku manganu z Na_2CO_3 , K_2CO_3 lub z mocnymi zasadami, w obecności powietrza:



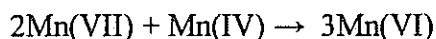
Produkty tych reakcji, rozpuszczone w wodzie, dają zabarwienie zielone. Jest to barwa charakterystyczna anionu manganianowego MnO_4^{2-} . Anion ten jest nietrwały w środowisku kwaśnym. Zakwaszenie wywołuje reakcję dysproporcjonacji, w wyniku której $Mn(VI)$ ulega rozkładowi do $Mn(VII)$ i $Mn(IV)$, np.:



Przebieg tej reakcji objawia się zmianą barwy roztworu z zielonej na fioletową. Reakcja ulega odwróceniu, jeśli mieszaninę reakcyjną zalkalizujemy:



Roztwór przyjmuje ponownie zielone zabarwienie manganianu. Ze względu na skłonność do reakcji związanych ze zmianą barwy powyższy układ:



został nazwany kameleonem mineralnym.

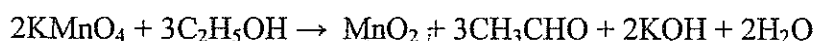
Najbardziej popularnym związkiem $Mn(VII)$ jest $KMnO_4$, zawierający silnie utleniający anion MnO_4^- .

Wolny kwas nadmanganowy nie został wyodrębniony. Nawet jego bezwodnik, Mn_2O_7 , jest związkiem bardzo nietrwałym.

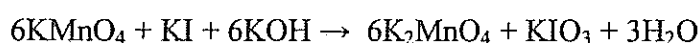
Wszystkie nadmanganiany metali są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Największe zastosowanie nadmanganianów wiąże się z wykorzystaniem anionu MnO_4^- jako utleniacza. Silne działanie utleniające wykazuje MnO_4^- w każdym środowisku: kwaśnym, obojętnym i zasadowym. Reakcje przebiegające w tych środowiskach różnią się potencjałem red-ox oraz stechiometrią procesu. W środowisku kwaśnym Mn(VII) ulega redukcji do Mn(II), np.:



Przykładem reakcji utleniania nadmanganianem w środowisku obojętnym może być reakcja z alkoholem etylowym prowadząca do powstania aldehydu octowego:

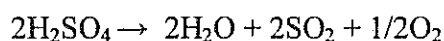


W silnie zasadowym środowisku nadmanganian redukuje się do manganianu, np.:



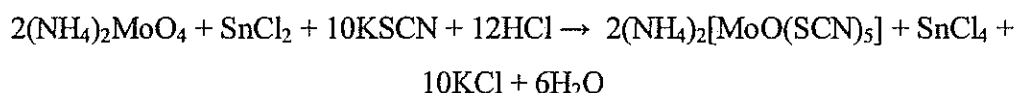
Molibden

Molibden, podobnie jak chrom, tworzy związki na stopniach utlenienia od 2+ do 6+. Najczęściej spotykanym w laboratoriach związkiem molibdenu jest łatwo rozpuszczalny $(NH)_2MoO_4$. Z roztworu tego związku po zakwaszeniu kwasem solnym lub siarkowym strąca się bezbarwny osad kwasu molibdenowego H_2MoO_4 . Redukcja tego związku odpowiednio dobranymi reduktorami daje barwne związki molibdenu na niższych stopniach utlenienia. Dobierając substancje redukujące o różnych potencjałach redukcyjnych można związki Mo(VI) przeprowadzić w związki na niższych stopniach utlenienia, od Mo(V) do Mo(II). Reakcjom tym towarzyszy pojawienie się barwy i jej stopniowa zmiana od niebieskiej poprzez zieloną aż do brunatnej. Reakcje te często przebiegają jednocześnie, szczególnie przy wyższych stopniach utlenienia, gdzie produkty ulegają łatwej kondensacji. Tak np. niebieski produkt ogrzewania molibdenianu amonowego ze stężonym kwasem siarkowym aż do wydzielenia białych dymów SO_3 określa się mianem błękitu molibdenowego, który jest prawdopodobnie mieszaniną tlenków na niższych stopniach utlenienia. Czynnikiem redukującym jest w tym przypadku dwutlenek siarki powstający w wyniku dysocjacji termicznej H_2SO_4 :



Ten sam związek powstaje w początkowej fazie działania H_2S na roztwór molibdenianu amonowego, ale produktem końcowym jest brunatny siarczek - prawdopodobnie mieszanina MoS_2 i MoS_3 .

Na reakcji redox oparty jest również często stosowany sposób wykrywania molibdenu w postaci kompleksu rodankowego. Przebieg tej reakcji można przedstawić równaniem:



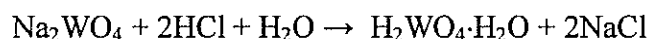
Powstające w wyniku reakcji karminowo - czerwone zabarwienie roztworu przypomina wynik reakcji SCN^- z Fe^{3+} . O ile jednak kompleks żelazowy ulega odbarwieniu pod wpływem fosforanów, kompleks molibdenowy nie jest wrażliwy na obecność H_3PO_4 .

Wolfram

Najbardziej trwałym stopniem utlenienia wolframu w związkach jest 6+, stąd najczęściej mamy do czynienia z kwasem wolframowym i wolframianami. Kwas wolframowy jest trudnorozpuszczalny w wodzie, stąd z roztworów zawierających rozpuszczalne wolframiany ulega on wytraceniu przy zakwaszaniu mocnymi kwasami. W obecności substancji redukujących kwas wolframowy ulega redukcji do niższych stopni utlenienia, dając szereg barwnych związków.

Zapoznamy się z niektórymi reakcjami kwasu wolframowego i WO_3 . Oba te związki są trudnorozpuszczalne w wodzie, ale roztwarzają się w roztworach mocnych zasad, przechodząc w odpowiednie wolframiany. Łatwo rozpuszczalny w wodzie jest wolframian sodowy Na_2WO_4 , więc wykorzystamy go do przeprowadzenia prób jakościowych.

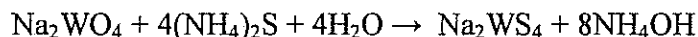
Mocne kwasy wytrącają z roztworów wolframianów kwas wolframowy:



Podczas gotowania otrzymanej mieszaniny reakcyjnej woda krystalizacyjna ulega odszczepieniu, a osad przyjmuje żółte zabarwienie.

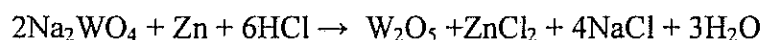
W odróżnieniu od H_2MoO_4 kwas wolframowy nie reaguje w czasie ogrzewania ze stężonym kwasem siarkowym.

Z siarczkiem amonowym Na_2WO_4 reaguje, dając rozpuszczalne siarkosole:



Siarkosole ulegają rozkładowi pod wpływem kwasów, dając brunatny osad WS_3 .

Wodór "in statu nascendi" redukuje WO_4^{2-} do niższych stopni utlenienia. Powstające związki są barwne. Kilka kropel Na_2WO_4 w parownicze zakwaszamy i wprowadzamy kawałek metalicznego cynku. Biały osad, wytrącony pod wpływem kwasu, po pewnym czasie niebieszczeje:



Przy większym nadmiarze Zn i użyciu bardziej stężonego roztworu kwasu reakcja może przebiegać dalej, dając zabarwienie zielone, które w końcu przechodzi w brunatne. Podobnie działa roztwór SnCl_2 .

Wykonanie reakcji.

1. Wanad

1.1. Strącanie V_2S_5 . No roztworu NaVO_3 dodawać kroplami roztwór $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Roztwór przyjmuje zabarwienie wiśniowo-czerwone, a po zakwaszeniu strąca się z niego brunatny osad V_2S_5 .

1.2. Kondensacja HVO_3 . Kilka kropeł roztworu NaVO_3 zakwaszamy. Roztwór przyjmuje zabarwienie pomarańczowo-żółte.

1.3. Otrzymywanie kwasu nadtlenowanadowego. Kilka kropeł roztworu NaVO_3 zakwaszamy i dodajemy kroplę (lub kilka) H_2O_2 . Powstaje czerwono-brunatne zabarwienie.

1.4. Redukcja V(V) do V(IV). Do zakwaszonego roztworu NaVO_3 dodajemy wody siarkowodorowej lub nasycamy gazowym H_2S . Pojawia się niebieskie zabarwienie.

1.5. Redukcja V(V) do V(III). Porcję roztworu NaVO_3 w małej zleweczce zakwaszamy i dodajemy kilka kropeł roztworu KI. Roztwór ogrzewamy na siatce nad palnikiem. Po usunięciu wydzielonego jodu widoczne zielone zabarwienie wanadu (III).

1.6. Redukcja V(V) do V(II). Porcję roztworu NaVO_3 zakwaszamy HCl lub H_2SO_4 , wrzucamy kawałek Zn i odstawiamy na dłuższy czas. Pojawia się fioletowe zabarwienie. Reakcja wymaga użycia dość stężonego roztworu i przebiega powoli.

2. Chrom

2.1. Strącanie trudnorozpuszczalnych chromianów. Do kilku kropeł roztworu CrO_4^{2-} dodajemy parę kropeł roztworu Ba^{2+} . Strąca się żółty osad. Sprawdzić jego rozpuszczalność w nadmiarze 1M HCl , HNO_3 , CH_3COOH .

2.2. Doświadczenie 3.1. powtórzyć, używając zamiast roztworu Ba^{2+} roztworów, odpowiednio, Pb^{2+} , Ag^+ , Bi^{3+} , Sn^{4+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} .

2.3. Przemiana chromianów w dwuchromiany i odwrotnie. Porcję roztworu rozpuszczalnego chromianu zakwaszamy. Barwa roztworu zmienia się z żółtej na pomarańczową. Otrzymaną mieszaninę alkalizujemy przez dodanie roztworu NaOH lub KOH . Obserwujemy powrót zabarwienia żółtego. Obie operacje można powtórzyć, obserwując skutki w postaci zmiany barwy.

2.4. Redukcja Cr(VI) do Cr(III). Kilka kropeł roztworu chromianu lub dwuchromianu zakwaszamy i dodajemy mały nadmiar roztworu substancji redukującej (SO_3^{2-} , S^{2-} , PO_3^{3-} , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ itp.). Jeśli nie nastąpiła zmiana barwy pomarańczowej na niebieską, mieszaninę należy ogrzać ewentualnie gotować na siatce nad palnikiem.

2.5. Utlenianie Cr(III) do Cr(VI). Sporządzamy mieszaninę utleniającą z 1-2 cm^3 roztworu $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, kilku kropeł 1M H_2SO_4 , oraz kilku kropeł 0,1M AgNO_3 (katalizator). Dodajemy 1-2 cm^3 roztworu $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2$ lub $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ i ogrzewamy, obserwując barwę roztworu, która z niebieskiej przechodzi w pomarańczową.

2.6. Reakcję z p.2.5. powtarzamy, biorąc roztwór KMnO_4 zamiast mieszaniny utleniającej.

2.7. Utlenianie Cr(III) do Cr(VI) w środowisku zasadowym. Do kilku kropeł roztworu soli Cr(III) dodajemy kroplami roztwór 1M NaOH aż do rozpuszczenia powstającego osadu $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Ogrzewamy otrzymaną mieszaninę po dodaniu kilku kropeł H_2O_2 . Zielone zabarwienie przechodzi stopniowo w żółte.

2.8. Doświadczenie 2.7. powtarzamy, używając jako utleniacza a) wody chlorowej, b) wody bromowej.

2.9. Otrzymywanie kwasu nadtlenochromowego. Do porcji roztworu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ w próbówce wprowadzamy ok. 1 cm^3 eteru dwuetylowego lub alkoholu amyłowego i dodajemy kilka kropeł 3% H_2O_2 . Mieszaninę zakwaszamy i lekko wstrząsamy próbówkę. Warstwa rozpuszczalnika organicznego zabarwia się na niebiesko.

3. Mangan

3.1. Rozpuszczanie manganu metalicznego. Do 3 probówek wlewamy po ok. 1 cm^3 , odpowiednio, roztworów HCl , HNO_3 , CH_3COOH i wrzucamy po małym kawałku manganu. Obserwujemy wydzielanie się H_2 i sprawdzamy wpływ ogrzewania na jego intensywność. Otrzymane roztwory możemy użyć do dalszych prób jako sole Mn.

3.2. Porcję roztworu soli Mn(II) zadajemy roztworem NaOH . Mieszaninę zawierającą trudnorozpuszczalny osad $\text{Mn}(\text{OH})_2$ gotujemy nad palnikiem. Osad powoli zmienia barwę na ciemno-brunatną

3.3. Badanie właściwości utleniających Mn(IV). Zawiesinę otrzymaną w p. 3.2 zakwaszamy 1M H_2SO_4 - osad nie rozpuszcza się. Dodajemy porcję roztworu H_2O_2 - osad rozpuszcza się i odbarwia wskutek redukującego działania H_2O_2 . Podobnie przebiega reakcja pod wpływem zakwaszenia roztworem HCl .

3.4. W tygielku umieszczamy szczyptę MnO_2 i trochę większą szczyptę Na_2CO_3 . Do drugiego tygielka wsypujemy kilka kryształków KMnO_4 . W trzecim sporządzamy suchą mieszaninę MnO i Na_2CO_3 . Wszystkie trzy tygielki umieszczamy na siatce i ogrzewamy silnie. Można ogrzewać

bezpośrednio w płomieniu palnika, trzymając tygiel w szczypcach metalowych. Produkty reakcji rozpuszczamy w wodzie i porównujemy ich barwę. Zielone zabarwienie roztworu świadczy o obecności anionu MnO_4^{2-} .

3.5. Dysproporcjonacja Mn(VI) do Mn(VII) i Mn(IV) . Zielony roztwór manganianu zakwaszamy i ew. ogrzewamy. Zielona barwa ulega zmianie na fioletową. Otrzymaną mieszaninę alkalizujemy - fioletowe zabarwienie znika, powraca zielone zabarwienie MnO_4^{2-} (kameleon mineralny).

3.6. Otrzymywanie Mn(VII) w środowisku kwaśnym. Do kilku kropeł roztworu soli Mn(II) , ale nie MnCl_2 , dodajemy ok. 1cm^3 stężonego HNO_3 i wsypujemy szczyptę PbO_2 lub Pb_3O_4 . Mieszaninę gotujemy przez kilka minut i ostudzamy. Roztwór nad osadem przyjmuje zabarwienie fioletowe MnO_4^- . Ten sam wynik otrzymujemy, stosując $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ jako utleniacz: kilka kropeł roztworu nadsiarczanu zakwaszamy kroplę roztworu $1\text{M H}_2\text{SO}_4$, dodajemy 2 krople $0,1\text{M AgNO}_3$ i ogrzewamy. Do gorącego roztworu dodajemy kroplę rozcieńczonego MnSO_4 i mieszamy. Roztwór przyjmuje zabarwienie malinowe.

3.7. Sprawdzanie właściwości utleniających MnO_4^- .

a) środowisko kwaśne: kilka kropeł rozcieńczonego roztworu MnO_4^- zakwaszamy kwasem siarkowym i dodajemy kroplami roztwór kwasu szczawowego. Roztwór odbarwia się. W początkowym okresie można probówkę lekko ogrzać, co przyspiesza reakcję. Sprawdzić przebieg tej reakcji przy użyciu innych reduktorów, jak np. SO_3^{2-} , S^{2-} , Cl^- , Fe^{2+} , Sn^{2+} itp.

b) środowisko obojętne.

Reakcje podane w p. 3.7 sprawdzić, nie zakwaszając roztworu MnO_4^- . Jaka barwę przyjmuje roztwór?

c) środowisko silnie zasadowe. Reakcje redukcji MnO_4^- powtórzyć przy silnym zalkalizowaniu roztworu KMnO_4 . Jaka barwę przyjmuje mieszanina reakcyjna?

4. Molibden

4.1. Porcję roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ zakwaszyć jednym z mocnych kwasów (HCl lub K_2SO_4). Zanotować zaobserwowane zmiany.

4.2. Do zakwaszonego roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ dodawać w oddzielnych porcjach różnych substancji redukujących (np. H_2S , Na_2SO_3 , Na_2HPO_3 , Na_2HPO_2 , $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, SnCl_2 , Zn). W których przypadkach następuje zmiana barwy.

4.3. Do kilku kropeł roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ w parownicze dodać kilka kropeł stężonego H_2SO_4 . Ogrzewać na siatce pod wyciągiem do odparowania białych dymów. Zanotować barwę suchej pozostałości.

4.4. Sprawdzić strącanie molibdenianów kilku dowolnie wybranych kationów.

5. Wolfram

5.1. Porcję roztworu Na_2WO_4 zakwasić roztworem HCl . Otrzymaną mieszaninę gotować do zmiany barwy powstałego osadu.

5.2. Do kilku kropel roztworu Na_2WO_4 dodać roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Otrzymaną mieszaninę zakwasić.

5.3. Porcję ok. 1cm^3 roztworu Na_2WO_4 w parownicze zakwasić roztworem HCl i włożyć kawałek metalicznego cynku.

5.4. Powyższą reakcję powtórzyć z kwasem bardziej stężonym. Mieszaninę pozostawić na dłuższy czas, obserwując zmiany zabarwienia.

5.5. Sprawdzić działanie redukujące roztworu SnCl_2 na roztwór Na_2WO_4 .

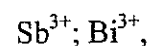
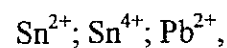
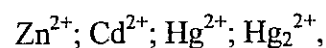
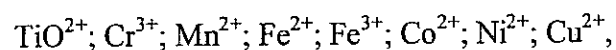
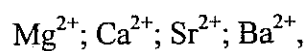
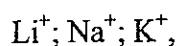
5.6. Sprawdzić strącanie wolframianów kilku dowolnie wybranych kationów.

5. SCHEMAT IDENTYFIKACJI SOLI

Celem identyfikacji jest określenie składu chemicznego (jakościowego) pojedynczej soli, tlenku lub metalu.

Substancja, której skład należy ustalić może zawierać:

a. kationy



b. aniony (uszeregowane wg stopnia utlenienia)

-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
					$C_2O_4^{2-}$	CO_3^{2-}			
					NO_2^-		NO_3^-		
	F^-								
	Cl^-						ClO_3^-		ClO_4^-
	Br^-						BrO_3^-		
	I^-						IO_3^-		IO_4^-
			$H_2PO_2^-$			HPO_3^{2-}			PO_4^{3-}
S^{2-}						SO_3^{2-}		SO_4^{2-}	
					AsO_3^{3-}		AsO_4^{3-}		
						VO_3^-			
								CrO_4^{2-}	
								MoO_4^{2-}	
								WO_4^{2-}	

Przed przystąpieniem do identyfikacji dokonujemy oględzin otrzymanej próbki, a następnie zapisujemy w dzienniku laboratoryjnym ich wynik - stan skupienia substancji, ew. kształt i wielkość kryształów oraz ich barwę.

UWAGA! Wszystkie przeprowadzone w czasie identyfikacji kationu i anionu próby, niezależnie od ich wyniku, należy starannie opisać.

Jeżeli analizowana substancja jest ciałem stałym, to pierwszą czynnością jaką należy wykonać, jest przeprowadzenie jej do roztworu.

Próby rozpoczynamy od rozpuszczenia soli w wodzie. W tym celu należy wziąć do probówki kilka kryształków otrzymanej substancji, dodać wody destylowanej (do połowy objętości) i sprawdzić, czy ulegną one rozpuszczeniu najpierw jedynie w trakcie mieszania, a w razie trudności z rozpuszczeniem, mieszania zawartość probówki z jednoczesnym, ostrożnym ogrzewaniem w płomieniu palnika.

Jeśli sól jest rozpuszczalna w wodzie, to pierwszą czynnością jaką należy wykonać jest sprawdzenie odczynu jej roztworu wodnego za pomocą papierka uniwersalnego. Pozwoli to ustalić moc kwasu i zasady od których ona pochodzi. Odczyn obojętny wykazują sole pochodzące od mocnych kwasów i mocnych zasad. Odczyn kwaśny będzie wskazywał, że dana sól pochodzi od mocnego kwasu i słabej zasady. Odczyn zasadowy natomiast wskaże nam, że sól pochodzi od mocnej zasady i słabego kwasu.

Zebrane w ten sposób informacje, wraz określeniem barwy roztworu wodnego (a nie tylko soli stałej) rozpuszczonej soli, pozwolą nam znacznie ograniczyć obszar poszukiwanych kationów i anionów wchodzących w skład badanej przez nas soli.

Należy pamiętać, że niektóre sole (pochodzące od słabych zasad lub słabych kwasów) np. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$; $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; SnCl_2 ; SbCl_3 ; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$; BiCl_3 ulegają w środowisku wodnym dosyć łatwo hydrolizie, w wyniku czego, w trakcie rozpuszczania, mogą pojawić się osady, będące produktami hydrolizy. Cofnięcie tego procesu jest możliwe poprzez zakwaszenie roztworu dosyć stężonym (6 molowym) kwasem solnym lub azotowym.

Z poznanych dotychczas właściwości kationów i anionów wynika, że rozpuszczalne w wodzie są sole zawierające kationy metali I grupy układu okresowego oraz kation amonowy - NH_4^+ - z większością poznanych anionów, z wyjątkiem nadchloranów i nadjodanów amonu i potasu.

Do dobrze rozpuszczalnych soli należą również sole zawierające:

- a. azotany
- b. chlorki (z wyjątkiem kationów metali tworzących I grupę analityczną)
- c. siarczany (z wyjątkiem kationów metali tworzących IV grupę analityczną oraz Pb^{2+})

Po zebraniu wstępnych informacji i zawężeniu, w oparciu o nie obszaru poszukiwań, można przystąpić do identyfikacji składników soli.

Identyfikacja kationu

Próbkę roztworu ogrzewamy z 2M NaOH. Jeżeli wydzielać się będzie amoniak, który poznajemy po zapachu, to badana sól jest solą amonową.

Do czterech oddzielnych próbek dodajemy kolejno odczynnika grupowego na kationy :

- a. 2M HCl aq..
- b. roztwór tioacetamidu - odczyn roztworu powinien być kwaśny (w razie potrzeby - ogrzewamy),
- c. roztwór tioacetamidu - odczyn powinien być obojętny lub słabo zasadowy - dodajemy roztworów NH_3 aq i NH_4Cl ,
- d. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ po uprzednim zadaniu próbki roztworami NH_3 aq i NH_4Cl .

Ponadto należy sprawdzić, czy osad wytrącony w przypadku (b) roztwarza się w roztworach wielosiarczku amonu i wodorotlenku sodu.

Po stwierdzeniu, do której grupy analitycznej należy badany kation, trzeba go dokładnie zidentyfikować za pomocą odpowiednich reakcji charakterystycznych.

Jeżeli żaden odczynnik grupowy nie wytrąca osadu, to szukanym kationem może być tylko Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} .

Kation amonowy wykrywa się na początku analizy (punkt 1.1)

Kation Mg^{2+} wykrywamy za pomocą reakcji z fosforanem sodu w obecności NH_4Cl i $\text{NH}_3\text{aq.}$

Kationy Li^+ , Na^+ i K^+ (również Ca^{2+} , Sr^{2+} i Ba^{2+}) można rozpoznać po zabarwieniu płomienia - próba z drucikiem platynowym.

Wskazane jest również wykonać reakcje

- a. z 2M NaOH dodanym w niewielkiej ilości i w nadmiarze oraz
- b. z 2M NH_3aq dodanymi w niewielkiej ilości i w nadmiarze, w celu stwierdzenia czy dany kation tworzy wodorotlenek o właściwościach amfoterycznych oraz czy dany kation tworzy amino - kompleksy.

Identyfikacja anionu

Należy wykonać próby z następującymi roztworami :

- a. AgNO_3 ,
- b. AgNO_3 zakwaszony 2M HNO_3 ,

Jeżeli w tych warunkach wytrąci się osad, to może to być tylko chlorek, bromek lub jodek- należy sprawdzić roztrawialność osadu w NH_3aq lub $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

- c. $\text{Ba}/\text{NO}_3/2$
- d. $\text{Ba}/\text{NO}_3/2$ zakwaszony 2M HNO_3 , jeżeli w tych warunkach wytrąci się biały osad, to może to być tylko siarczan.
- e. KMnO_4 zakwaszony 1M. H_2SO_4 *
- f. KI zakwaszony 1 M. H_2SO_4 /z dodatkiem chloroformu/.

Jeżeli podczas zakwaszania próbki np. 2 M. HNO_3 obserwujemy burzenie się - wydzielanie się pęcherzyków gazu - to badana sól może być węglanem, siarczynem lub azotynem.

Próbkę roztworu zakwaszamy stężonym HNO_3 , dodajemy mieszaniny molibdenowej i ogrzewamy. Jeżeli wytrąci się żółty, krystaliczny osad, to sól była fosforanem.

Z próbką wykonujemy "reakcję obrączkową" - na azotany i azotyny.

Na podstawie wyników tych reakcji można już wnioskować, jaki to może być anion.

* Należy pamiętać, że właściwości redukujące (odbarwienie roztworu KMnO_4) mogą wykazywać nie tylko aniony ale również i niektóre kationy np. Hg_2^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} oraz Mn^{2+}

Dla potwierdzenia należy wykonać odpowiednie reakcje charakterystyczne, właściwe dla odpowiednich kationów i anionów.

Postępowanie z substancjami nierozpuszczalnymi w wodzie.

W przypadku soli nierozpuszczalnych w wodzie sposób postępowania prowadzący do jej identyfikacji musi być trochę zmodyfikowany. Przy wszystkich czynnościach, których celem jest przeprowadzenie nierozpuszczalnej w wodzie substancji stałej do roztworu należy pamiętać, że zawsze istnieje możliwość "zgubienia" anionu, lub też zmiana stopnia utlenienia kationu.

Pierwszą czynnością będzie próba przeprowadzenia soli do roztworu. Rozpoczniemy od poddania naszej substancji działaniu rozcieńczonego roztworu kwasu azotowego (2M) zarówno w temperaturze pokojowej jak i po ogrzaniu (można do tego celu wykorzystać łaźnię wodną). Zdecydowana większość nierozpuszczalnych w wodzie substancji przejdzie w tych warunkach do roztworu. Należy zwrócić jednak baczną uwagę na wszystkie zjawiska uboczne, jakie dadzą się zaobserwować w trakcie przeprowadzanych czynności.

Mniej lub bardziej intensywne wydzielanie się produktów gazowych może świadczyć o tym, że sól zawierała anion węglanowy, siarczynowy, siarczkowy, azotanowy lub też że był to metal.

Produktami gazowymi mogą być zatem CO_2 ; SO_2 ; H_2S lub wodór. Należałoby wówczas podjąć próbę zidentyfikowania wydzielającego się gazu. Siarkowodór bardzo łatwo zidentyfikujemy przykładając do wylotu próbówki w której przeprowadzamy roztwarzanie paska bibuły nasyconej octanem ołowiu (II). Czernienie bibuły w wyniku tworzącego się siarczku daje nam jednoznaczną informację wydzielającym się gazie (również zapach).

Identyfikacja CO_2 i SO_2 jest bardziej kłopotliwa. Wydzielający się gaz należałoby przenieść do drugiej próbówki (np. za pomocą prostej "bełkotki") zawierającej roztwór wody wapiennej lub zakwaszony rozcieńczonym roztworem H_2SO_4 roztwór KMnO_4 . W przypadku wydzielającego się CO_2 woda wapienna ulegnie zmętnieniu, natomiast SO_2 spowoduje odbarwienie roztworu nadmanganianu. Gazowy wodór nie będzie reagował z żadnym z tych odczynników.

Pamiętać należy o tym, że może to być jedyna możliwość identyfikacji wskazanych anionów.

Jeśli próba przeprowadzenia do roztworu badanej substancji za pomocą rozcieńczonego kwasu azotowego nie powiedzie się można do tego celu wykorzystać kwas stężony. Pamiętać

jednak trzeba, że możemy w ten sposób zmienić stopień utlenienia niektórych kationów o właściwościach redukujących.

Bardzo pomocnym może okazać się sporządzenie tzw. wyciągu sodowego. Polega on na gotowaniu próbki (max. 1g) stałej substancji (10– 15 min.) z 2M roztworem węgla sodu ($\sim 25 \text{ cm}^3$) uzupełniając odparowującą wodę do pierwotnej objętości. Powstały osad zawierający węglany i wodorotlenki metali ciężkich odsącza się. Z przesącza, po zobojętnieniu rozcieńczonym kwasem mineralnym i odpędzeniu CO_2 można identyfikować aniony. Z osadu natomiast, po rozтворzeniu go np. w rozcieńczonym kwasie solnym lub azotowym można identyfikować kationy.

Pamiętać należy, że nie wszystkie sole przejdą w tych warunkach do roztworu. Należą do nich niektóre trudno rozpuszczalne siarczki (należy zastanowić się które), a także fosforany, arseniany, fluorki a także krzemiany.

Do wyciągu sodowego mogą przejść niektóre związki zawierające kationy o właściwościach amfoterycznych.

W przypadkach związków których nie udało się przeprowadzić do roztworu za pomocą jednego z podanych sposobów stosuje się stapianie z sodą.

Bardzo pomocną próbą przy identyfikacji niektórych soli jest sprawdzenie jej zachowania wobec stężonego kwasu siarkowego. Reakcje te zostały omówione przy okazji w instrukcjach omawiających właściwości anionów.