



Chemia - laboratorium

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
Studia stacjonarne, Rok I, Semestr zimowy 2013/14



Dr hab. inż. Tomasz Brylewski

e-mail: brylew@agh.edu.pl

tel. 12-617-5229

Katedra Fizykochemii i Modelowania Procesów
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
A3, I p., pokój 105

Konsultacje: wtorek 10:00-11:00

Wskaźniki kwasowo-zasadowe i podstawy analizy jakościowej

- wskaźniki kwasowo-zasadowe i ich rola w badaniach odczynu roztworu,
- mechanizm zmiany barwy wskaźników i przykłady zabarwienia roztworów kwasów i zasad przy użyciu kilku podstawowych indykatorów,
- metody analizy jakościowej,
- rodzaje odczynników chemicznych,
- badanie roztworu wodnego pojedynczego elektrolitu,
- podział kationów na grupy analityczne,
- warunki strącania osadów odczynnikami grupowymi,
- podział anionów na grupy analityczne,
- reakcje charakterystyczne dla kationów,
- reakcje charakterystyczne dla wybranych anionów.



Wskaźniki kwasowo-zasadowe - rola i definicja

Rola wskaźników kwasowo-zasadowych:

- określenie odczynu badanego roztworu z dokładnością około 1 jednostki pH.

Definicja wskaźników (indykatorów) kwasowo-zasadowych:

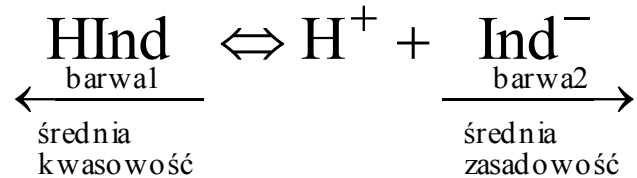
- słabe kwasy lub zasady organiczne, które zmieniają barwę, gdy przechodzą z niemal i całkowicie niezdysocjowanych postaci wodnych, kwasów lub zasad w całkowicie zdysocjowane sole.

→ zmiana barwy wskaźnika kwasowo-zasadowego wynika z:

- równowagi między dwiema różnie zabarwionymi postaciami wskaźnika,
- stężenia jonów H^+ .

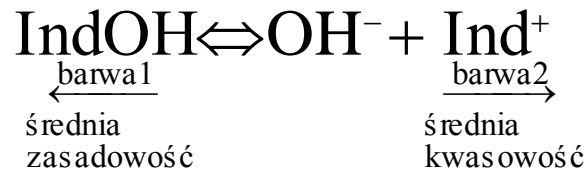
Wskaźniki kwasowo-zasadowe - mechanizm zmiany barwy

Wskaźnik kwasowy HInd:



$$K_{\text{ind}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad \Rightarrow \quad [\text{H}^+] = K_{\text{ind}} \cdot \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

Wskaźnik zasadowy IndOH:



$$K_{\text{ind}} = \frac{[\text{Ind}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{IndOH}]} \quad \Rightarrow \quad [\text{OH}^-] = K_{\text{ind}} \cdot \frac{[\text{IndOH}]}{[\text{Ind}^+]}$$

Wskaźniki kwasowo-zasadowe - mechanizm zmiany barwy cd.

$$[H^+] = K_{ind} \cdot \frac{[HInd]}{[Ind^-]}$$

⇒ W punkcie zmiany barwy ⇒ barwa przejściowa (obie barwy w równym stopniu znajdują się w roztworze):

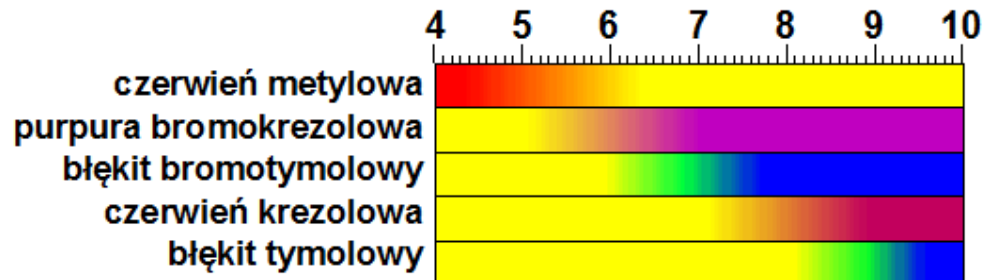
$$[HInd] = [Ind^-]$$

$$[H^+] = K_{ind} \quad / \cdot (-\log)$$

pH → barwa przejściowa ⇒ pK wskaźnika,

$$-\log[H^+] = -\log K_{ind} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = \text{pK}_{ind}$$

→ pośrednia barwa roztworu ulega pewnemu rozmyciu ⇒ obejmuje ona zakres ± 1 pH od wartości pK_{ind} wskaźnika.



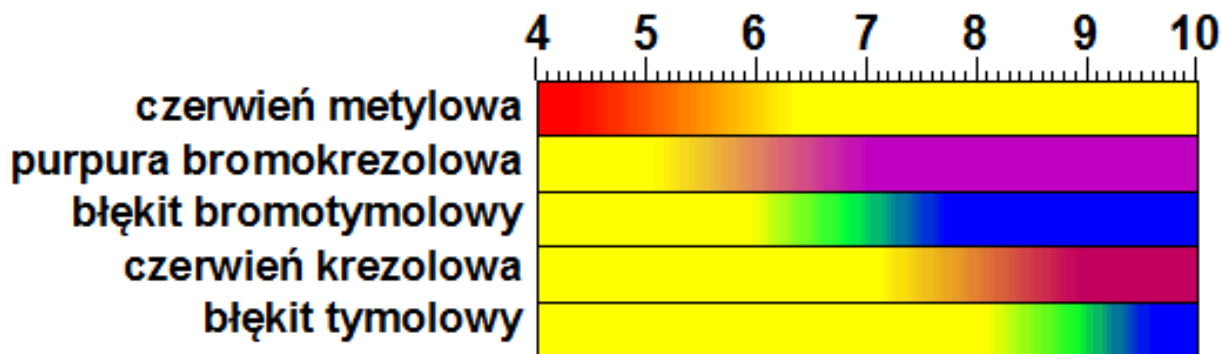
Wskaźniki kwasowo-zasadowe - mechanizm zmiany barwy, cd.

$$[H^+] = K_{\text{ind}} \cdot \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

Przy warunku:

$$[\text{Ind}^-] \gg [\text{HInd}]$$

pojawia się **barwa 2** jonu przesłaniająca **barwę 1** niezdisocjowanej cząsteczki (**barwy skrajne** szeregu wskaźników kwasowo-zasadowych).



Wskaźniki kwasowo-zasadowe - przykłady

Wybrane przykłady wskaźników kwasowo-zasadowych:

Wskaźnik	Barwa skrajna		Wartość pH w punkcie zmiany barwy
	w roztworze kwaśnym	w roztworze zasadowym	
Oranż metylowy	 czerwona 	 żółta 	$3,1 \div 4,4 >$
Fenoloftaleina	bezbarwna	 czerwona 	$< 8,3 \div 10$
Błękit bromotymolowy	 żółta 	 niebieska 	$6,0 \div 7,6$
Lakmus	 czerwona 	 niebieska 	$5,0 \div 8,0$
Czerwień metylowa	 czerwona 	 żółta 	4,0



→ skrajne zabarwienie roztworu wskaźnika uniemożliwia określenie pH roztworu, a jedynie stwierdzenie, czy jest ono $>$ lub $<$ od pH barwy pośredniej, np. dla błękitu bromotymolowego:

- barwa **żółta** \Rightarrow pH $<$ 6
- barwa **zielona** \Rightarrow pH = $6,0 \div 7,6$
- barwa **niebieska** \Rightarrow pH $>$ 7,6

→ porównując działanie różnych wskaźników na badany roztwór \Rightarrow z łatwością określa się w przybliżeniu pH badanej próbki,

→ zamiast roztworów wskaźnika stosuje się **wskaźniki uniwersalne** (pasek bibuły nasycony mieszaniną kilku różnych wskaźników zmieniających barwę w szerokim zakresie pH).

Analiza jakościowa - wprowadzenie

Cel analizy jakościowej:

– określenie składu jakościowego badanej substancji \Rightarrow stwierdzenie, z jakich składa się ona pierwiastków lub związków,

→ w analizie jakościowej wykorzystuje się metody oparte na różnych własnościach chemicznych i fizykochemicznych, jak np.:

- zmiana barwy,
- wytrącanie się nierozpuszczalnych substancji,
- rozpuszczanie czy powstawanie substancji gazowych,

→ w toku analizy jakościowej wykrywa się kationy i aniony drogą **systematycznego biegu analizy klasycznej**,

→ pierwiastki i jony znajdujące się w analizowanym roztworze, wykrywa się w oparciu o **reakcje charakterystyczne**, stosując **odczynniki na dany jon lub pierwiastek**.

Analiza jakościowa - metody analizy

W zależności od ilości badanej substancji wyróżnia się analizę:

- makroanalityczną,
- półmikroanalityczną,
- mikroanalityczną,

→ reakcje analityczne wykonuje się metodą:

- suchą (analizowana substancja i odpowiednie odczynniki występują w stanie stałym, stosowane w próbach wstępnych),
- mokrą (analizowana substancja i odczynniki występują w postaci roztworu).

Ogólna zasada analizy chemicznej:

- stosowanie **odpowiednio czułego odczynnika dla wykrywania danego jonu** → miarą tej czułości jest masa jonów w danej objętości rozpuszczalnika, która daje jeszcze dostrzegalną reakcję z danym odczynnikiem,

→ **granica wykrywalności:**

- najmniejsza ilość jonów w mikrogramach, jaką można wykryć przy użyciu danego odczynnika w 1 kropli badanego roztworu.

Analiza jakościowa

- rodzaje odczynników chemicznych

odczynniki stosowane w chemii analitycznej dzieli się na:

- **odczynniki specyficzne** (w określonych warunkach dają reakcję tylko z danym jonem → pozwalają na wykrycie danego jonu w obecności innych bez konieczności rozdzielania),
- **odczynniki maskujące** (łączą się z danym jonem ubocznym, wiążąc go w trwałe zespoły i tym samym wyłączają go od udziału w roztworze lub obniżają znacznie jego stężenie),
- **odczynniki selektywne** (spełniają podobną rolę jak odcynniki specyficzne, lecz dające reakcję z pewną ograniczoną grupą jonów),
- **odczynniki grupowe** (wykazują zdolność wytrącania określonej grupy jonów z roztworu w określonych warunkach i pozwalają na rozdzielanie jonów znajdujących się w badanym roztworze na grupy analityczne),
- **odczynniki charakterystyczne** (pozwalają na przeprowadzenie dalszego rozdziału na poszczególne jony w obrębie wewnętrznej grupy analitycznej).



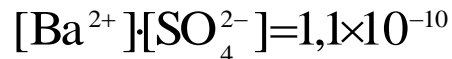
Analiza jakościowa – badanie roztworu pojedynczego elektrolitu

W wodnym roztworze elektrolitu jony (kationy i aniony) osiągają niezależność \Rightarrow biorą udział w reakcjach zupełnie samodzielnie \rightarrow wykorzystuje się to w praktycznej analizie, wykrywając:

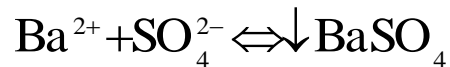
- osobno kation,
- osobno anion,

i na tej podstawie określa się rodzaj związku chemicznego w badanym roztworze,

\rightarrow w analizie chemicznej wykorzystuje się reakcje w których wydziela się trudno rozpuszczalny osad, np. siarczan(VI) baru BaSO_4 :



wytrącenie się białego osadu nierozpuszczalnego w kwasach może nastąpić w wyniku zmieszania ze sobą dwóch dowolnych elektrolitów zawierających jony Ba^{2+} i SO_4^{2-}



\rightarrow wytrącanie się osadu przy użyciu odczynnika zawierającego jon siarczanowy (H_2SO_4) stanowi **podstawę do wykrycia kationu baru** w roztworze nieznanego elektrolitu \rightarrow odwrotnie – wytrącanie się osadu BaSO_4 pod wpływem odczynnika zawierającego kation baru (BaCl_2) jest **podstawą do wykrycia anionu siarczanowego** \rightarrow w reakcjach tego typu kation jest odczynnikiem na anion i – odwrotnie – anion jest odczynnikiem na kation.



Analiza jakościowa

- podział kationów na grupy analityczne

Wyróżnia się **pięć grup analitycznych kationów**,

→ podziału kationów dokonano w oparciu o różną rozpuszczalność:

- chlorków,
- siarczków,
- wodorotlenków,
- węglanów,

→ każda grupa analityczna posiada swój **odczynnik grupowy**, który wytrąca kationy tylko danej grupy analitycznej → przy badaniu zaszeregowania kationu do danej grupy analitycznej należy stosować kolejno odczynniki grupowe grup od I do V.

→ wykrywanie kationów w roztworze pojedynczego elektrolitu polega na:

- zakwalifikowaniu kationu do odpowiedniej grupy analitycznej za pomocą odczynników grupowych,
- zidentyfikowaniu kationu w obrębie danej grupy analitycznej przez wybranie odpowiednich reakcji charakterystycznych.

Analiza jakościowa

- podział kationów na grupy analityczne, cd.

Pierwsza grupa analityczna → Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}

– kationy, których chlorki są w wodzie trudno rozpuszczalne.

Druga grupa analityczna → Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , As^{3+} , As^{5+}

– kationy, z których wytrącają się siarczki przy małym stężeniu jonów siarczkowych.

Trzecia grupa analityczna → Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+}

– kationy, które dają osady przy dużym stężeniu jonów siarczkowych.

Czwarta grupa analityczna → Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}

– kationy, które dają osady trudno rozpuszczalnych węglanów.

Piąta grupa analityczna → Mg^{2+} , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , H^+

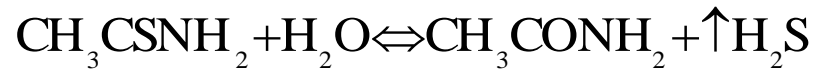
– pozostałe kationy, które nie dają osadów z żadnym kolejno stosowanym odczynnikiem grupowym.



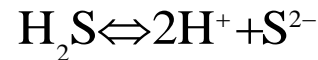
Analiza jakościowa - warunki strącania osadów odczynnikiem grupowym AKT

Ważnym czynnikiem przy wyborze elektrolitu dostarczającego jonów strącających jest dobór stężenia jonów w odczynniku → np. strącanie siarczków kationów przy użyciu anionów siarczkowych S^{2-} → źródłem tych anionów jest amid kwasu tiooctowego (AKT),

→ AKT w podwyższonej temperaturze (w temp. łaźni wodnej) ulega hydrolizie ⇒ wydzielanie się siarkowodoru H_2S :



→ wydzielający się siarkowódór jest bardzo słabym kwasem wobec tego stężenie jonów siarczkowych jest niewielkie:



→ stężenie jonów S^{2-} zależy od stężenia jonów H^+ ⇒ z zależności stałej dysocjacji:

$$K_k = \frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]} \quad \Longrightarrow \quad [S^{2-}] = K_k \cdot \frac{[H_2S]}{[H^+]^2}$$

→ zwiększenie stężenia jonów H^+ (zakwaszenie roztworu) ⇒ zmniejszenie stężenia jonów S^{2-} ⇒ cofnięcie dysocjacji kwasu H_2S .



Analiza jakościowa - warunki strącania osadów odczynnikami grupowym AKT, cd.

→ w celu osiągnięcia pełnego oddzielenia kationów II i III grupy \Rightarrow obniżyć stężenie jonów S^{2-} \Rightarrow by wytrącił się najbardziej rozpuszczalny siarczek II grupy CdS ($I_{CdS} = 3,6 \times 10^{-28}$), a nie wytrącił się siarczek III grupy ZnS , który jest w tej grupie najmniej rozpuszczalny ($I_{ZnS} = 1,2 \times 10^{-23}$).



Analiza jakościowa

- podział anionów na grupy analityczne

Wyróżnia się **pięć grup analitycznych anionów**:

Pierwsza grupa analityczna → CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} , BO_2^-
– aniony, których sole wapnia są w wodzie trudno rozpuszczalne.

Druga grupa analityczna → SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
– aniony, których sole baru są w wodzie trudno rozpuszczalne.

Trzecia grupa analityczna → S^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
– aniony, których sole cynku ulegają wytrąceniu.

Czwarta grupa analityczna → Cl^- , I^- , Br^- , CNS^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
– aniony, których sole srebra są trudno rozpuszczalne.

Piąta grupa analityczna → NO_3^- , CH_3COO^- , MnO_4^-
– aniony, które nie dają osadu z żadnym odczynnikiem grupowym.

Analiza jakościowa - reakcje charakterystyczne dla kationów

Przegląd **reakcji charakterystycznych kationów** na przykładzie **I grupy**.

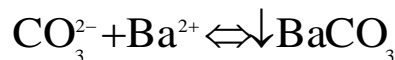
Odczynnik	Ag^+	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}
HCl	<u>AgCl</u> (biały) rozp. w $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	<u>Hg₂Cl₂</u> biały	<u>PbCl₂</u> biały, rozp. w gorącej wodzie
H_2SO_4	z roztworów bardzo stężonych wytrąca się biały <u>Ag₂SO₄</u>	<u>Hg₂SO₄</u> biały	<u>PbSO₄</u> biały, rozp. w NaOH z utworzeniem jonu $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$, rozpuszczalny w $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ i w $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$
NaOH lub KOH	<u>Ag₂O</u> brunatny rozpuszczalny w $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	<u>Hg₂O</u> czarny	<u>Pb(OH)₂</u> biały, amfoteryczny, rozp. w nadmiarze odczynnika, $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (nadmiar)	powstanie jonu $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	ciemny osad składający się z białej soli amino rtęciowej i rtęci metalicznej	<u>Pb(OH)₂</u> biały
CH_3CSNH_2 na gorąco lub H_2S	<u>Ag₂S</u> czarny (osad wytrąca się już na zimno)	<u>HgS</u> + <u>Hg</u> czarny	<u>PbS</u> czarny
KI	<u>AgI</u> żółty nierozpuszczalny w $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	<u>Hg₂I₂</u> żółtozielony rozp. w nadmiarze KI, powstaje $\text{HgI}_4^{2-} + \text{Hg}$	<u>PbI₂</u> żółty, rozp. w nadmiarze KI, rozp. w gorącej wodzie, na zimno krystalizuje
K_2CrO_4	<u>Ag₂CrO₄</u> brunatnoczerwony	<u>Hg₂CrO₄</u> brunatny	<u>PbCrO₄</u> żółty, rozp. w NaOH

Analiza jakościowa - reakcje charakterystyczne dla anionów

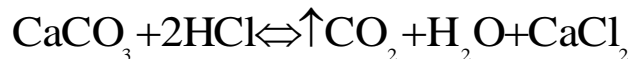
Przegląd reakcji charakterystycznych wybranych anionów.

Reakcje anionu węglanowego CO_3^{2-}

1. Chlorek baru wytrąca z roztworów węglanów biały osad węglanu baru, łatwo rozpuszczalny w kwasach:

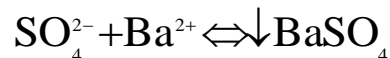


2. Kwas solny (stężony) wydziela z roztworów węglanów banieczki gazowego dwutlenku węgla:

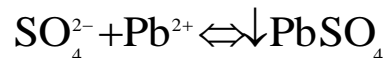


Reakcje anionu siarczanowego SO_4^{2-}

1. Azotan(V) baru strąca z roztworów siarczanów biały osad siarczanu(VI) baru, nierozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie azotowym:



2. Azotan(V) ołowiu(II) strąca z roztworów siarczanów biały osad siarczanu(VI) ołowiu(II):

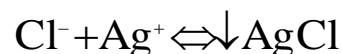


Analiza jakościowa - reakcje charakterystyczne dla anionów, cd.

Przeгляд **reakcji charakterystycznych wybranych anionów, cd.**

Reakcje anionu chlorkowego Cl^-

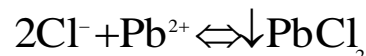
1. Azotan(V) srebra strąca z roztworów chlorków biały serowaty osad chlorku srebra nierozpuszczalny w kwasie azotowym(V):



natomiast łatwo rozpuszczalny w wodorotlenku amonu wskutek tworzenia się kompleksowego kationu aminasrebra:

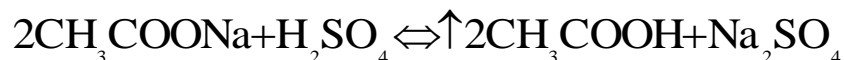


2. Azotan(V) ołowiu(II) wytrąca z roztworów chlorków biały krystaliczny osad chlorku ołowiu(II), który jest łatwo rozpuszczalny w gorącej wodzie:



Reakcje anionu octanowego CH_3COO^-

1. Kwas siarkowy(VI) wydziela z octanów wolny kwas octowy CH_3COOH , który po ogrzaniu ulatnia się - można go wykryć po charakterystycznym zapachu octu:



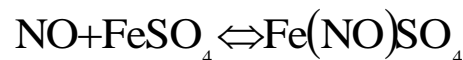
Analiza jakościowa - reakcje charakterystyczne dla anionów, cd.

Przeгляд **reakcji charakterystycznych wybranych anionów, cd.**

Reakcje anionu azotanowego NO_3^-

1. Reakcja obrączki - reakcja siarczanu(VI) żelaza(II) w obecności stężonego kwasu siarkowego(VI):
Do próbki badanego roztworu w ilości około 1 ml należy wsypać 1-2 kryształków siarczanu(VI) żelaza(II) i rozpuścić je w roztworze badanej próbki, a następnie wlać po ściankach probówki bardzo ostrożnie około 1 ml stężonego kwasu siarkowego(VI).

Ze względu na znaczną różnicę gęstości utworzą się dwie warstwy. Na granicy tych warstw powstanie brunatna obrączka wskutek wytworzenia się nietrwałego połączenia $\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4$, zgodnie z poniższą reakcją:



Istota wskaźników kwasowo-zasadowych - ćwiczenie

Ćwiczenie 2

Za pomocą wskaźników: metyloranżu, błękitu bromotymolowego i fenoloftaleiny określić odczyn pH:

- wody destylowanej,
- wody wodociągowej,
- roztworu chlorku sodu,
- roztworu węglanu sodu,
- roztworu chlorku amonu.

Wyniki obserwacji zmieścić w poniższej tabelce.

Roztwór	Metyloranż		Błękit bromotymolowy		Fenoloftaleina	
	zabarwienie	pH	zabarwienie	pH	zabarwienie	pH
woda destylowana						
woda wodociągowa						
NaCl						
Na ₂ CO ₃						
NH ₄ Cl						