

Analiza jakościowa

ANALIZA KATIONÓW

Podział kationów na grupy analityczne
wg Bunsena

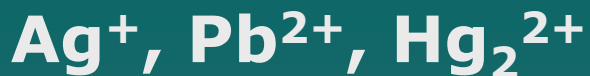
Grupa	Odczynnik grupowy	Jony wykrywane	Uwagi
I	2M HCl	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	Chlorki nierozpuszczalne w H_2O i w rozc. HCl
II	CH_3CSNH_2 (AKT) w 0,3M HCl	$\text{Hg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Pb}^{2+}$	Siarczki nierozpuszczalne w rozc. HCl i H_2SO_4
III	CH_3CSNH_2 (AKT) w obecności $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i NH_4Cl	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	Siarczki nierozpuszczalne w H_2O i rozpuszczalne w rozc. kwasach
IV	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ w obecności NH_4Cl i $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	Nierozpuszczalne w H_2O i rozpuszczalne w rozc. kwasach, oprócz H_2SO_4
V	Brak odczynnika grupowego	$\text{Mg}^{2+}, \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$	Nie wytrącają się poprzednimi odczynnikami

Podział kationów na grupy analityczne.

Podział wg Bunsena		Podział wg Freseniusa	
Grupa	Kationy	Grupa	Kationy
I	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	I	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$
II	$\text{Hg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}$	II	$\text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Cd}^{2+}$
III	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	III	$\text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$
IV	$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	IV	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$
V	$\text{Mg}^{2+}, \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$	V	$\text{Mg}^{2+}, \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$

Analiza jakościowa I grupy kationów

Analiza jakościowa I grupy kationów



SREBRO

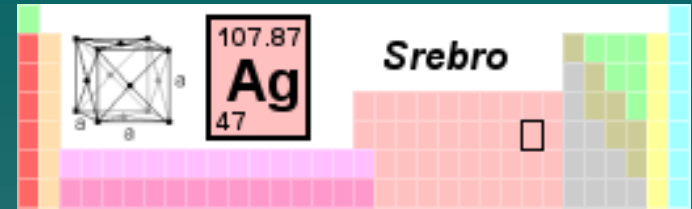
Charakterystyka ogólna

- metal, połysk, kowalny, twardszy od złota, bardziej miękki od miedzi,
- najlepszy przewodnik ciepła i prądu elektrycznego
- pierwiastek bloku d (IA) $4d^{10}5s^1$
- potencjał standardowy +0.8V
- metal szlachetny

Srebro (Ag, łac. argentum) - metal z 11 grupy układu okresowego pierwiastków. W przyrodzie występuje w stanie rodzimym oraz w licznych związkach chemicznych.

Srebro jest miękkie, ciągliwe i kowalne umożliwiając łatwe formowanie go w różne kształty oraz wyciąganie w cienkie druty i folie, dlatego już od starożytności używane jest do wyrobu biżuterii i ozdób.

Srebro posiada kilka własnych minerałów takich jak: argentyt (Ag_2S), bromargiryt (AgBr) czy kerargiryt (AgCl); otrzymywane jest jednak głównie jako produkt uboczny przerobu rud innych metali.



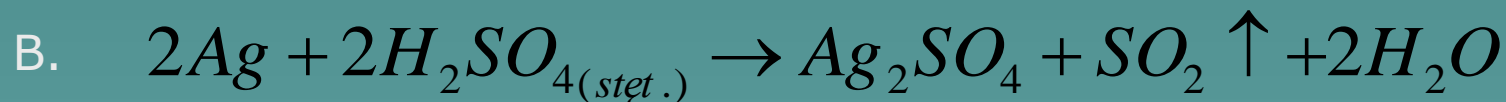
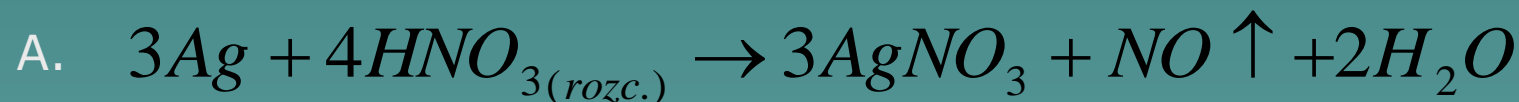
Argentyt Ag_2S



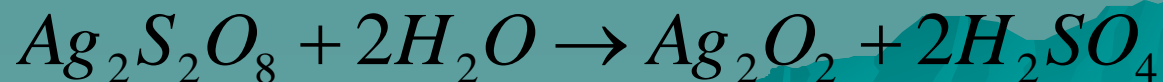
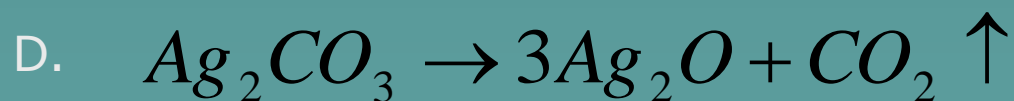
Srebro jest składnikiem licznych stopów metali.

Ze względu na specyficzne właściwości fizyczne i chemiczne srebro, jego stopy i związki chemiczne znajdują liczne zastosowania w przemyśle, elektrotechnice i fotografii.

W powietrzu na powierzchni stopniowo matowieje wskutek powstawania na powierzchni metalu cienkiej i czarnej warstwy siarczku srebra.



C. W temp 200°C utlenia się tworząc tlenki Ag_2O , Ag_2O_2 , AgO



Reakcje charakterystyczne jonu Ag^+

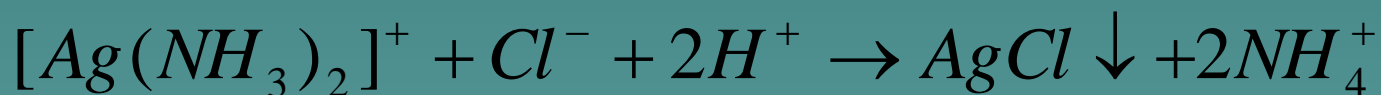
1. Jony chlorkowe



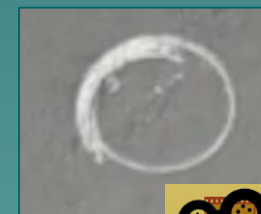
Osad ten wpływem światła fioletowieje wskutek rozkładu fotochemicznego na metaliczne srebro i chlor. AgCl jest trudno rozpuszczalny w wodzie i rozcieńczonych kwasach. Rozpuszcza się w amoniaku:



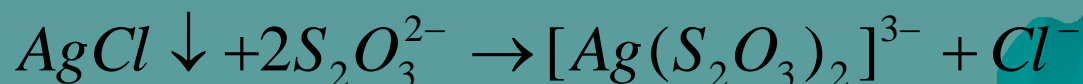
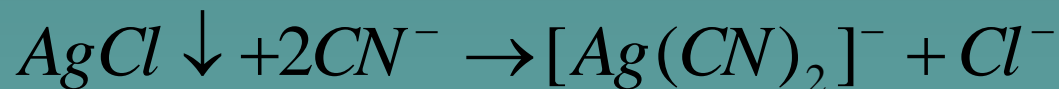
Po zakwaszeniu kwasem azotowym ponownie wytrąca się osad:



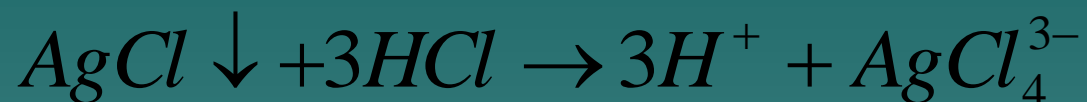
Stanowi to reakcję charakterystyczną dla jonu srebrowego
(konieczna kontrola $\text{pH} = 5.0$)



Przykłady kompleksowania



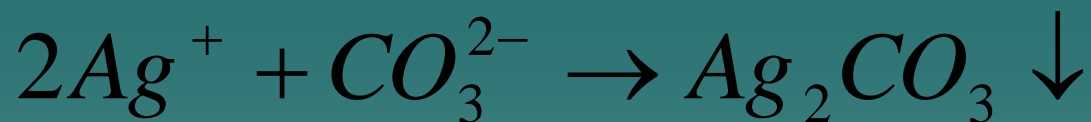
2. Wodorotlenki KOH, NaOH oraz amoniak wytrącają z roztworów zawierających jony Ag^+ brunatny osad tlenku srebra (I) Ag_2O .



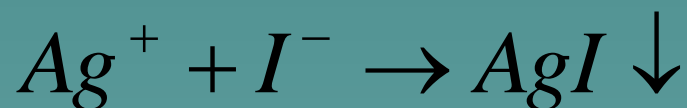
Roztworu tego nie można dłużej przechowywać ani odparowywać do sucha, ponieważ po pewnym czasie wydzieli się czarnobrunatny, łatwo wybuchający osad „srebra piorunującego” $(\text{NH}_3)\text{Ag}-\text{O}-\text{Ag}(\text{NH}_3)$

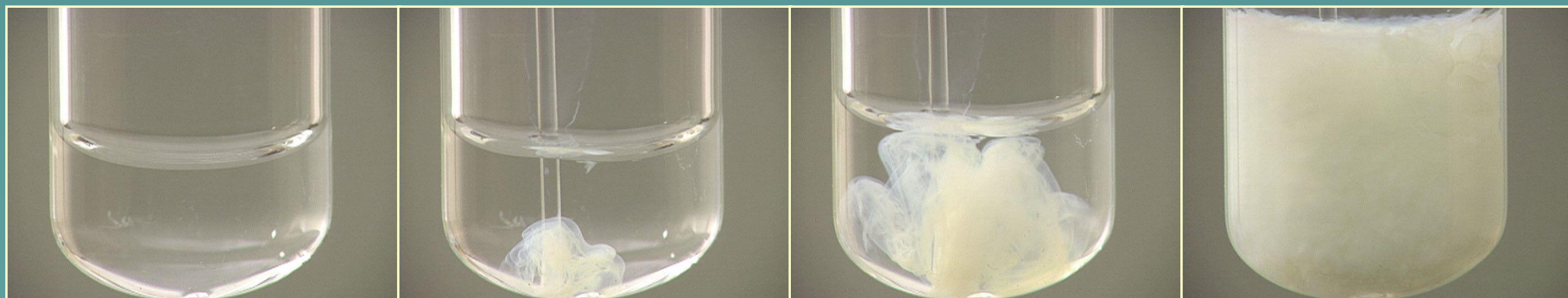
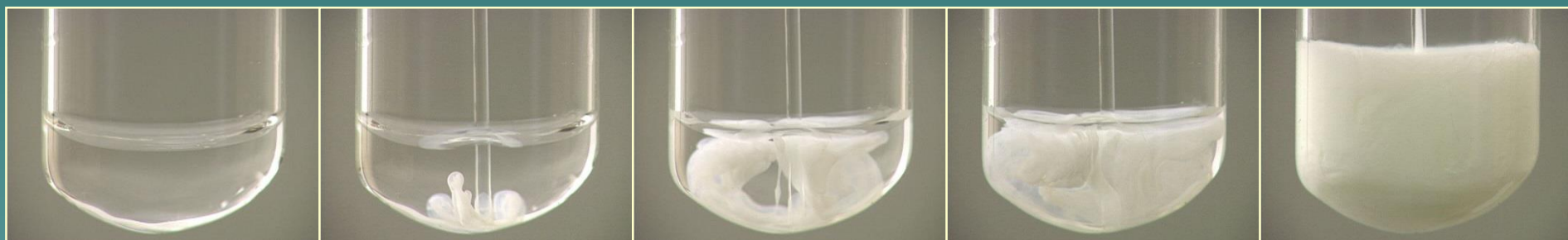
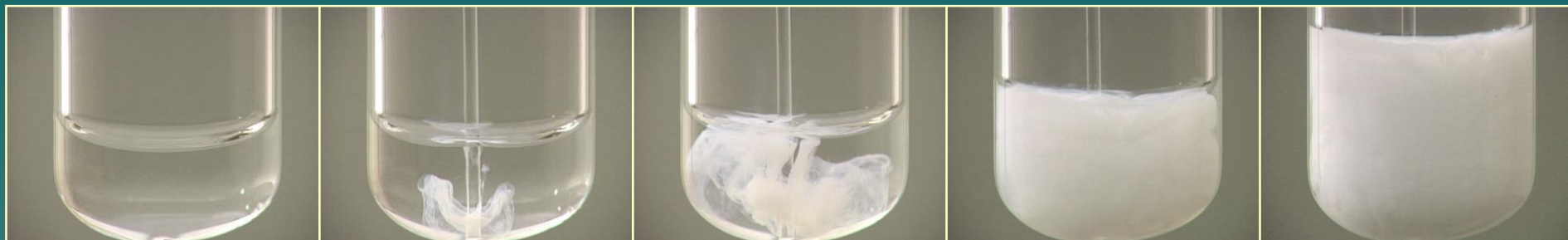


3. Węglan sodu Na_2CO_3 wytrąca z roztworów zawierających jony Ag^+ biały osad węglanu srebra (I), który po dłuższym czasie lub podczas ogrzewania rozkłada się tworząc ciemnobrunatny osad Ag_2O :



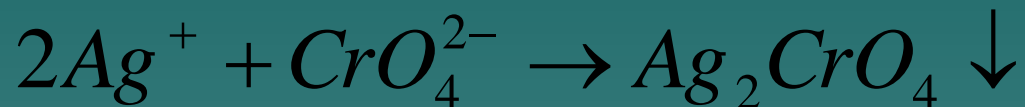
4. Jodek lub bromek potasu KI , KBr wytrącają z roztworów zawierających jony Ag^+ jasnożółty osad AgBr i żółty osad AgI :



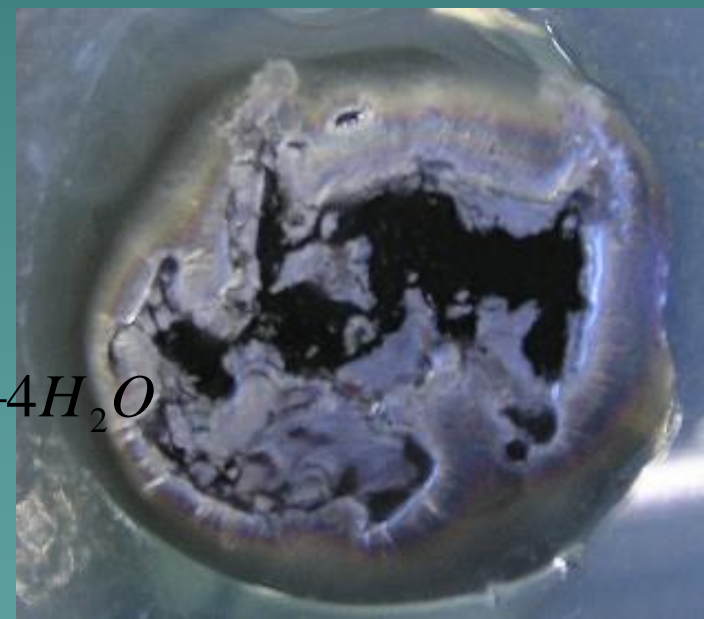
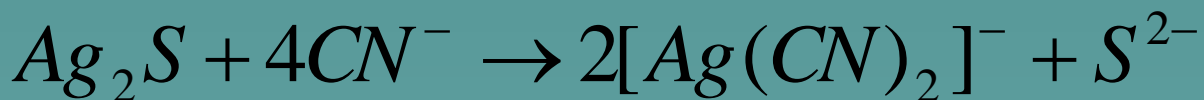
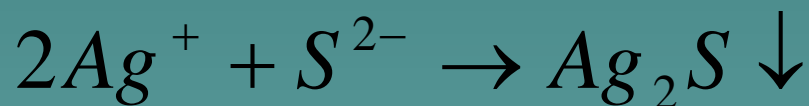




5. Chromian (VI) potasu K_2CrO_4 reaguje z jonami Ag^+ wytrącając czerwono-brunatny osad chromianu (VI) srebra (I):

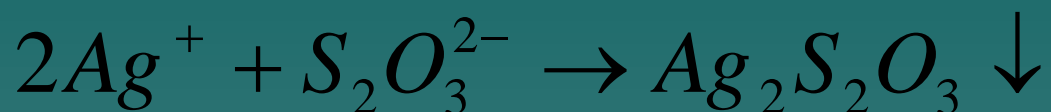


6. H_2S lub rozpuszczalne siarczki tworzą z jonami srebra czarny osad siarczku srebra (I):

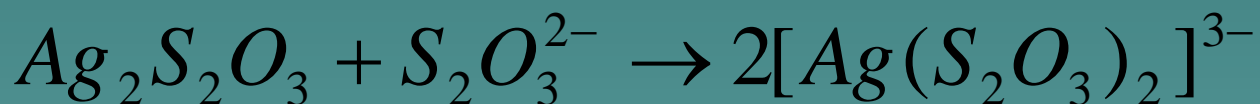
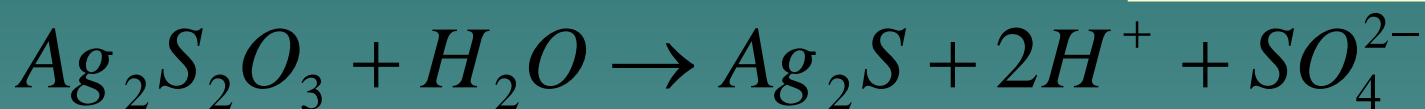




7. Tiosiarczan (VI) sodu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ z roztworów zawierających jony Ag^+ wytrąca biały osad tiosiarczanu (VI) srebra (I):



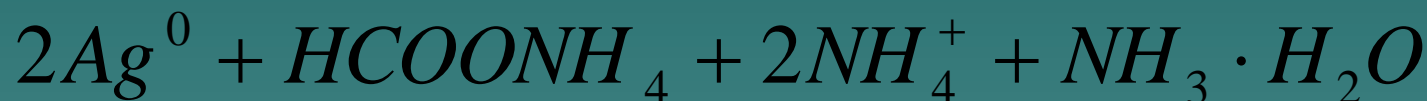
Z czasem osad żółknie, brązowieje i czernieje w wyniku tworzenia się siarczku srebra (I):



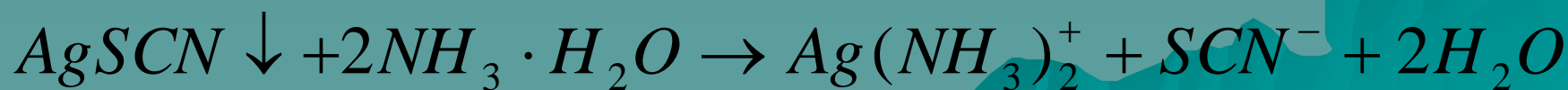
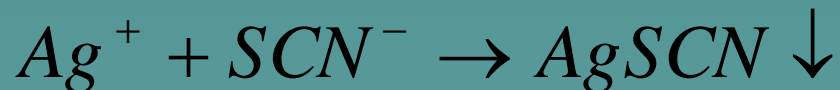
8. Reduktory np. siarczan żelaza (II), hydrazyna ($\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$) i hydroksyloamina (NH_2OH), redukują jony srebra (jony te mają silne właściwości utleniające) do szarocznego metalicznego srebra:



9. Aldehyd mrówkowy HCHO dodawany do amoniakalnego roztworu azotanu (V) diaminasrebra (I) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ reaguje z tym związkiem podczas stopniowego ogrzewania i wydziela się na ściankach próbówki błyszczący, lustrzany nalot metalicznego srebra:



10. Tiocyjaniany (KSCN , NH_4SCN) z roztworów zawierające jony Ag^+ wytrącają biały osad tiocyjanianu srebra (I) AgSCN , rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika z utworzeniem jonu ditiocyjanianosrebrzanowego (I):

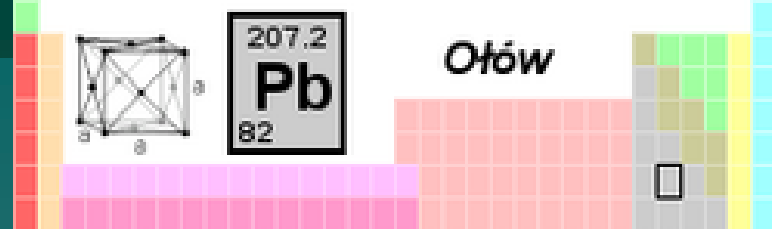


Kation SREBRA Ag^+

ściągą

Odczynnik	Osad	Uwagi
Kwas solny i rozpuszczalne chlorki	Chlorek srebra- $AgCl$, biały; $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$ Pod wpływem światła ulega fotochemicznemu rozpadowi: $2AgCl \rightarrow 2Ag^0 + Cl_2$	rozpuszczalny w amoniaku: $AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$ rozpuszczalny w tiosiarczanach: $AgCl + S_2O_3^{2-} \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^+ + Cl^-$
Wodorotlenki sodowy i potasowy	tlenek srebra Ag_2O , czarny; $2Ag^+ + OH^- \rightarrow Ag_2O + H_2O$	nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika, lecz rozpuszczalny w amoniaku $Ag_2O + 4NH_3 + H_2O \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^-$
Amoniak- $NH_3 \cdot H_2O$	tlenek srebra- Ag_2O , czarnobrunatny;	rozpuszczalny w nadmiarze amoniaku;
Siarkowodór- H_2S	siarczek srebra czarnobrunatny; $2Ag^+ + S^{2-} \rightarrow Ag_2S$	Ag_2S nie rozpuszcza się w rozcieńczonym HCl i amoniaku, rozpuszcza się w HNO_3 ;
Jodek potasowy-KJ	jodek srebra żółty; $Ag^+ + I^- \rightarrow AgI$	nie rozpuszcza się w amoniaku(odróżnienie od $AgCl$ i $AgBr$)
Chromian potasowy- K_2CrO_4	czernobrunatny chromian srebra- $2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4$	rozpuszczalny w amoniaku i HNO_3 , $Ag_2CrO_4 + 4NH_3 \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + CrO_4^{2-}$
Dichromian potasowy- $K_2Cr_2O_7$	Czernobrunatny dichromian srebra	rozpuszczalny w amoniaku i HNO_3 ;
Jony węglanowe	Biały osad węglanu srebra $2Ag^+ + CO_3^{2-} \rightarrow Ag_2CO_3$	Pozostawiony na powietrzu zmienia barwę na jasnożółtą $Ag_2CO_3 \rightarrow Ag_2O + CO_2$

OŁÓW (Pb, łac. plumbum)



Charakterystyka ogólna

- metal, połysk, niebieskoszary, kowalny, twardszy od złota, bardziej miękki od miedzi,
- słaby przewodnik ciepła i prądu elektrycznego
- pierwiastek bloku p (IV A grupa 14) $6s^2 6p^2$
- potencjał standardowy -0.125V (Pb^{2+}), $+1.5\text{V}$ (Pb^{4+})
- silnie amfoteryczny: metal, tlenki, sole
- stopnie utlenienia $+2$, $+4$



Występowanie: ołów występuje w skorupie ziemskiej w ilości 0,6 ppm. Najważniejszymi minerałami ołowiu są: galena PbS , anglezyt PbSO_4 , ceruzyt PbCO_3 , piromorfit $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, mimetezyt $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ 7

Galena (inaczej: galenit) (PbS)- błyszcz ołowiu, siarczek ołowiu, pospolity minerał, najważniejsza ruda ołowiu (zazwyczaj z domieszką srebra).

Powstaje w pegmatytowym, a częściej hydrotermalnym stadium krystalizacji magmy (skały magmowe) lub w wyniku oddziaływania roztworów hydrotermalnych na otoczenie (skały osadowe).

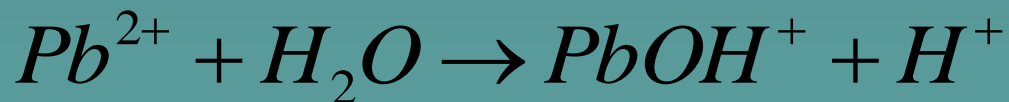


Anglezyt

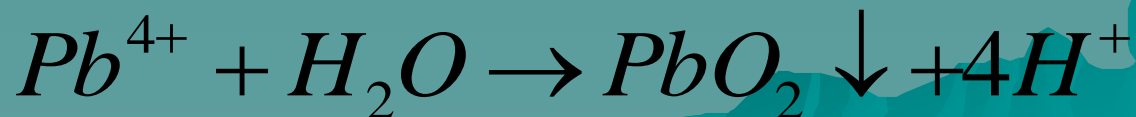
- Sole i tlenki tego pierwiastka są trucizną kumulującą się w organizmie. Toksyczne skutki działania ołowiu na organizm ludzki określa się nazwą ołowica.
- Zaabsorbowane związki ołowiu przenikają do krwiobiegu, gdzie ołów wbudowuje się do czerwonych ciałek krwi - średni czas przebywania wynosi 30 dni. Stąd 25-40% jego zawartości przenika do tkanek miękkich, około 15% do kości, a pozostała ilość jest wydalana. Czas przybywania w tkankach miękkich wynosi około 30 dni, a w kościach 40-90 lat u dorosłego człowieka.
- Ołów jest silnie wiązany ze związkami o dużej liczbie cząsteczkowej, takich jak: aminokwasy, hemoglobina, enzymy, RNA, DNA; w ten sposób ulega zaburzeniu wiele przemian metabolicznych. Skutkami toksyczności są: zaburzenia tworzenia krwi, nadciśnienie tętnicze, neuropatia, a także uszkodzenia mózgu.

Właściwości chemiczne:

A. hydroliza



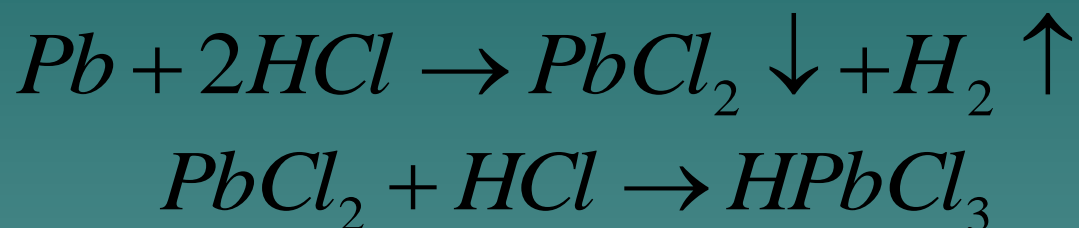
B. jony ołowiowe w roztworze wodnym nie występują



volt ←											→ volt										
-302	-292	-271	-155	-133	-076	-043	-040	-027	-013	-002	0	+025	+031	+034	+079	+080	+086	+150			
Li	Na	K	Mg	Al	Zn	Fe	Cd	Ni	Sn	Pb	H	Sb	Bi	Cu	Hg	Ag	Pt	Au			
lit	sód	potas	magnez	glin	cynk	żelazo	kadm	nikiel	cyna	ołów	wodor	antymon	bizmut	miedź	rteć	srebro	platyna	złoto			

Właściwości chemiczne:

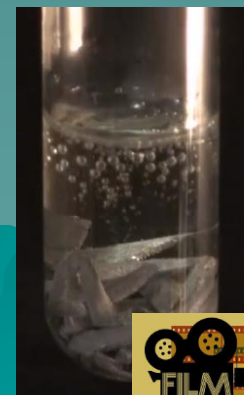
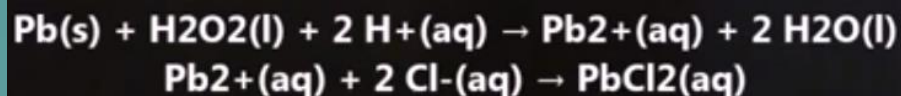
C. rozpuszcza się w kwasach, lecz w kwasie solnym ulega pasywacji:



D. najlepiej rozpuszcza się w rozcieńczonym (1:1) kwasie azotowym

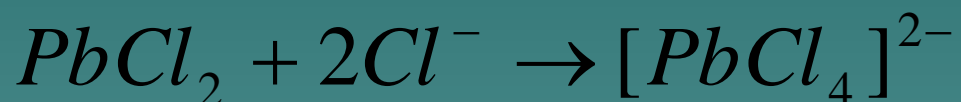
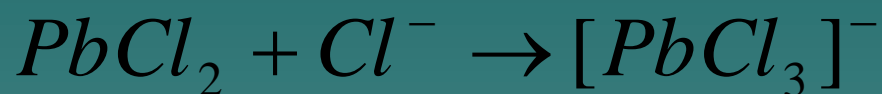


E. najlepiej rozpuszcza się w mieszaninie kwasu solnego oraz nadtlenku wodoru

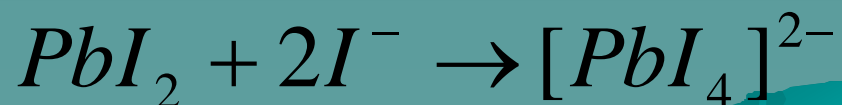


Reakcje charakterystyczne

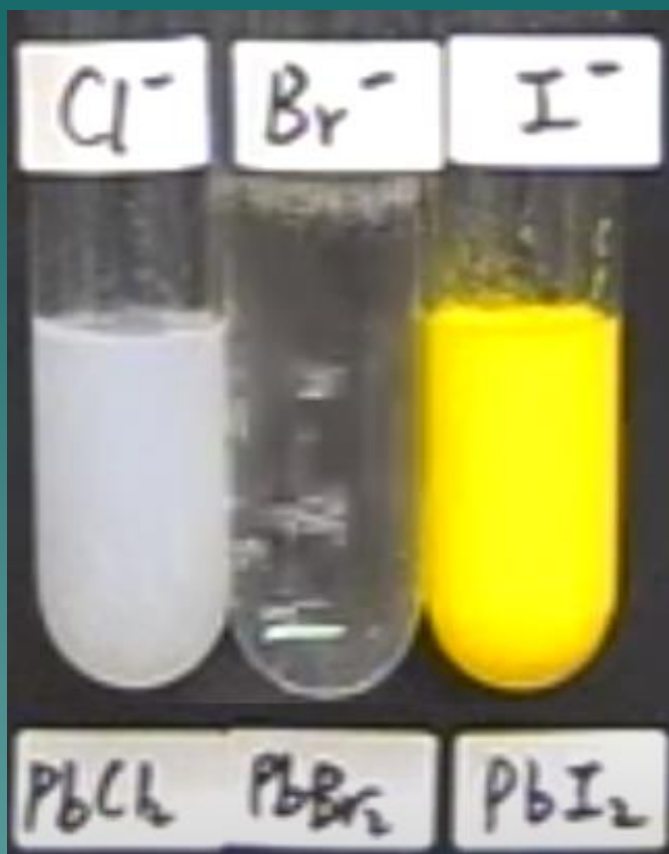
- 1. Rozcieńczony HCl** i rozpuszczalne chlorki tworzą z jonami Pb^{2+} krystaliczny, biały osad chlorku ołowiu (II):



- 2. Jodek potasu KI** tworzy z jonami Pb^{2+} żółty osad jodku ołowiu (II), który jest częściowo rozpuszczalny w gorącej wodzie (0,46g w 100g wody). Po ochłodzeniu wydziela się w postaci błyszczących blaszek. Jodek ołowiu (II) reaguje z nadmiarem odczynnika tworząc jony kompleksowe $[\text{PbI}_4]^{2-}$:



Halogenki ołowiu

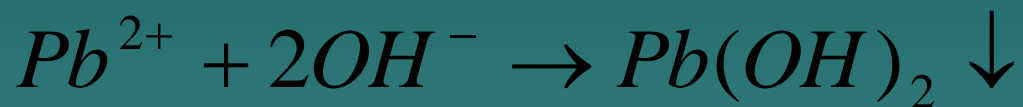


Ciekawe eksperymenty

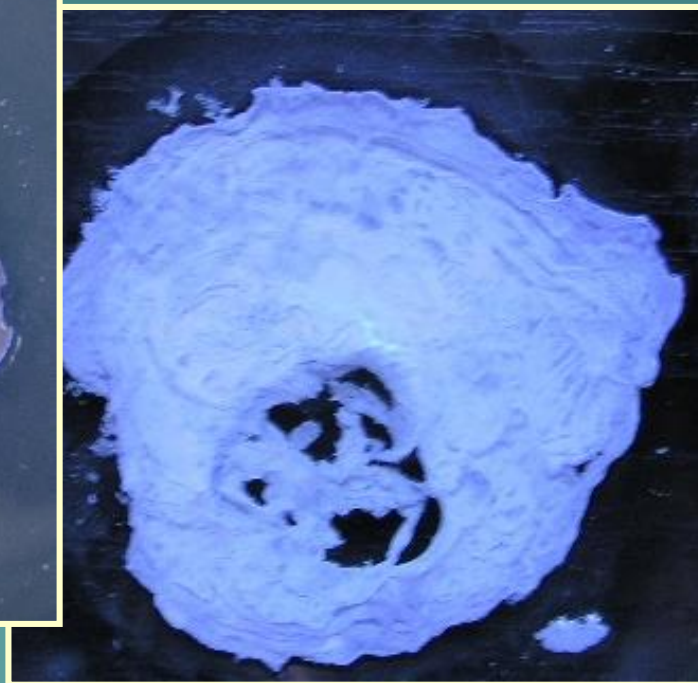
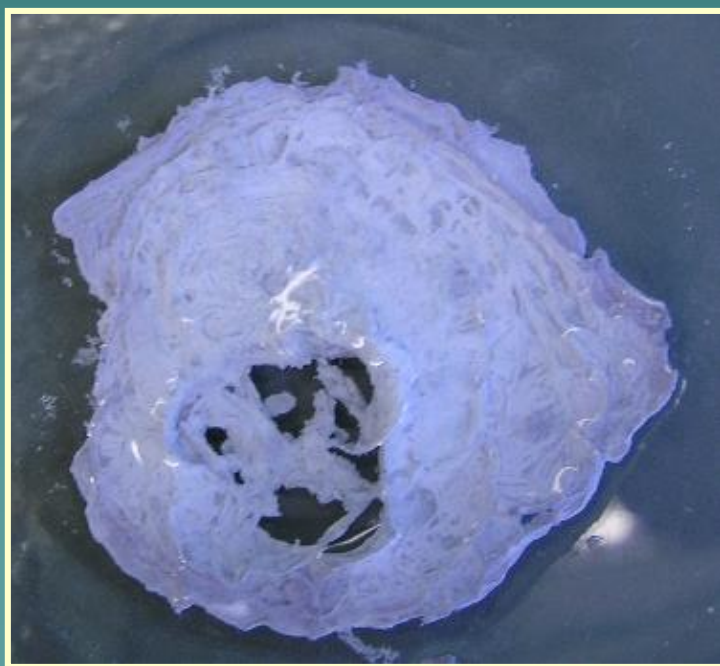
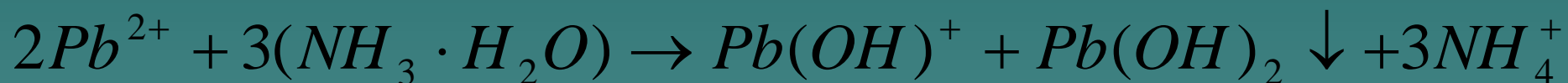
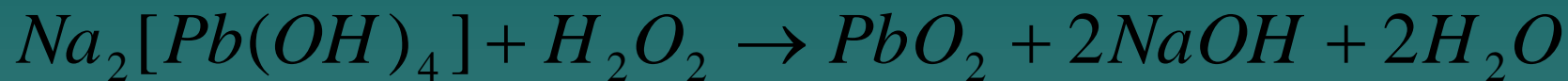
Złoty deszcz: PbI_2



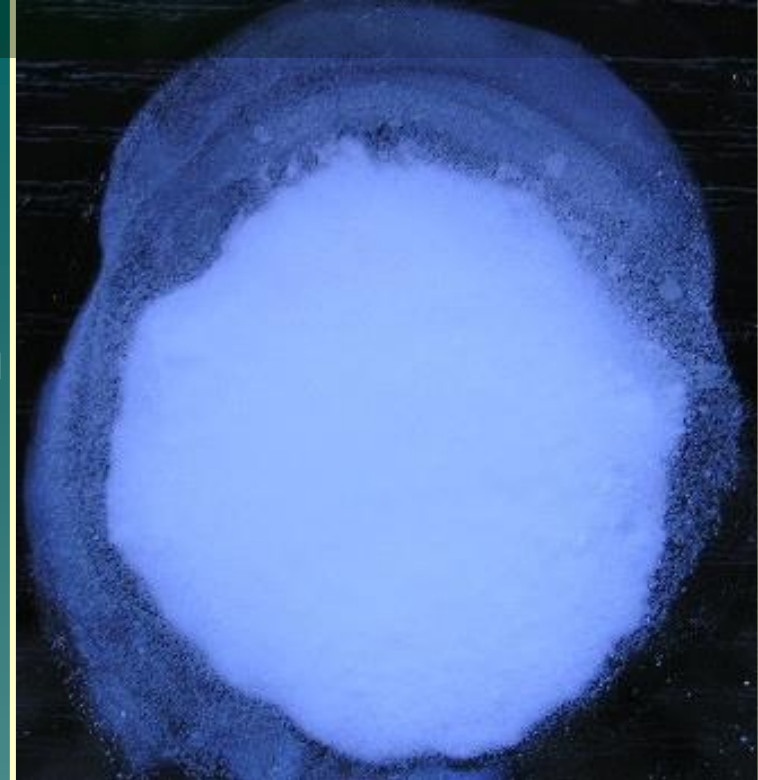
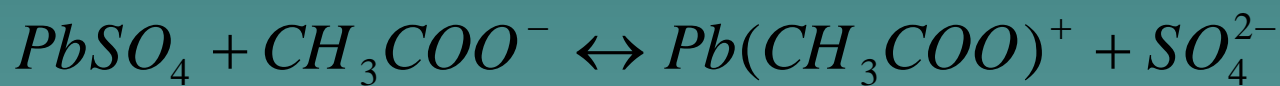
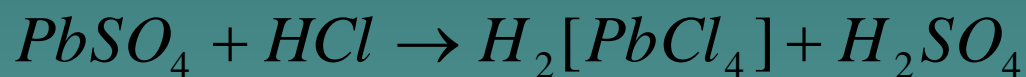
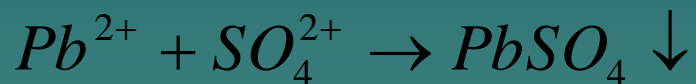
3. Wodorotlenek potasu lub wodorotlenek sodu KOH, NaOH wytrącają z roztworów zawierających jony Pb^{2+} biały osad amfoterycznego wodorotlenku ołowiu (II), który reaguje z nadmiarem odczynnika z utworzeniem jonów $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$, czyli tetrahydroksoołowianu (II):



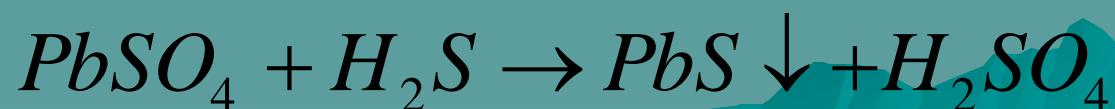
Jeżeli do roztworu tetrahydroksołowianu (II) sodu wprowadzi się wodę bromową lub ditlenek dwuwodoru, to wydzieli się czarno brunatny osad PbO_2 , który reaguje ze stężonym HCl wydzielając chlor:



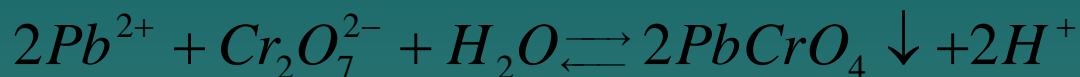
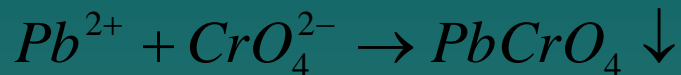
4. Kwas siarkowy (VI) lub rozpuszczalne siarczany (VI) wytrącają z roztworów soli ołowiu (II) biały, krystaliczny osad siarczanu ołowiu (II):



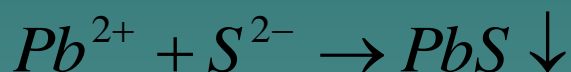
Po zakwaszeniu roztworu wytrąca się ponownie biały osad PbSO_4 , który poddany działaniu H_2S czernieje w wyniku przejścia siarczanu (VI) ołowiu (II) w mniej rozpuszczalny siarczek:



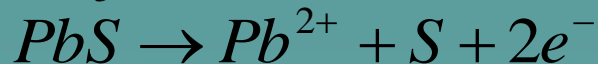
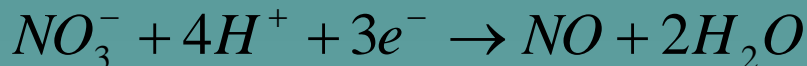
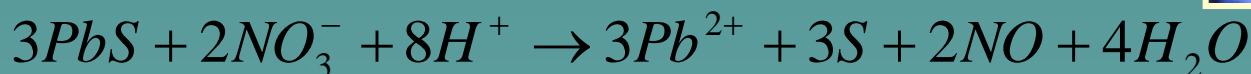
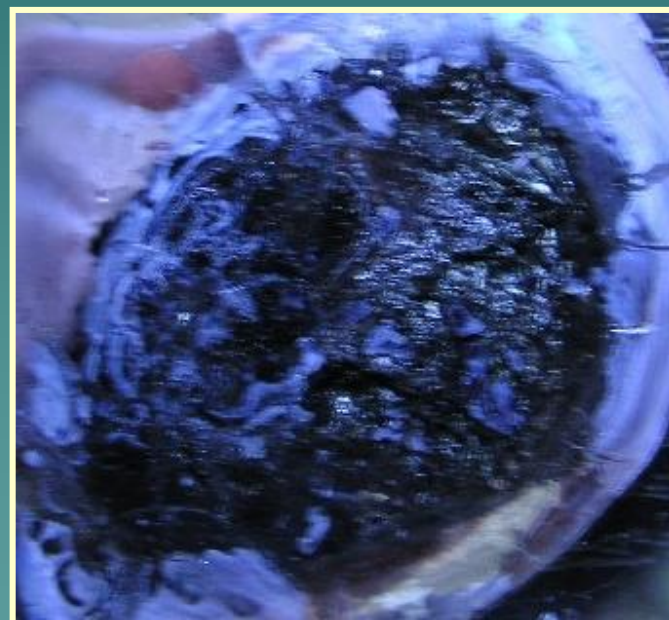
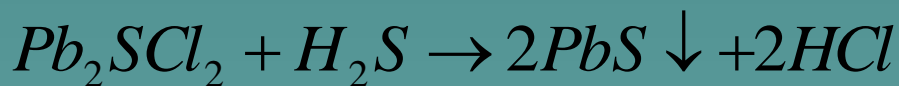
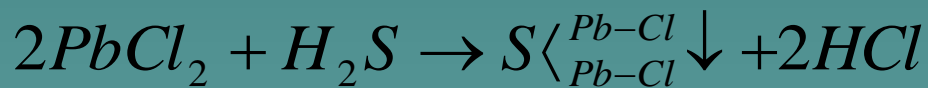
5. Chromian (VI) potasu lub dichromian (VI) potasu K_2CrO_4 lub $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ wytrącają z roztworów soli ołowiu (II) żółty osad PbCrO_4 :



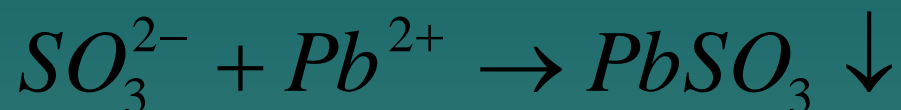
6. Siarkowodor lub rozpuszczalne siarczki wytrącają z roztworów soli ołowiu (II) czarny osad PbS :



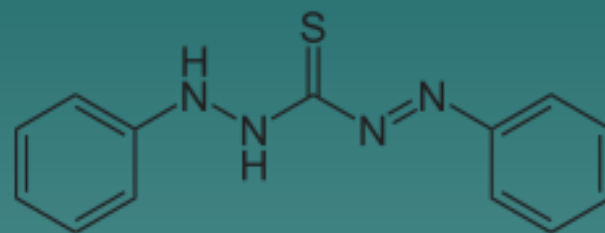
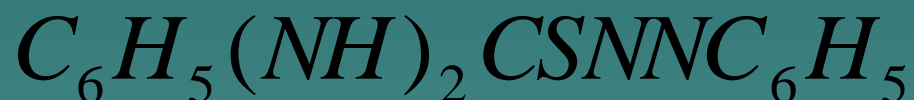
W roztworze o dużym stężeniu HCl wydziela się pomarańczowoczerwony osad dichlorku siarczku diołowiu (II) Pb_2SCl_2 :



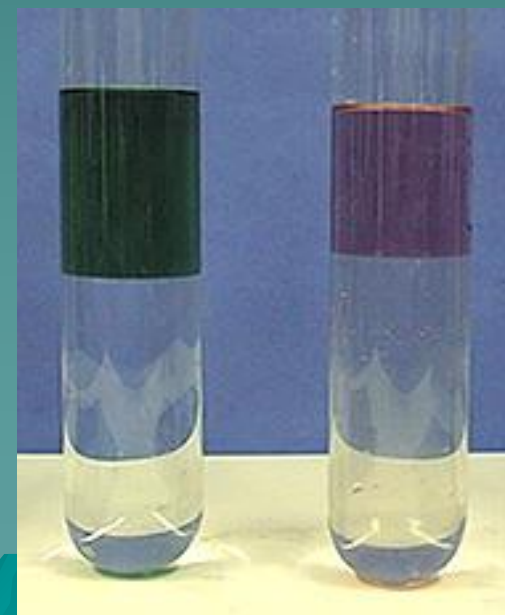
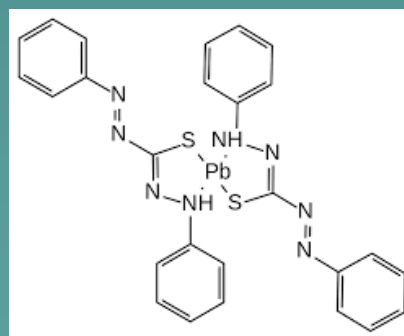
7. Siarczan (IV) sodu wytrąca z roztworów soli Pb^{2+} biały, trudno rozpuszczalny w wodzie osad PbSO_3 :



8. Ditizon:



jest bardzo czułym odczynnikiem na jony ołowiu (II). Tworzy on z jonami Pb^{2+} związek kompleksowy o barwie ceglastoczerwonej.

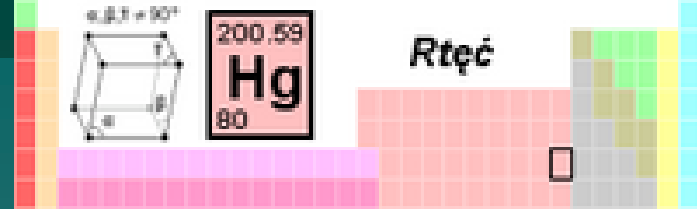


ditizonu i jego roztwór w etanolu

Kation OŁOWIU, Pb^{2+}

Odczynnik	Osad	Uwagi
Kwas solny i chlorki rozpuszczalne	chlorek ołowiu- $PbCl_2$; biały $Pb^{2+} + 2Cl^- \rightarrow PbCl_2$	rozpuszczalny na gorąco w wodzie, a po oziębieniu rekrystalizuje w postaci puszystych igieł
Siarkowodor H_2S	siarczek ołowiu- PbS ; czarny $Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS$	rozpuszczalny w rozcieńczonym HNO_3 , stężonym HNO_3 utlenia PbS do $PbSO_4$
Wodorotlenek amonowy $NH_3 \cdot H_2O$	Biały wodorotlenek ołowiu- $Pb^{2+} + 2OH^- \rightarrow Pb(OH)_2$	nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika
Jodek potasowy-KJ	jodek ołowiu- PbI_2 ; żółty $Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2$	rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika $PbI_2 + 2I^- \rightarrow [PbI_4]^{2-}$
Jony wodorotlenowe mocnych zasad	Biały wodorotlenek ołowiu- $Pb^{2+} + 2OH^- \rightarrow Pb(OH)_2$	Amfoteryczny: rozpuszczalny w kwasach $Pb(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$ i zasadach $Pb(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Pb(OH)_4]^{2-}$
Kwas siarkowy- H_2SO_4	siarczan ołowiu- $PbSO_4$; biały $Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4$	Rozpuszczalny w wodorotlenkach $PbSO_4 + 4OH^- \rightarrow [Pb(OH)_4]^{2-} + SO_4^{2-}$
Chromian potasowy- K_2CrO_4	chromian ołowiu- $PbCrO_4$; żółty $Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4$	Rozpuszczalny tylko w mocnych kwasach $PbCrO_4 + 2H^+ \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2CrO_4$ i zasadach $PbCrO_4 + 4OH^- \rightarrow [Pb(OH)_4]^{2-} + CrO_4^{2-}$

RTEĆ (I) (Hg, gre. hydragyrum)



Charakterystyka ogólna

- jedyny ciekły metal w temp. pokojowej
- pierwiastek bloku d (IIB - grupa 12) $5d^{10}6s^2$
- trudno utlenia się dopiero w temp 300°C
- tworzy amalgamaty
- występuje w postaci jonów Hg_2^{2+} oraz Hg^{2+}

Występowanie: rtęć występuje w skorupie ziemskiej w ilości 0,05 ppm. Najważniejszymi minerałami rtęci są: cynober HgS , kalomel Hg_2Cl_2



Cynober (chińska czerwień, vermilion) - odcień koloru czerwonego - siarczek rtęci (HgS), ciało stałe, może zawierać śladowe ilości rtęci metalicznej.



Rtęć jest jedynym metalem występującym w warunkach normalnych w stanie ciekłym. Rozpuszcza metale, tworząc amalgamaty (z wyjątkiem żelaza, platyny, wolframu i molibdenu).



Wykazuje dużą lotność - w temperaturze 20°C w powietrzu znajduje się 14 mg Hg m^{-3} w stanie równowagi dynamicznej.

Dawka progowa rtęci, czyli stężenie uważane za bezpieczne wynosi $0,05 \text{ mg Hg m}^{-3}$ powietrza, dlatego rozlana rtęć stanowi potencjalne niebezpieczeństwo zatrucia.

Dzięki swoim właściwościom znalazła zastosowanie do wypełniania termometrów, barometrów, manometrów, pomp próżniowych, itp. Duże ilości rtęci zużywane są do wydobywania złota i srebra, oraz do elektrolizy litowców i produkcji materiałów wybuchowych.

Jeżeli dostanie się do środowiska wodnego, mikroorganizmy metylują ją i w ten sposób powstaje zawsze związek metaloorganiczny - dimetylortęć. Jest on rozpuszczalny w tłuszczach, a zarazem bardzo toksyczny i trwały - jest to główna postać rtęci, która dostaje i kumuluje się w żywych organizmach.

Amalgamaty

$\text{Hg} + \text{Au}$



$\text{Hg} + \text{Al}$



chlerek rtęci (I) - kalomel, stosowany jest w lecznictwie, do wyrobu elektrod, jako środek ochrony roślin

chlerek rtęci(II) - sublimat, służy jako katalizator w syntezie organicznej, w metalurgii, jako środek dezynfekujący

Alkaliczny roztwór jodortęcianu potasu $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ - odczynnik Nesslera - używany jest do wykrywania amoniaku.

Piorunian rtęci(II) $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ ma zastosowanie do wyrobu spłonek i detonatorów.

Odczynnik Nesslera - $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ - (zasadowy roztwór jodku rtęci (II) w jodku potasu) stosowany w analizie chemicznej do wykrywania jonów amonowych NH_4^+ powstałych w wyniku hydrolizy amoniaku, lub pochodzących z rozpuszczonych w wodzie soli amonowych. Nazwa chemiczna - jodortęcian potasu.

Reakcja wykrywania jonów amonowych:



Żółte zmętnienie roztworu lub wytrącenie się żółtego osadu jest dowodem obecności jonów amonowych. Reakcja jest bardzo czuła - pozytywny wynik mogą dać np. jony amonowe pochodzące z naszych rąk.

brunatno-pomarańczowy osad jodku oksoaminodiręci(II)

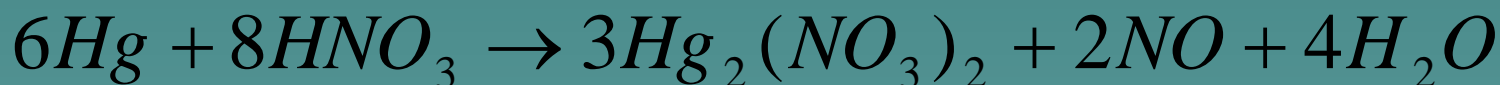
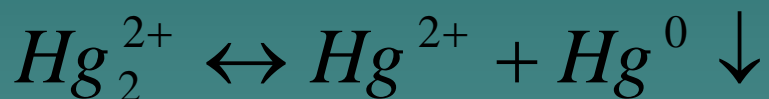


Rozpuszcza metale, tworząc amalgamaty (z wyjątkiem żelaza, platyny, wolframu i molibdenu).



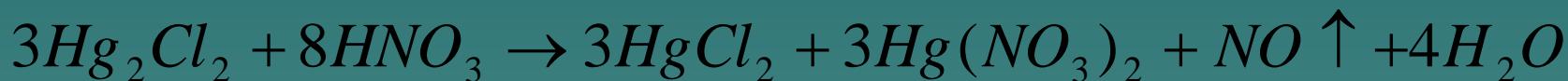
Amalgamat w zębie

Właściwości chemiczne:

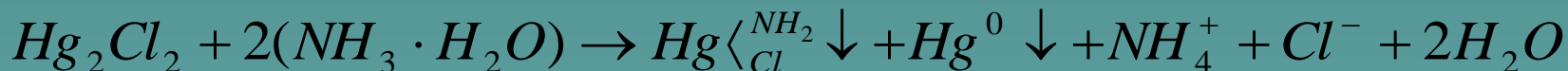


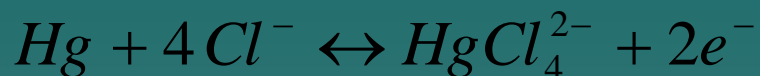
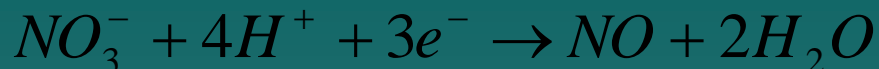
Reakcje charakterystyczne jonu Hg_2^{2+}

1. HCl lub rozpuszczalne chlorki wytrącają z roztworów wodnych soli rtęci (I) biały osad dichlorku rtęci (I) – Hg_2Cl_2 (kalomel):



W wyniku działania amoniaku na Hg_2Cl_2 następuje reakcja dysproporcjonalna rtęci (I) i tworzy się biały, trudno rozpuszczalny w wodzie osad chlorku amidortęci (II) HgNH_2Cl oraz rtęć metaliczna w postaci czarnego rozdrobnionego osadu.

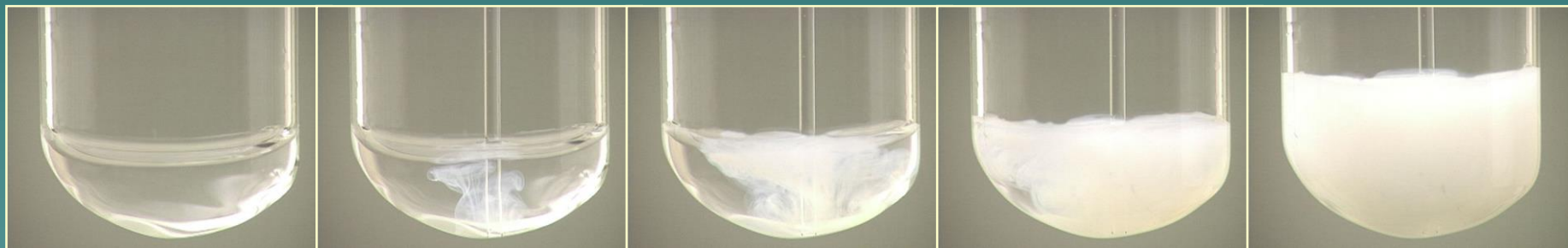


1. c.d.

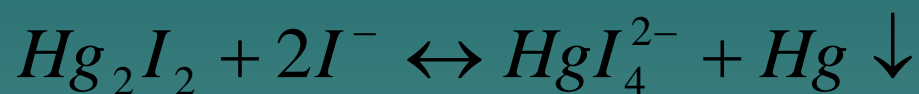
2. Wodorotlenek potasu lub sodu KOH, NaOH wytrącają z roztworów wodnych soli rtęci (I) żółty osad wodorotlenku $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$



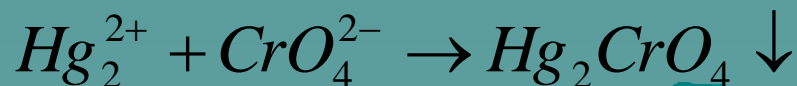
3. Amoniak $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tworzy z jonami Hg_2^{+2} osad składający się z czarnej, metalicznej rtęci i białego, trudno rozpuszczalnego w wodzie azotanu (V) amidooksodirtęci (II):

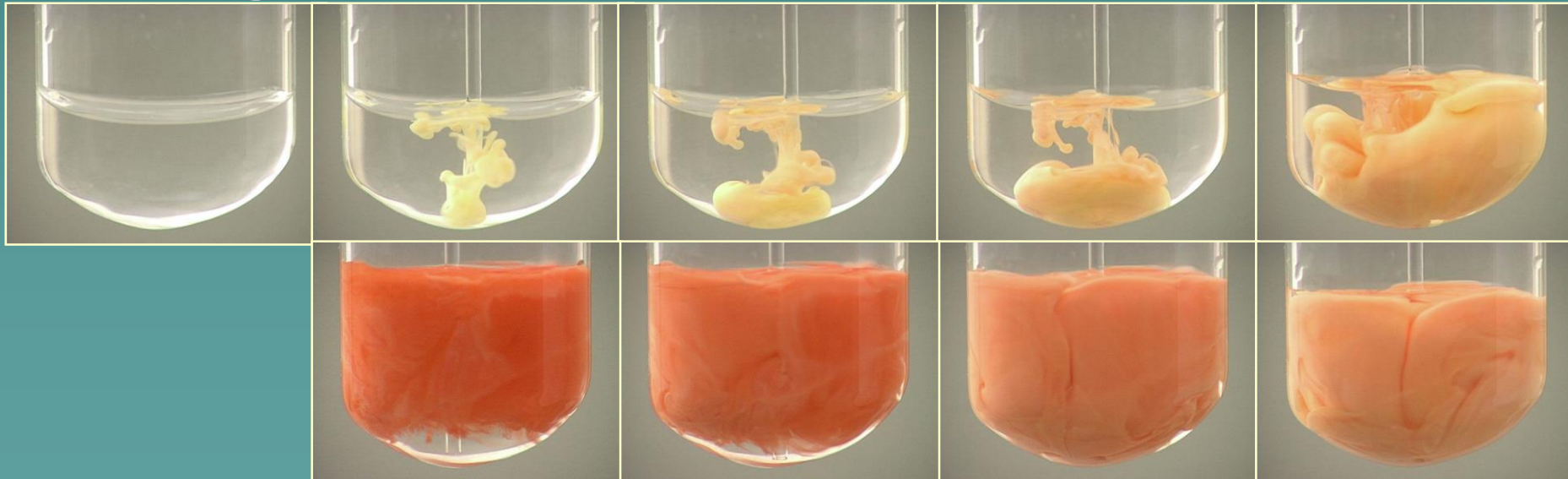
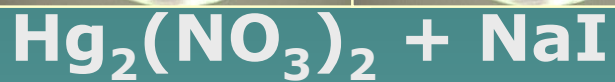
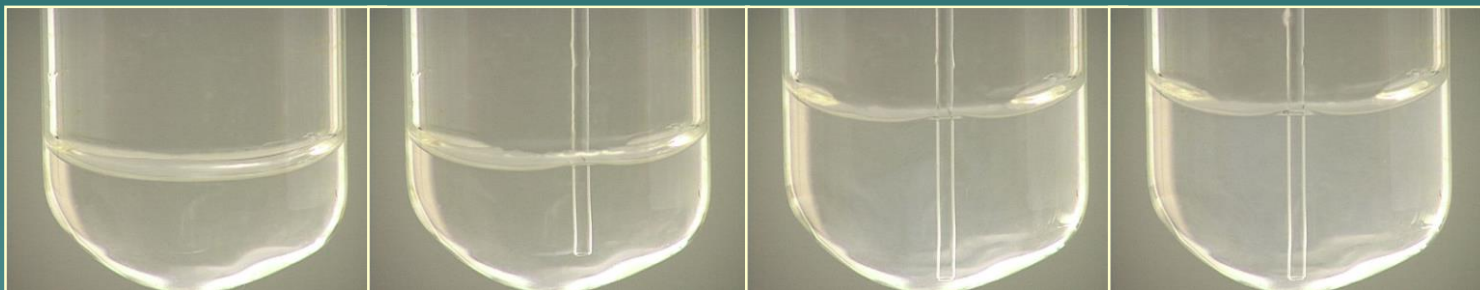
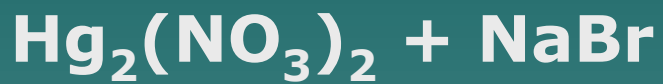
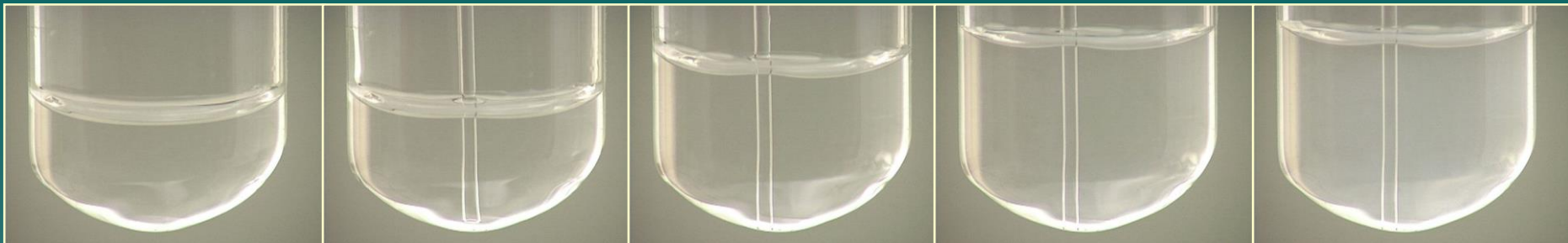
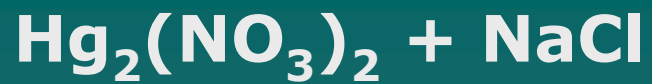


4. Jodek potasu KI reaguje z jonami Hg_2^{+2} tworząc żółtozielony osad diiodku rtęci (I) Hg_2I_2 , który reaguje z nadmiarem odczynnika tworząc jony tetrajodortęcianu (II) i wydzielając metaliczną rtęć w postaci czarnego osadu:

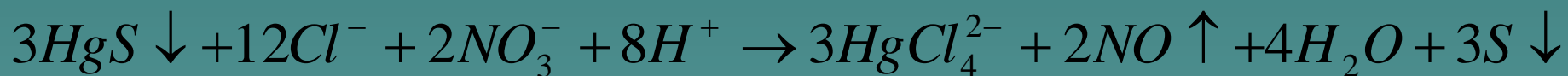
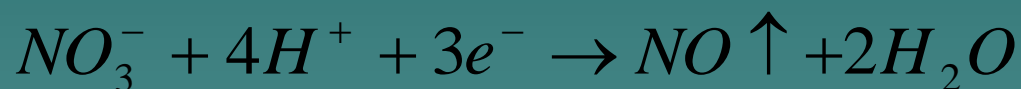
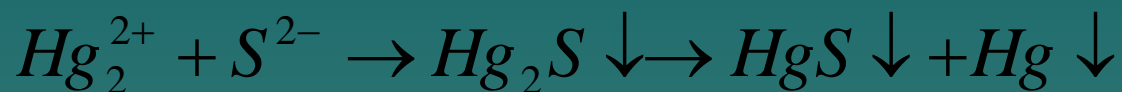


5. Chromian (VI) potasu K_2CrO_4 wytrąca z roztworów wodnych soli Hg_2^{+2} brunatnoczerwony osad chromianu (VI) rtęci (I) Hg_2CrO_4 , który podczas ogrzewania przechodzi w krystaliczny czerwony osad:

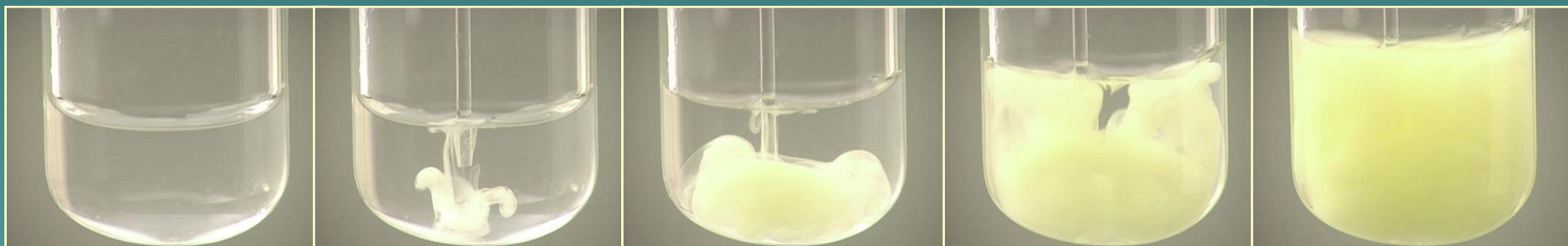
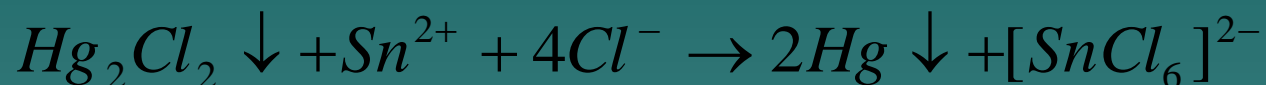




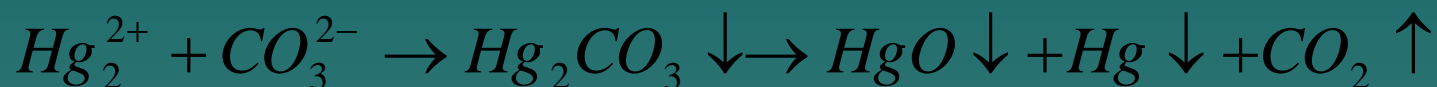
6. H_2S lub rozpuszczalne siarczki wytrącają z kwasowego roztworu zawierającego jony Hg_2^{2+} czarny, trudno rozpuszczalny w wodzie osad HgS i metaliczną rtęć:



7. Chlorek cyny (II) SnCl_2 wydziela z roztworów soli rtęci (II) czarny osad zredukowanej metalicznej rtęci:



- 8. Węglan sodu lub węglan potasu Na_2CO_3 lub K_2CO_3** wytrącają z roztworów wodnych soli rtęci (I) żółty osad Hg_2CO_3 , który szybko ciemnieje rozkładając się do Hg i HgO :



- 9. Płytkę z miedzi Cu** , starannie przemyta amoniakiem, a następnie wodą, zanurzona na minutę w roztworze soli rtęci (I), pokrywa się srebrnym nalotem metalicznej rtęci:



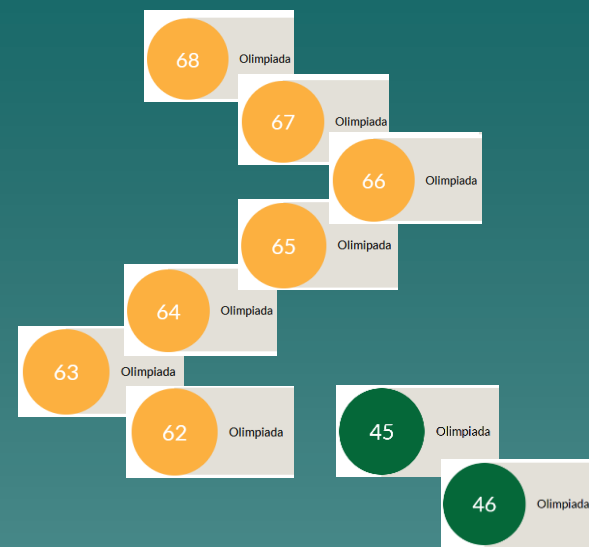
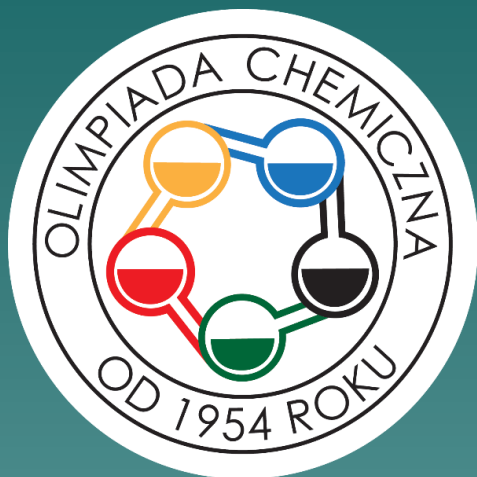
Kation dwurzęci Hg_2^{2+}

Odczynnik	Osad	Uwagi
1. Kwas solny i rozpuszczalne chlorki	chlerek rtęci(I)- Hg_2Cl_2 , biały	nierozpuszczalny w kwasach, oraz rozpuszczalny w wodzie królewskiej. Po dodaniu amoniaku osad ciemnieje na skutek wydzielania się metalicznej rtęci;
2. Siarkowodór- H_2S	mieszanina siarczku rtęci(II) i siarki- $\text{HgS}+\text{S}$	
3. Wodorotlenek amonowy $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	sól aminotlenortęciowa i rtęć, osad barwy czarnej;	
4. Jodek potasowy-KJ	jodek rtęci- Hg_2J_2 , zielonożółty;	rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika;
5. Chlorek cynowy(II)- SnCl_2	redukuje sole rtęci(I) do rtęci metalicznej, na skutek czego osad ciemnieje;	
6. Miedź metaliczna	redokuje jony rtęci(I) i rtęci(II) do rtęci metalicznej(Hg)	

PRZYKŁADY ZADAŃ OBLICZENIOWYCH

https://www.olchem.edu.pl/kategoria_zadan/olimpiady-krajowe/

BONUSIK ...



https://www.olchem.edu.pl/kategoria_zadan/olimpiady-miedzynarodowe/

2020	2019	2018	2017	2016	2015				
Istambuł Turcja	Paryż Francja	Bratysława; Praga Słowacja; Czechy	Nakhon Pathom Tajlandia	Tbilisi Gruzja	Baku Azerbejdżan				
	2014	2013	2012	2011	2010	2009			
	Hanoi Wietnam	Moskwa Rosja	Waszyngton USA	Ankara Turcja	Tokio Japonia	Cambridge Wielka Brytania			
		2008	2007	2006	2005	2004	2003	2002	2001
		Budapeszt Węgry	Moskwa Rosja	Gyeongsan Korea Południowa	Tajpej Tajwan	Kilonia Niemcy	Ateny Grecja	Groningen Holandia	Bombaj Indie

Stręczenie

W XVII i XVIII wieku kalomel, czyli chlorek rtęci(I) Hg_2Cl_2 był uważany za panaceum na prawie każdy rodzaj schorzenia. Używano go w leczeniu m.in. gruźlicy, cholery, grypy czy podagry. Obecnie wiadomo, że większość związków rtęci jest toksyczna, ale czysty chlorek rtęci(I) ma rzeczywiście działanie antyseptyczne i dość niski iloczyn rozpuszczalności ($K_{\text{so}} = 1,1 \cdot 10^{-18}$), przez co ma także stosunkowo niską toksyczność w porównaniu z innymi związkami rtęci. Pod wpływem światła (lub bardzo wysokiej temperatury) kalomel ulega dysproporcjonowaniu na wysoce toksyczne: rtęć i dobrze rozpuszczalny w wodzie chlorek rtęci(II), co powoduje powolną zmianę koloru kalomelu z białego na czarny.

Polecenia:

- a. (2 m.) Zapisz w postaci cząsteczkowej reakcję redoks dysproporcjonowania chlorku rtęci(I).
- b. (4 m.) Oblicz rozpuszczalność molową S (w jednostkach $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) chlorku rtęci(I) oraz jego rozpuszczalność R wyrażoną w jednostkach $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$.
- Uwaga: chlorek rtęci(I) Hg_2Cl_2 dysocjuje na jony Hg_2^{2+} oraz Cl^- .
- Cofnijmy się do XVII wieku. Aptekarz przepisał swojemu pacjentowi 10 g czystego kalomelu na wyleczenie dolegliwości, ale zapominał wspomnieć o tym, aby preparat przechowywać w ciemności. Pacjent przechowywał kalomel w świetle dziennym przez 3 dni, po czym zażył całą dawkę.
- c. (4 m.) Zakładając, że w tym czasie reakcji dysproporcjonowania uległ 1% kalomelu, oblicz, jakie będzie stężenie toksycznych jonów Hg^{2+} w organizmie pacjenta.

d. (2 m.) Według współczesnych badań, fizjologiczne stężenie jonów Hg^{2+} w organizmie człowieka to ok. $1 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (1 mikrogram na litr).

Oblicz, ile razy to bezpiecznie stężenie jonów Hg^{2+} zostało przekroczone w organizmie pacjenta z XVII wieku.

Wiadomo, że rozpuszczalność HgCl_2 w temperaturze ciała człowieka to ok. 9,3 g na 100 g wody; załóż ponadto, że średnia objętość płynów w ciele człowieka to 50 dm^3 .

Praktycznie nierozpuszczalny w wodzie kalomel jest bardzo dobrze rozpuszczalny w tzw. „wodzie królewskiej”, czyli mieszaninie składającej się ze stężonych kwasów: solnego i azotowego(V), w stosunku objętościowym 3:1. Mieszanina ta ma silne własności utleniające, przy czym kwas azotowy(V) redukuje się do tlenku azotu(II), utleniając rtęć(I) do rtęci(II), co przy nadmiarze jonów chlorkowych prowadzi do powstania jonów tetrachlorortęcianowych(II) - HgCl_4^{2-} .

e. (2 m.) Zapisz zbilansowane równanie tej reakcji redoks w postaci jonowej.

Pod wpływem amoniaku kalomel ulega reakcji dysproporcjonowania, w której powstaje m.in. amidochlorek rtęci(II) $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ oraz rtęć. Amidochlorek rtęci(II) jest również białą, krystaliczną substancją, stosowaną do dzisiaj w leczeniu niektórych pasożytniczych i gronkowcowych chorób skóry. Podobnie jak kalomel, związek ten jest nierozpuszczalny w wodzie, ale rozpuszczalny w „wodzie królewskiej”. Co ciekawe, inaczej niż w podpunkcie d. w reakcji z „wodą królewską” stopień utlenienia zmieniają jedynie atomy azotu, a produktami są m.in. N_2 , tlenek azotu(II) oraz jony tetrachlorortęcianowe(II) HgCl_4^{2-} .

f. (2 m.) Zapisz zbilansowane równanie tej reakcji redoks w postaci jonowej.

Reakcją odwrotną do reakcji dysproporcjonowania jest reakcja synproporcjonowania, w której dwa substraty zawierające atomy tego samego pierwiastka na różnych stopniach utlenienia, tworzą ten sam produkt. Przykładem takiej reakcji jest np. synteza jodu z jodków i jodanu(V) w środowisku kwasowym.

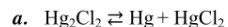
g. (2 m.) Zapisz w postaci jonowej równanie powyższej reakcji synproporcjonowania.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$): $\text{Hg} - 200,6$, $\text{Cl} - 35,45$

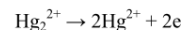
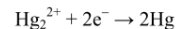


ROZWIĄZANIE

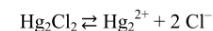
ROZWIĄZANIE ZADANIA I



Równania reakcji połówkowych:

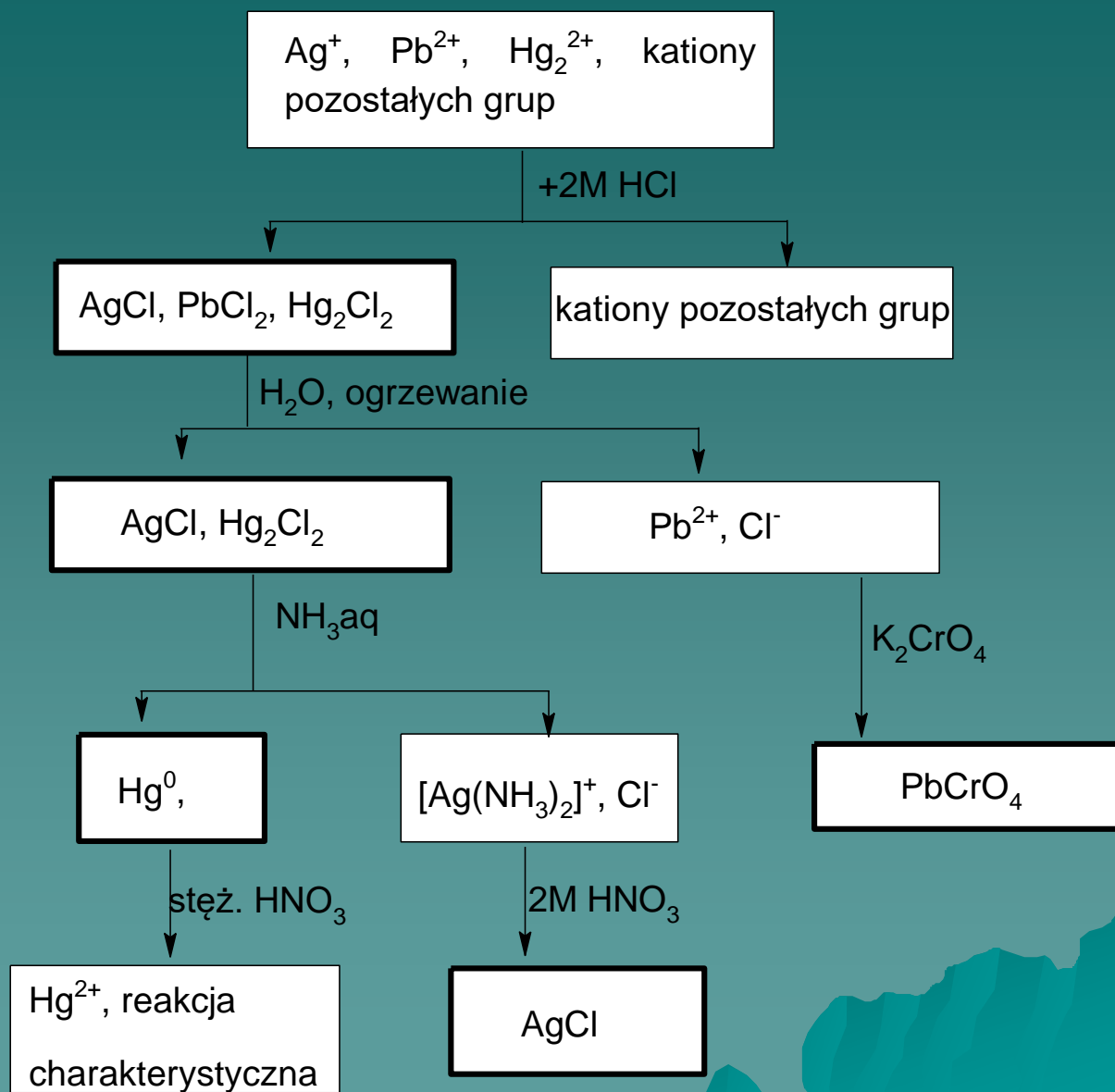


b.



$$K_{\text{so}}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 1,1 \cdot 10^{-18}$$

Systematyczny rozdział kationów I grupy za pomocą „drzewka”



pogrubiona ramka – osad
cienka ramka - roztwór

Analiza jakościowa II grupy kationów

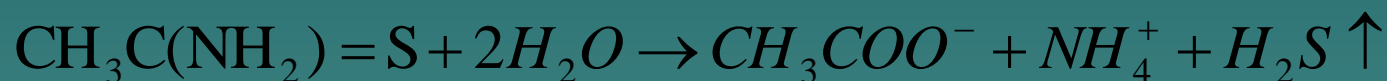
Analiza jakościowa II grupy kationów

A: Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}

B: As^{3+} , As^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+}

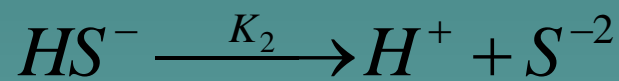
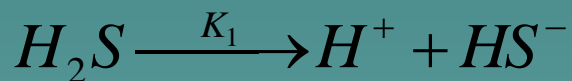
Zasady selektywnego rozdzielania siarczków

odczynnik grupowy: siarkowodór – silnie trujący !!!



AKT – wodny roztwór amidu tiooctowego – praktyczne źródło jonów siarczkowych

Stężenie jonu siarczkowego (ogólne prawo dla kwasów dwuprotonowych):



$$K_1 = 9.5 \cdot 10^{-5}$$

$$K_2 = 1.2 \cdot 10^{-15}$$

$$K_3 = K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1.1 \cdot 10^{-22}$$

$$K_3[\text{H}_2\text{S}] = [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] = 1.1 \cdot 10^{-23}, \text{ a } [\text{S}^{2-}] = \frac{1.1 \cdot 10^{-23}}{[\text{H}^+]^2}$$

- Regulując kwasowość można wpływać na stężenie jonów siarczkowych.
- Im większa wartość K_s siarczku metalu, tym tym wyższe pH roztworu, z którego ma nastąpić wytrącenie osadu.

Siarczki II grupy

HgS	$K_s = 4 \cdot 10^{-53}$
CuS	$K_s = 8 \cdot 10^{-45}$
CdS	$K_s = 3.6 \cdot 10^{-28}$
SnS	$K_s = 1.1 \cdot 10^{-28}$

Siarczki III grupy

ZnS	$K_s = 3 \cdot 10^{-22}$
NiS	$K_s = 3 \cdot 10^{-24}$
FeS	$K_s = 3 \cdot 10^{-21}$

Przykład:

Obliczyć stężenie jonów siarczkowych niezbędnych do wytrącenia PbS z roztworów zawierających $1 \cdot 10^{-5}$ M jonów metalu. Jaka musi być wartość pH? ($K_s = 4.2 \cdot 10^{-29}$)

$$[S^{2-}] = \frac{K_s}{[Me^{2+}]}$$

PbS

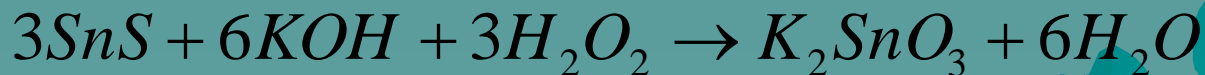
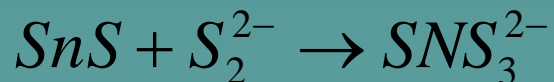
$$[S^{2-}] = \frac{4.2 \cdot 10^{-29}}{1 \cdot 10^{-5}} = 4.2 \cdot 10^{-42} \text{ mol} / \text{dm}^3$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1.1 \cdot 10^{-23}}{4.2 \cdot 10^{-24}}} = 1.6 \text{ mol} / \text{dm}^3$$

Siarczki podgrupy A



Siarczki podgrupy B



PODRGUPA IIA RTĘĆ (II)

Reakcje charakterystyczne jonu Hg^{2+}

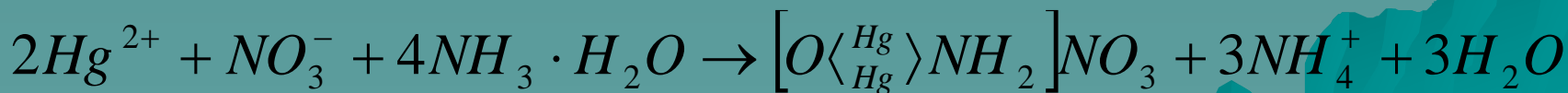
- 1. Wodorotlenek sodu lub potasu**
NaOH, KOH wytrąca żółty tlenek rtęci:



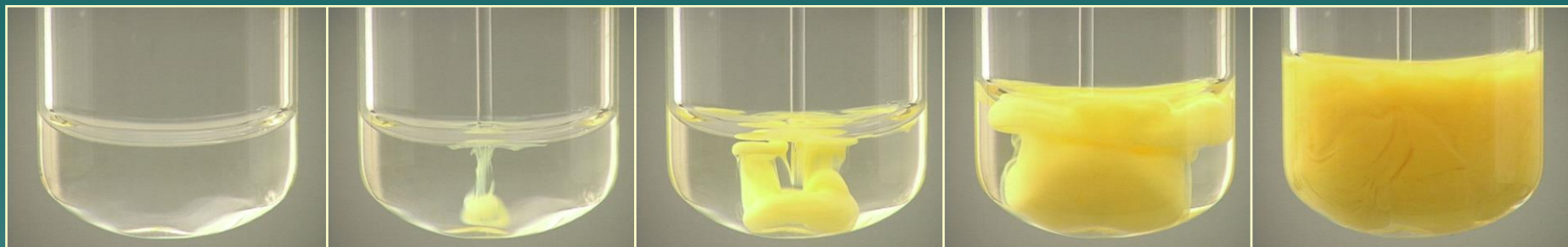
- 2. Amoniak** przy działaniu amoniaku na HgCl_2 powstaje biały osad chlorku amidortęci (II):



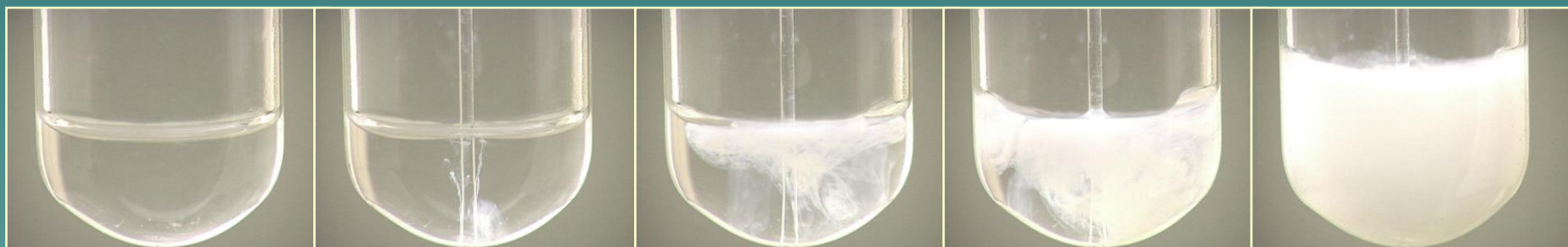
Przy działaniu amoniaku na roztwór $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ powstaje biały osad azotanu (V) amidooksodirtęci (II):



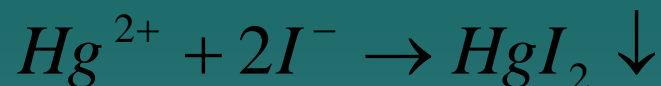
$\text{Hg}^{2+} + \text{OH}^-$



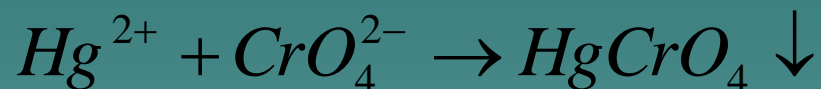
$\text{Hg}^{2+} + \text{amoniak}$



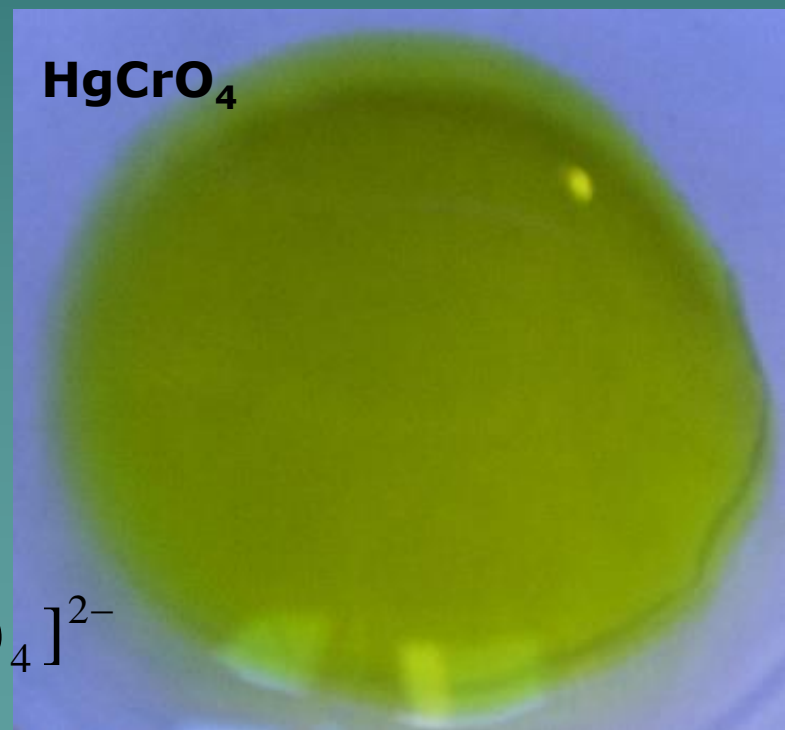
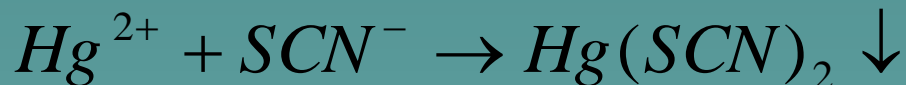
3. Jodek potasu KI wytrąca czerwonopomarańczowy osad jodku rtęci (II):



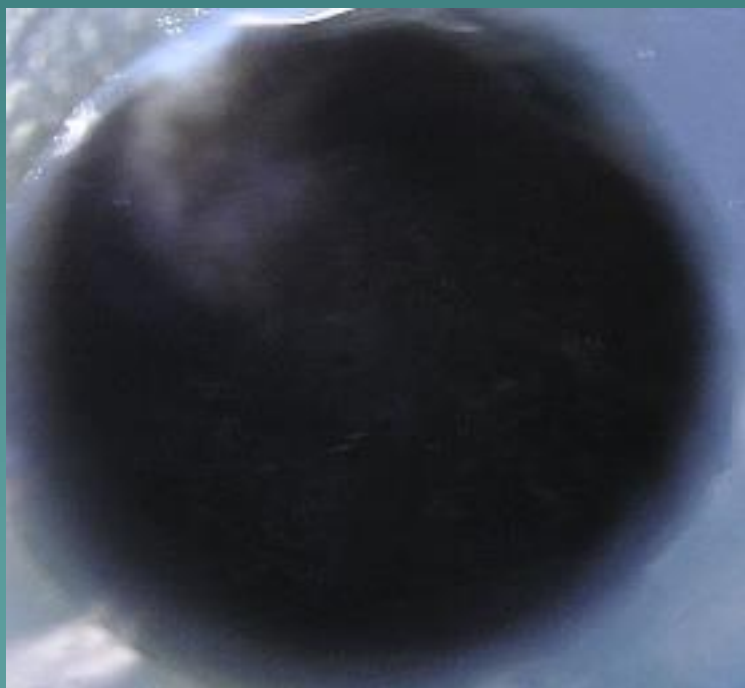
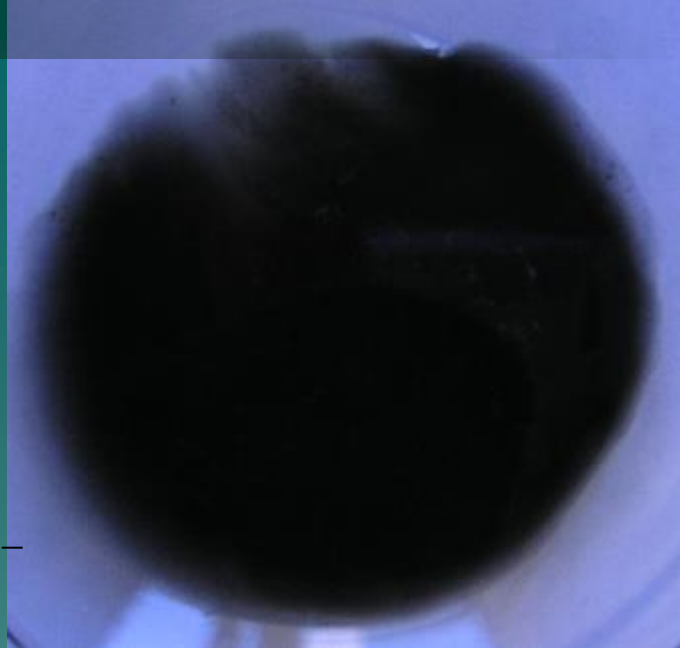
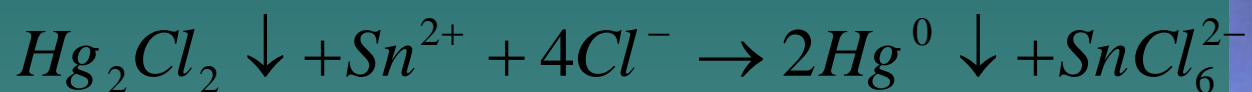
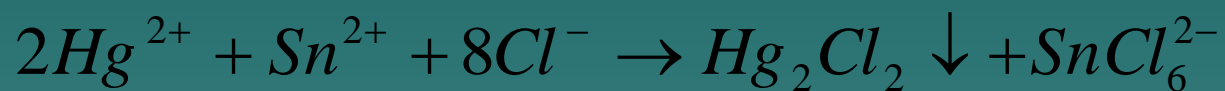
4. Chromian (VI) potasu K_2CrO_4 daje z jonami Hg^{2+} osad:



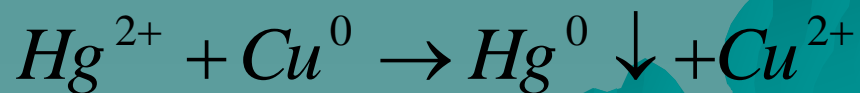
5. Tiocyjanian potasu KSCN wytrąca biały osad, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika:



6. Chlorek cyny (II) $SnCl_2$ redukuje sole rtęci (II) najpierw do białego kalomelu Hg_2Cl_2 , który dalej ulega redukcji do rtęci metalicznej (szary osad):

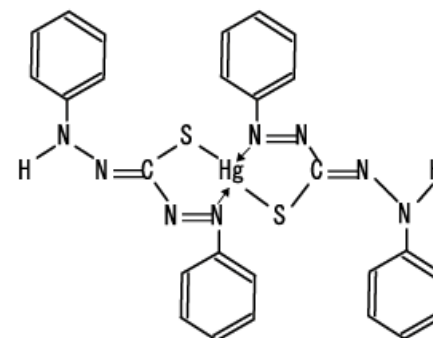
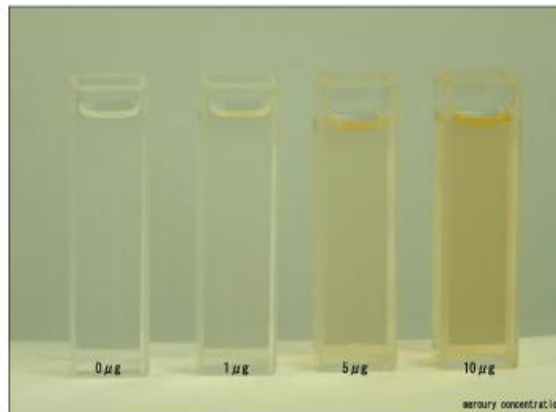
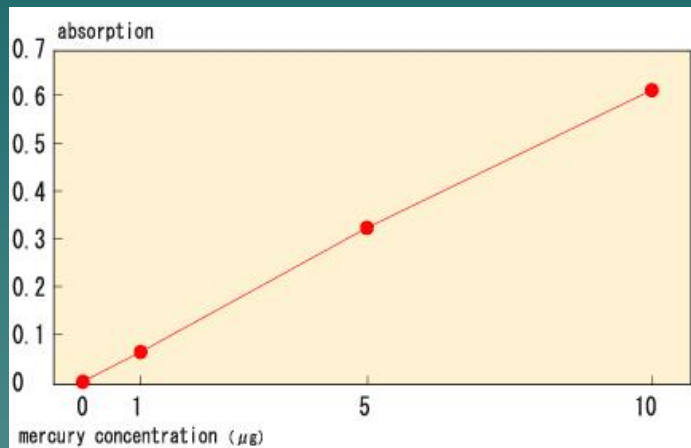


7. Miedź Cu - Metale leżące w szeregu napięciowym przed rtęcią wypierają rtęć z jej soli, redukując ją do Hg^0 . Na blaszce miedzianej przemytej amoniakiem i wodą po wkropleniu roztworu soli miedzi (II) pojawia się błyszcząca biała plama amalgamatu miedzi, która ulatnia się po ogrzaniu (odróżnienie od soli srebra):



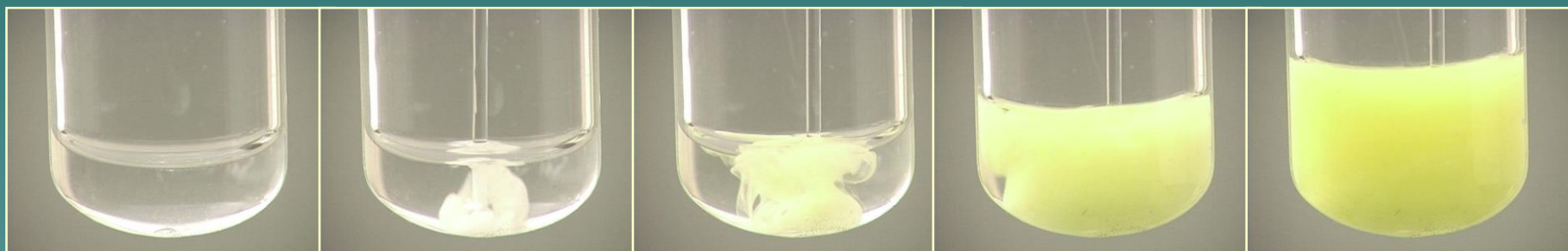
8. Ditizon

wytrączany z solami rtęci (II) w kwasowym środowisku tworzy ditizonian rtęci (I) o zabarwieniu pomarańczowożółtym

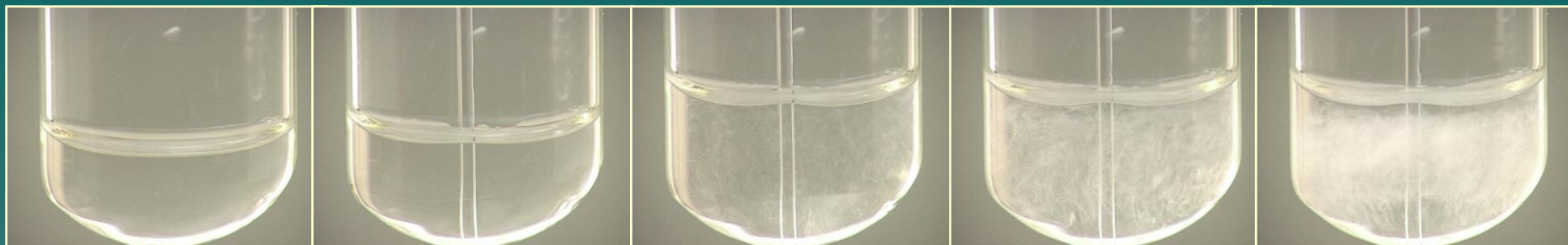


a w środowisku słabo zasadowym – zabarwieniu purpurowoczerwonym





$\text{Hg}^{2+} + \text{Br}^-$



$\text{Hg}^{2+} + \text{I}^-$



Czasem reakcje $\text{Hg}(\text{II})$
przebiegają dając
nieoczekiwane efekty

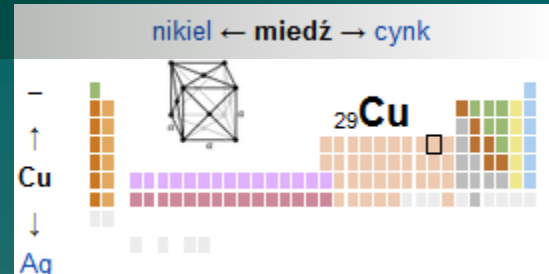


Kation RĘĆCI Hg^{2+}

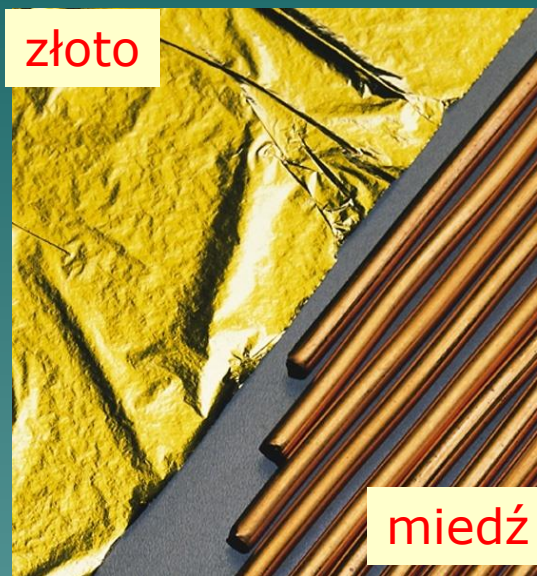
Odczynnik	Osad	Uwagi
1. Siarkowodór	siarczek rtęci(II)- HgS ;	czarny
2. Wodorotlenki: sodowy , lub potasowy	tlenek rtęci(II)- HgO ,	żółty;
3. Wodorotlenek amonowy	powstaje biała sól aminotlenortęciowa	biała sól
4. Jodek potasowy	jodek rtęci(II)- HgI_2 , czerwony;	osad rozpuszcza się w nadmiarze KJ z utworzeniem bezbarwnego jodortęcianu potasowego $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$
5. Chlorek cynowy(II)	chlorek rtęciowy(I)- Hg_2Cl_2 , biały;	przy dalszym dodawaniu SnCl_2 kalomel redukuje się do rtęci metalicznej

MIEDŹ (II)

Charakterystyka ogólna



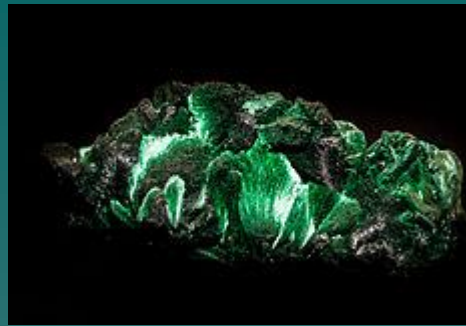
- metal, połysk, czerwono-pomarańczowa barwa, kowalny, ciągliwy
- doskonały przewodnik ciepła i prądu elektrycznego
- na powietrzu w obecności wilgoci pokrywa się warstwą patyny (zielonkawa warstwa hydroksowęglanów)
- na powietrzu utlenia się do czerwonego Cu_2O , po prażeniu do czarnego CuO
- pierwiastek bloku d (11 grupa) $3d^{10}4s^1$
- potencjał standardowy +0.34V
- metal półszlachetny, nie rozpuszcza się a kwasie solnym, ani rozcieńczonym siarkowym
- stopnie utlenienia: +1, +2 (prostych jonów Cu(I) nie spotyka się)



Malachit



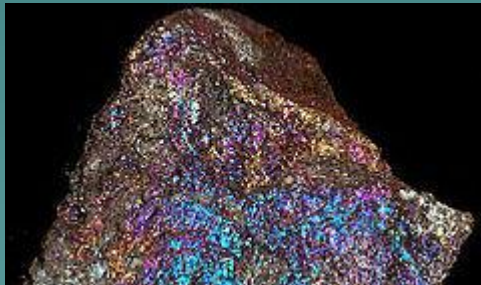
Kowelin
 CuS



Malachit
 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$
+ domieszki tlenków
Ca, Zn, Si



Chalkozyn
 Cu_2S



Bornit
 Cu_5FeS_4



Kupryt Cu_2O



Tenoryt CuO

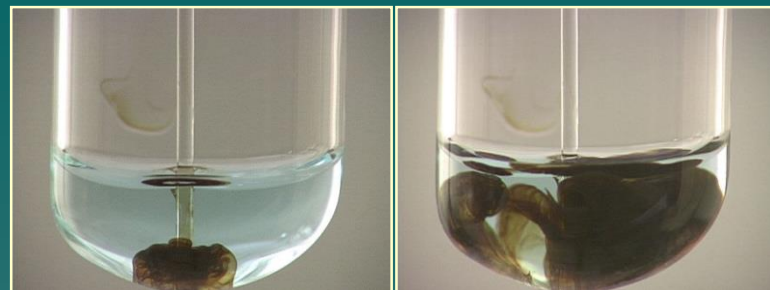
Właściwości chemiczne:



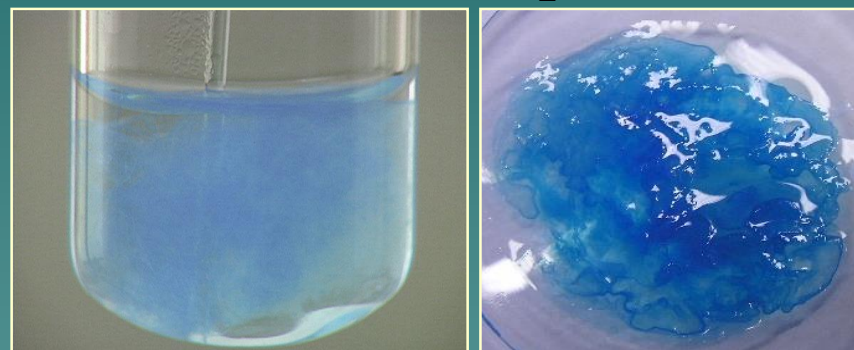
Starożytna sztabka miedzi pokryta patyną

Reakcje charakterystyczne jonu Cu^{2+}

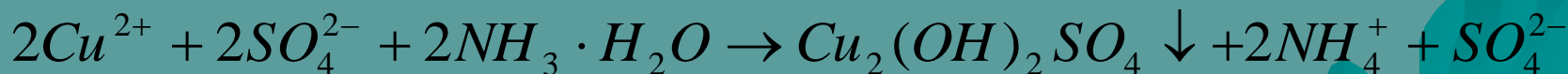
- 1. Siarkowodór H_2S** wytrąca czarny osad siarczku miedzi (II), który łatwo rozpuszcza się w HNO_3 :



- 2. Wodorotlenek sodu lub potasu NaOH, KOH** wytrącają niebieski osad wodorotlenku miedzi (II) przechodzący pod wpływem temperatury w czarny osad tlenku miedzi (II):



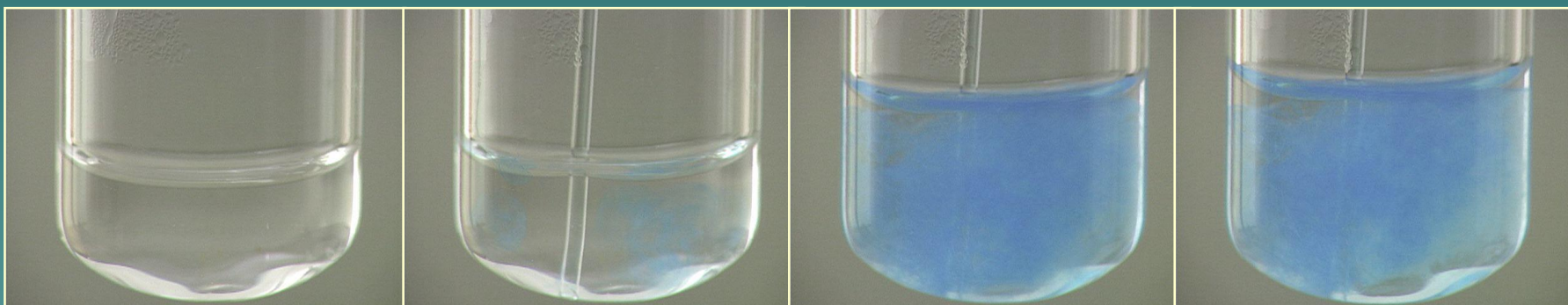
- 3. Amoniak $NH_3 \cdot H_2O$** wytrąca początkowo jasnoniebieski osad hydroksosoli, który rozpuszcza się w nadmiarze amoniaku z utworzeniem zabarwionych na kolor intensywnie szafirowy jonów kompleksowych tetraaminamiedzi (II):



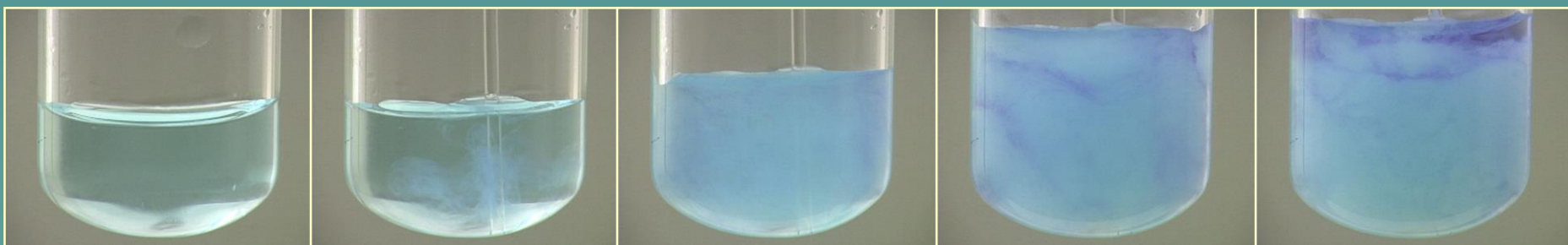
Do roztworu jonów Cu^{2+} dodawano Na_2S



Do roztworu jonów Cu^{2+} dodawano NaOH

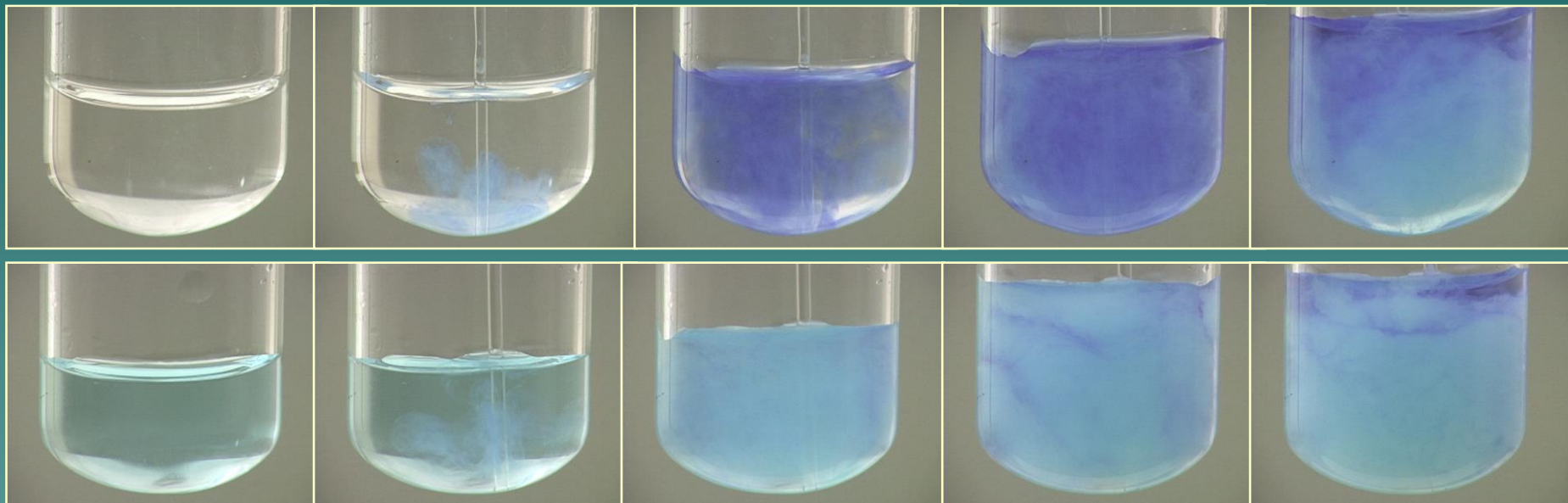


Do roztworu jonów Cu^{2+} dodawano amoniaku



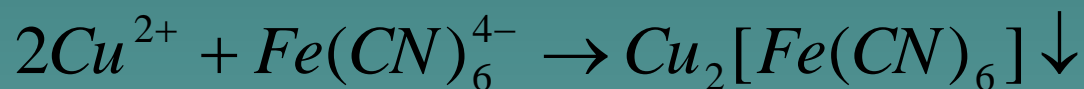
Za ciemnoniebieski odcień odpowiada: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

Do amoniaku dodawano roztworu jonów Cu^{2+}



Do roztworu jonów Cu^{2+} dodawano amoniaku

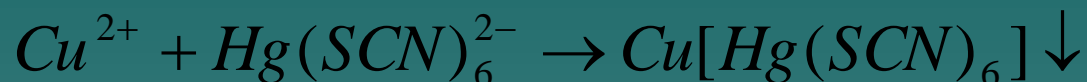
4. Heksacyjanożelazian (II) potasu $K_4[Fe(CN)_6]$ wytrąca z roztworów obojętnych lub zakwaszonych kwasem octowym czerwono-brunatny osad, nie rozpuszczający się w rozc. kwasach, a rozpuszcza się w amoniaku, dając roztwór o zabarwieniu niebieskim. Reakcji przeszkadzają jony Fe^{3+} , które można zamaskować jonami F^- . Przy rozcieńczonych roztworach jonów Cu^{2+} nie powstaje osad, ale czerwone zabarwienie roztworu. Reakcja jest bardzo czuła:



5. Jodek potasu KI wytrąca z roztworów Cu (II) czarny osad CuI_2 , który ulega rozkładowi do białego osadu CuI i wolnego jodu:



- 6. Tetratiocyjanianortęcian (II) amonu $(NH_4)_2[Hg(SCN)]_4$** tworzy z jonami Cu^{2+} żółtozielony krystaliczny osad:



- 7. Metale leżące w szeregu napięciowym przed miedzią,** np. Al^0 , Zn^0 , Fe^0 , wypierają wolną miedź z roztworu jej soli (żelazny gwóźdź pokrywa się różową warstwą miedzi):



- 8. Barwa płomienia:** miedź barwi płomień na zielono

Kation MIEDZI (II) Cu^{2+}

Odczynniki	Osad	Właściwości osadu
H_2S	Siarczek miedzi(II) CuS , czarny; $\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CuS}$	Osad nierozpuszczalny w kwasach rozcieńczonych, rozpuszczalny w gorącym HNO_3
wodorotlenki	Wodorotlenek miedzi(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ jasnoniebieski, kłaczkowaty; $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$	Podczas ogrzewania przechodzi w czarny CuO $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{NH}_3 \text{ aq}$	Wodorotlenek miedzi(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ jasnoniebieski, kłaczkowaty; $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$	Rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2} + 2\text{OH}^-$
Tiosiarczan sodu- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Siarczek miedzi(II) CuS , czarny; $\text{Cu}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{CuS} + \text{SO}_3$	Osad nierozpuszczalny w kwasach rozcieńczonych, rozpuszczalny w gorącym HNO_3
Jodek potasu- KJ	Jodek miedzi(II)- CuI_2 biały $\text{Cu}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{CuI}_2$	
Cyanożelazian(II) potasowy $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	heksacyjanożelazian(II) miedzi(II) $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, czerwono-brunatny; $2\text{Cu}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	
Jony tiocyjanianowe	Czarny osad $\text{Cu}^{2+} + 2\text{SCN}^- \rightarrow \text{CuSCN}_2$	Osad ten po pewnym czasie ulega dysproporcjonacji do białego tiocyjanianu miedzi (I) $2\text{CuSCN}_2 \leftrightarrow 2\text{CuSCN} + (\text{SCN})_2$

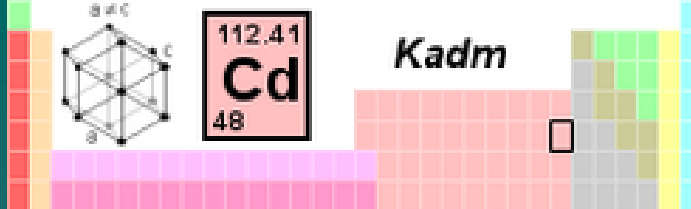
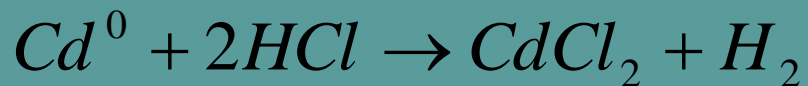
Kadm Cd

Charakterystyka ogólna

- metal o błyszczącej, srebrzystej barwie
- najlepszy przewodnik ciepła i prądu elektrycznego
- pierwiastek bloku d (grupa 12) $4d^{10}5s^2$
- potencjał standardowy $-0.4V$
- stopnie utlenienia: $+2$

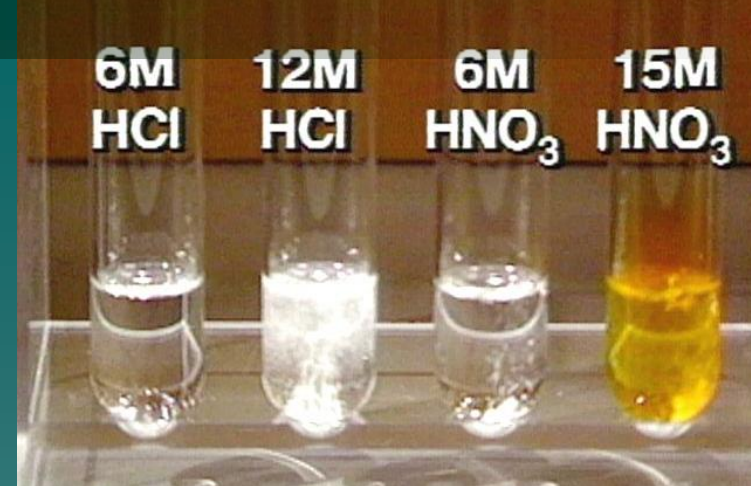
Kadm jest pierwiastkiem niezwykle toksycznym (wielokrotnie bardziej niż arsen). Ma działanie kancerogenne, uszkodza nerki, powoduje anemię, choroby kostne (osteoporozę). U mężczyzn kumuluje się zazwyczaj w jądrach. Oddziałują też niekorzystnie na układ krążenia.

Właściwości chemiczne:

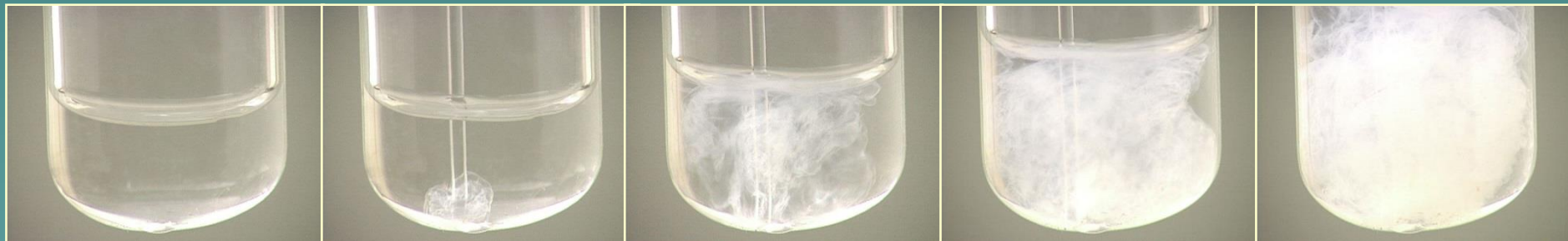
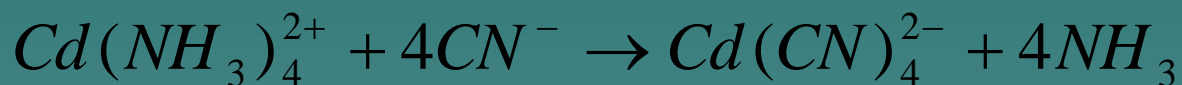
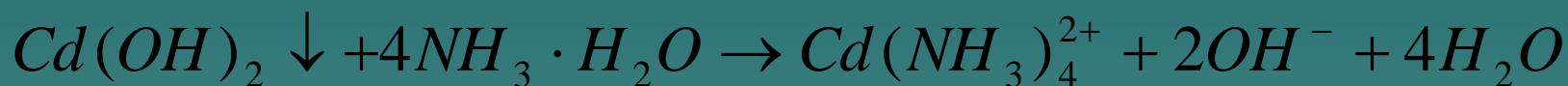


Reakcje charakterystyczne jonu Cd^{2+}

- Siarkowodór H_2S** wytrąca z roztworów zasadowych, obojętnych i słabo kwasowych jasnożółty siarczek kadmu:



2. Wodorotlenek sodu lub potasu NaOH lub KOH wytrącają biały osad wodorotlenku kadmu nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika, rozpuszczalny w $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; powstaje bezbarwny jon kompleksowy:



Kation KADMU Cd^{2+}

Odczynniki	Osad	Właściwości osadu
H_2S	Siarczek kadmu CdS ,	żółty
Wodorotlenki	$\text{Cd}(\text{OH})_2$, biały;	Nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika.
NH_3 aq.	$\text{Cd}(\text{OH})_2$, biały;	Rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika.
Jodek potasowy- KJ	brak osadu	

PODRGUPA IIB

B: As^{3+} , As^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+}

Arsen As



Charakterystyka ogólna

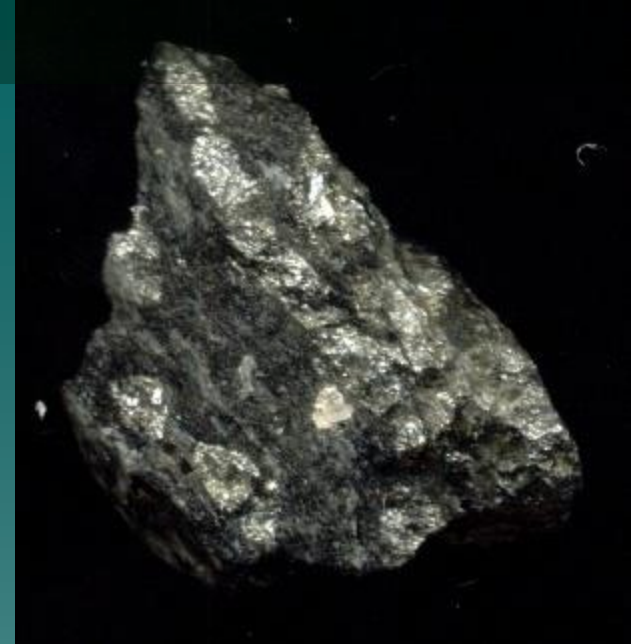
- metal, kruchy, srebrzysty połysk
- odporny na działanie powietrza
- pierwiastek bloku p (V grupa 15) $4s^2 4p^3$
- potencjał standardowy +0.23V
- właściwościami przypomina niemetale
- stopnie utlenienia: +3, +5



Występowanie

Występuje w skorupie ziemskiej w ilości 2,5ppm w postaci kilku minerałów z których najbardziej rozpowszechniony jest arsenopiryt

Arsenopiryt, FeAsS, minerał koloru cynowobiałego, siarczek żelaza i arsenu, z domieszką kobaltu, niklu oraz złota.

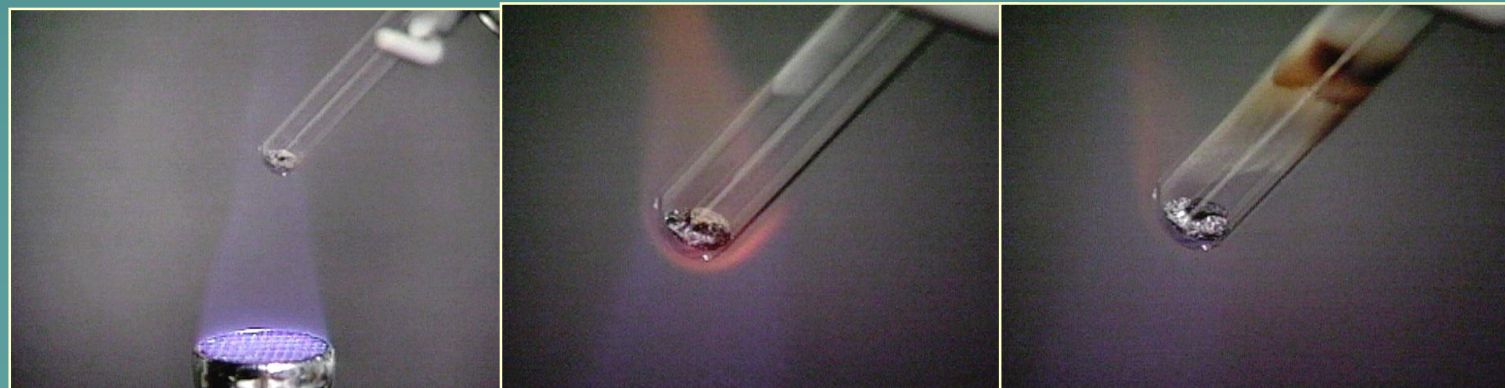
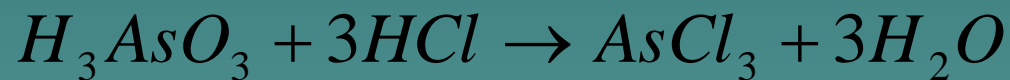
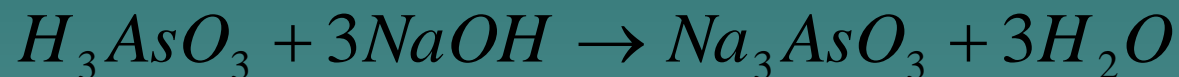


Niewątpliwie najbardziej znanym związkiem arsenu jest silnie toksyczny arsenik As₂O₃. Nietoksyczne sole arsenu (V) są składnikami pestycydów, impregnatów do drewna, oraz są dodatkiem do szkła dając mu zielonkawą poświatę.

Znaczenie biologiczne - kilka kluczowych dla życia enzymów posiada w swoim centrum arsen(V). Arsen jest jednym z mikroelementów jednak jego minimalne dzienne spożycie jest bardzo niskie i wynosi 0,04 mg. Sole arsenu(III) są silnie toksyczne i rakotwórcze. Dawka śmiertelna wynosi 50 mg. Sole arsenu (V) są nietoksyczne ale mają silne działanie bakteriobójcze. Sole te spożywane w dużych ilościach odkładają się jednak w organizmie i z czasem powoli redukują się do toksycznych soli arsenu (III).

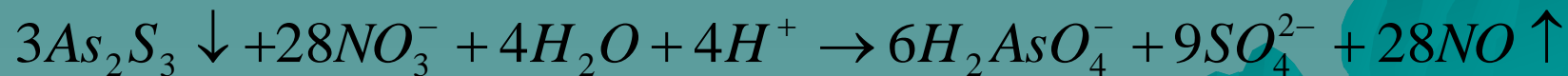
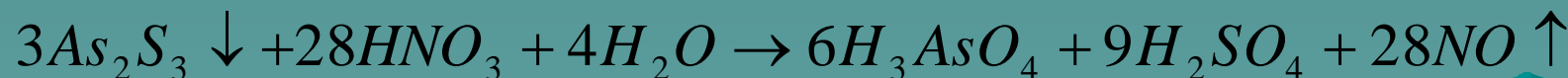
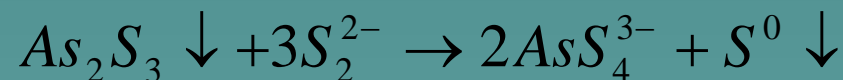
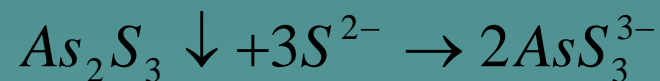
Wybrane właściwości chemiczne:

Nie rozpuszcza się w kwasach nieuletniających.

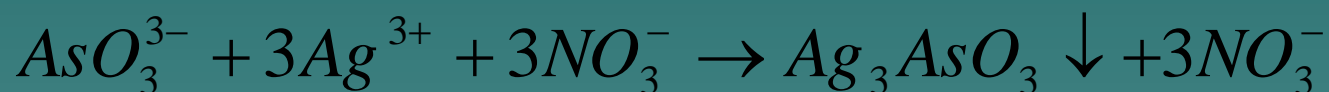


Reakcje charakterystyczne jonu As^{3+} , AsO_3^{3-}

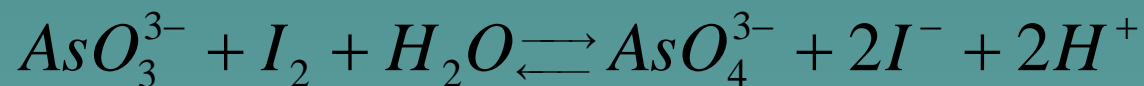
1. Siarkowodór H_2S – dopiero w silnie kwasowym środowisku formy anionowe AsO_3^{3-} , AsO_2^- przechodzą w kationy, dlatego wytrącenie siarczku As_2S_3 ze środowiska $0,3\text{mol l}^{-1}$ HCl jest praktycznie niemożliwe, z tego powodu po wytrąceniu pozostałych siarczków grupy II roztwór zakwasza się stężonym HCl , ogrzewa i otrzymany żółty osad dołącza po odwirowaniu do poprzednio wytrąconego osadu. As_2S_3 wykazuje właściwości kwasowe, co wpływa na jego rozpuszczalność.



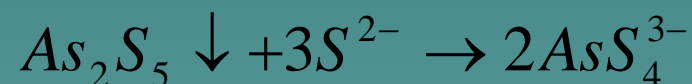
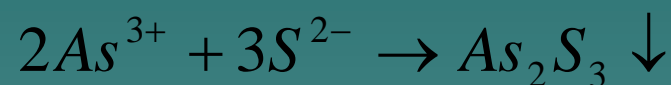
2. Azotan (V) srebra (I) $AgNO_3$ wytrąca w środowisku obojętnym żółty osad arsenianu (III) srebra (I):



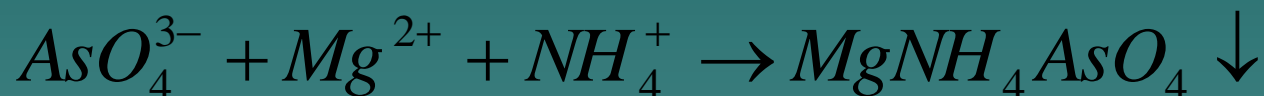
3. Wodny roztwór jodu pod wpływem jonów AsO_3^{3-} ulega odbarwieniu, wskutek redukcji jodu do jonu jodkowego:



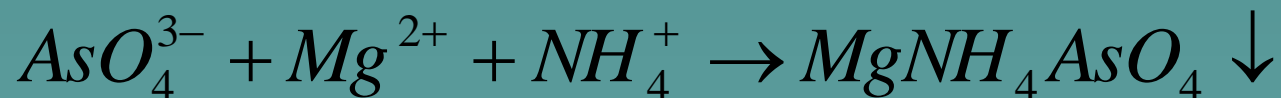
Reakcje charakterystyczne jonu As^{5+} , AsO_4^{3-}



- 4. Azotan (V) srebra (I) $AgNO_3$** wytrąca z obojętnych roztworów czekoladowobrnatny osad arsenianu (V) srebra (I) rozpuszczalny w kwasach i amoniaku:



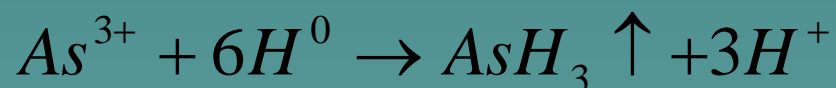
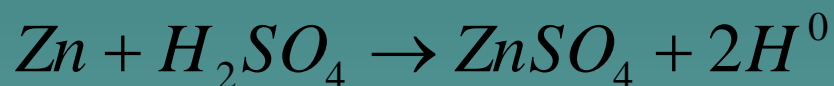
- 5. Mieszanina magnezowa $MgCl_2 + NH_4Cl + NH_3 \cdot H_2O$** wytrąca z obojętnych lub amoniakalnych roztworów biały krystaliczny osad arsenianu (V) amonu magnezu (odróżnienie od arsenianów (III)):



Reakcje na wykrywanie małych ilości arsenu:

6. Próba Marshala – najbardziej czuła metoda pozwalająca stwierdzić śladową obecność arsenu (III, V). Polega ona na redukcji związków arsenu wodorem *in statu nascendi* do lotnego arsenowodoru AsH_3 , który rozkłada się termicznie dając tzw. lustro arsenowe”. Wymagany jest specjalny zestaw.

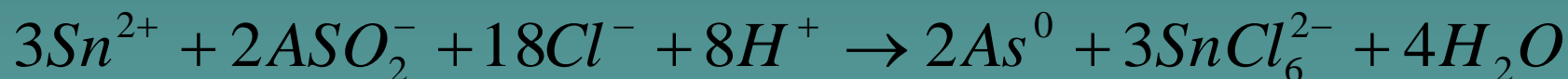
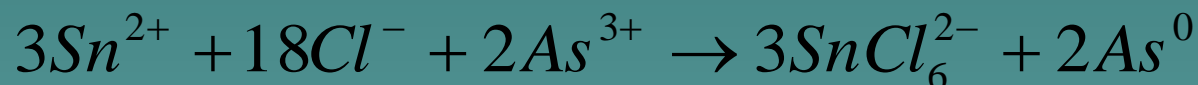
*(w AsH_3 arsen jest na -3 stopniu utlenienia
– analogia do amoniaku)*



7. Próba Gutzeita: zmodyfikowana próba Marshala umożliwiająca przeprowadzanie identyfikacji w zwykłej probówce.



8. Próba Bettendorfta:



Początkowo powstaje brunatne zabarwienie roztworu, a następnie wytrąca się czarny osad metalicznego arsenu.

Antymon Sb

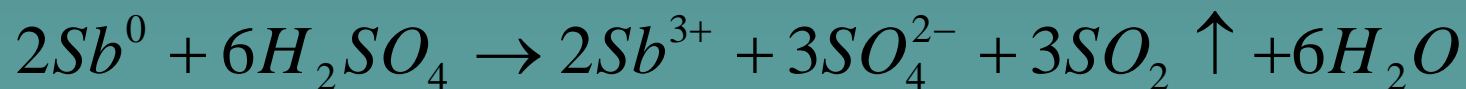


Charakterystyka ogólna

- metal, kruchy, srebrzystoszary połysk
- odporny na działanie powietrza
- pierwiastek bloku p (V grupa) $5s^25p^3$
- potencjał standardowy +0.21V
- półszlachetny, właściwościami przypomina niemetale
- stopnie utlenienia: +3, +5
- wyraźne właściwości amfoteryczne

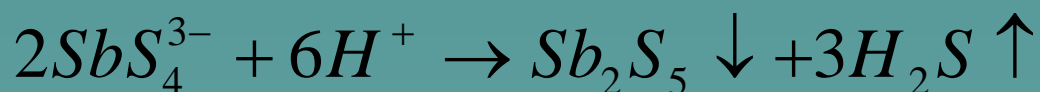
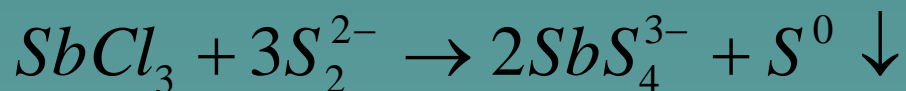
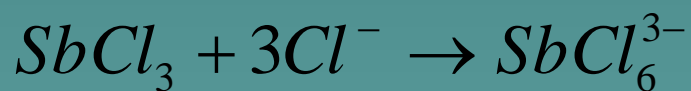
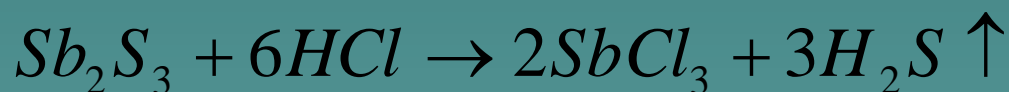


Wybrane właściwości chemiczne:

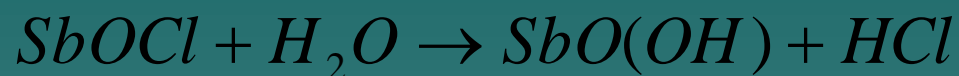
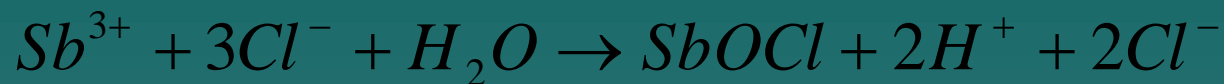


Reakcje charakterystyczne jonu Sb^{3+}

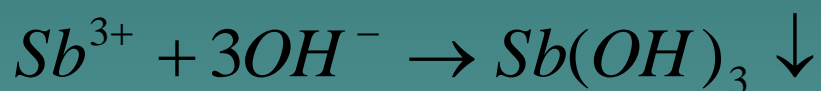
- 1. Siarkowódór H_2S** wytrąca z zakwaszonych roztworów pomarańczowoczerwony osad siarczku antymonu (III) Sb_2S_3 :



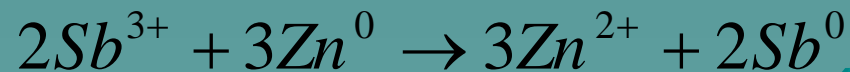
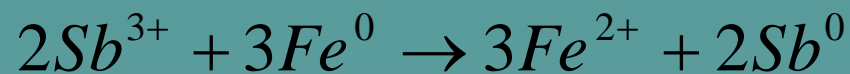
2. Reakcje z wodą – wszystkie sole antymonu (III) łatwo hydrolizują z wydzieleniem białego osadu soli zasadowych (tlenosoli):



3. Wodorotlenek sodu, potasu, amoniak i węglany metali alkalicznych wytrącają biały osad wodorotlenku antymonu (III):

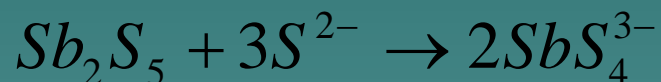
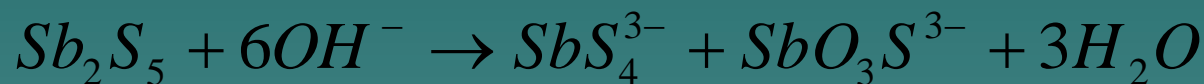


4. Metale (Zn, Fe, Sn) wydzielają z roztworu soli antymonu (III) metaliczny antymon w postaci czarnego osadu:

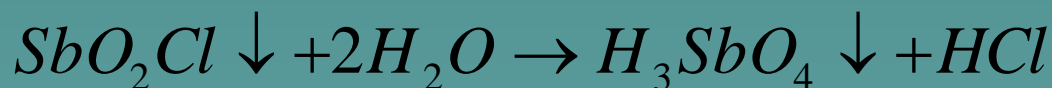


Reakcje charakterystyczne jonu Sb^{5+}

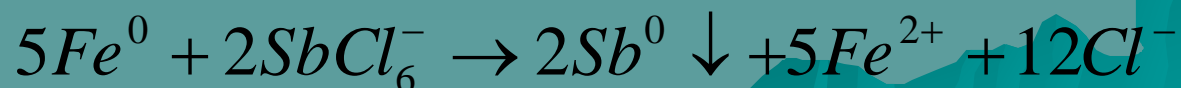
5. Siarkowódór H_2S wytrąca z zakwaszonego roztworu pomarańczowoczerwony siarczek Sb_2S_5 :



6. Hydroliza. Woda powoduje hydrolizę i wytrącenie białego osadu tlenosoli:



7. Metale (Mg, Al, Zn, Fe) redukują związki antymonu (III) do metalicznego antymonu:



Cyna Sn



Charakterystyka ogólna

- miękki metal, srebrzysty połysk
- odporny na działanie powietrza
- pierwiastek bloku p (IV A grupa 14) $5s^25p^2$
- na powietrzu matowieje, pokrywa się cienką warstwą tlenku
- występuje w odmianach alotropowych: biała oraz szara
- potencjał standardowy -0.14 V
- stopnie utlenienia: $+2$, $+4$

Cyna tworzy odmiany alotropowe.

W warunkach normalnych występuje w odmiana β (beta) zwana **cyną białą**, trwała powyżej $13,2^\circ\text{C}$; ma sieć krystaliczną układzie tetragonalnym, o gęstości $7,3\text{ g/cm}^3$. W temperaturach niższych przechodzi w odmianę regularną α (alfa) o gęstości $5,85\text{ g/cm}^3$. Zmiana gęstości jest równoznaczna ze zmianą objętości, co powoduje, że cyna rozpada się (zaraza cynowa) tworząc szary proszek (cyna szara).

Czysta cyna (biała) jest ciągliwa i kowalna, odporna na korozję.

gdański kieliszek
wykonany z cyny

Cyna Sn

Ze względu na dostępność niską temperaturę topnienia, łatwość odlewania, dobre własności mechaniczne a także niską cenę cyny, przedmioty cynowe były niegdyś bardzo popularne od wczesnego średniowiecza

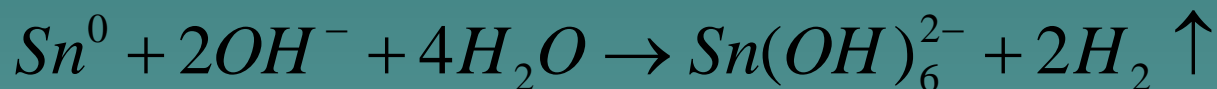
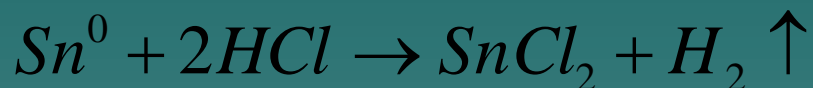


Stop cyny i ołowiu ma niską temperaturę topnienia (np. przy 60% cyny jest to temperatura 180°C) stosowany jest w przemyśle i elektrotechnice jako lutowie do łączenia innych metali lutowanie. Używany był także do wyrobu czcionek drukarskich.

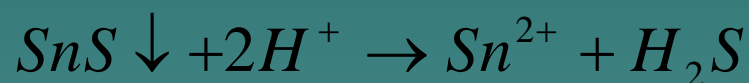
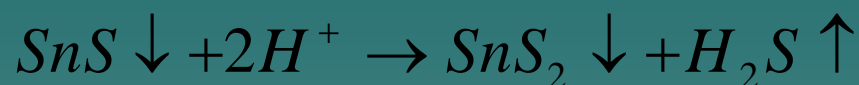
Stop cyny i miedzi to brąz

Wybrane właściwości chemiczne:

Powoli rozpuszcza się w kwasie solnym:



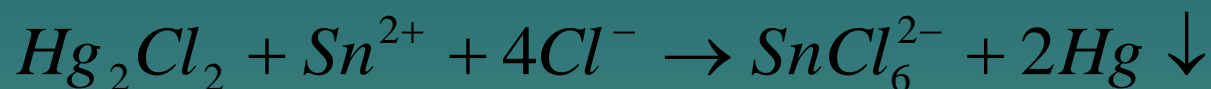
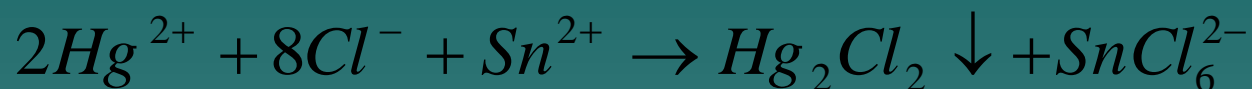
Reakcje charakterystyczne jonu Sn^{2+}



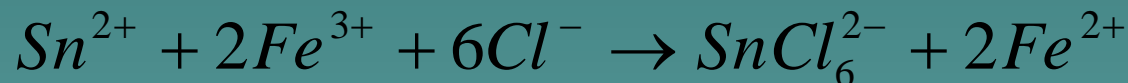
- 1. Środowisko alkaliczne: $NaOH$, KOH , $NH_3 \cdot H_2O$, $(NH_3)_2CO_3$** wytrącają biały osad $Sn(OH)_2$ o charakterze atmosferycznym, rozpuszczalny zarówno w kwasach, jak i zasadach:



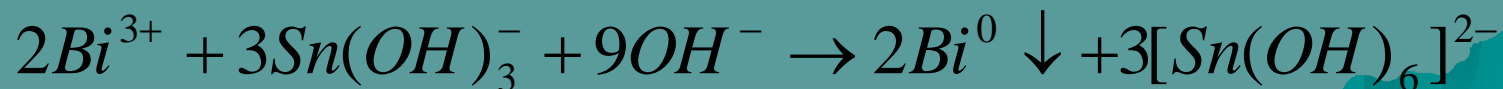
2. Chlorek rtęci (II) $HgCl_2$ utlenia Sn (II) do Sn (IV), sam ulegając redukcji do rtęci metalicznej:



3. Chlorek żelaza (III) $FeCl_3$ utlenia Sn (II) do Sn (IV):

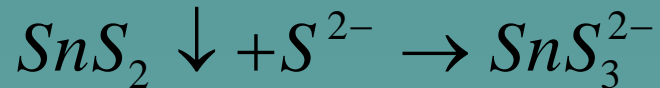
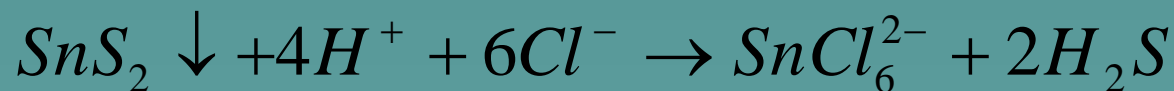
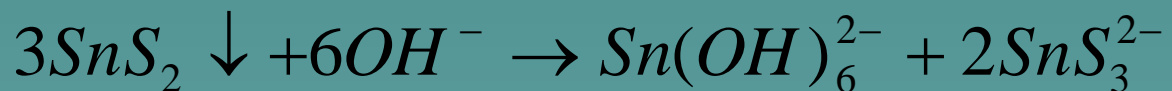


4. Sole bizmutu (III) w zasadowym środowisku redukują się do metalicznego bizmutu, utleniając cynę (II) do cyny (IV):

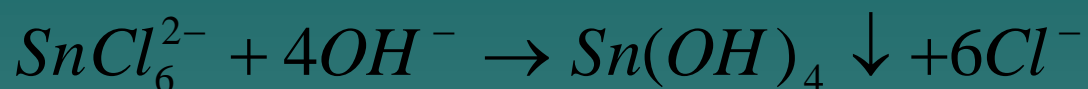


Reakcje charakterystyczne jonu Sn^{4+}

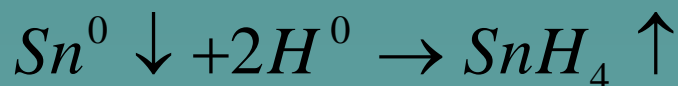
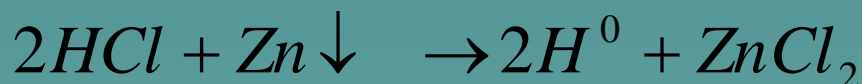
5. Siarkowodór H_2S wytrąca ze słabo kwasowych roztworów, po ogrzaniu, jasnożółty osad siarczku SnS_2 :



- 6. Alkaliczne roztwory NaOH, KOH, $NH_3 \cdot H_2O$, $(NH_3)_2CO_3$** wytrącają ze związków Sn (IV) biały galaretowy osad $Sn(OH)_4$, o właściwościach amfoteryczny:



- 7. Żelazo metaliczne Fe** w roztworze zakwaszonym kwasem solnym redukuje cynę (IV) do cyny (II), a nie do postaci metalicznej (odróżnienie od Sb (III)):



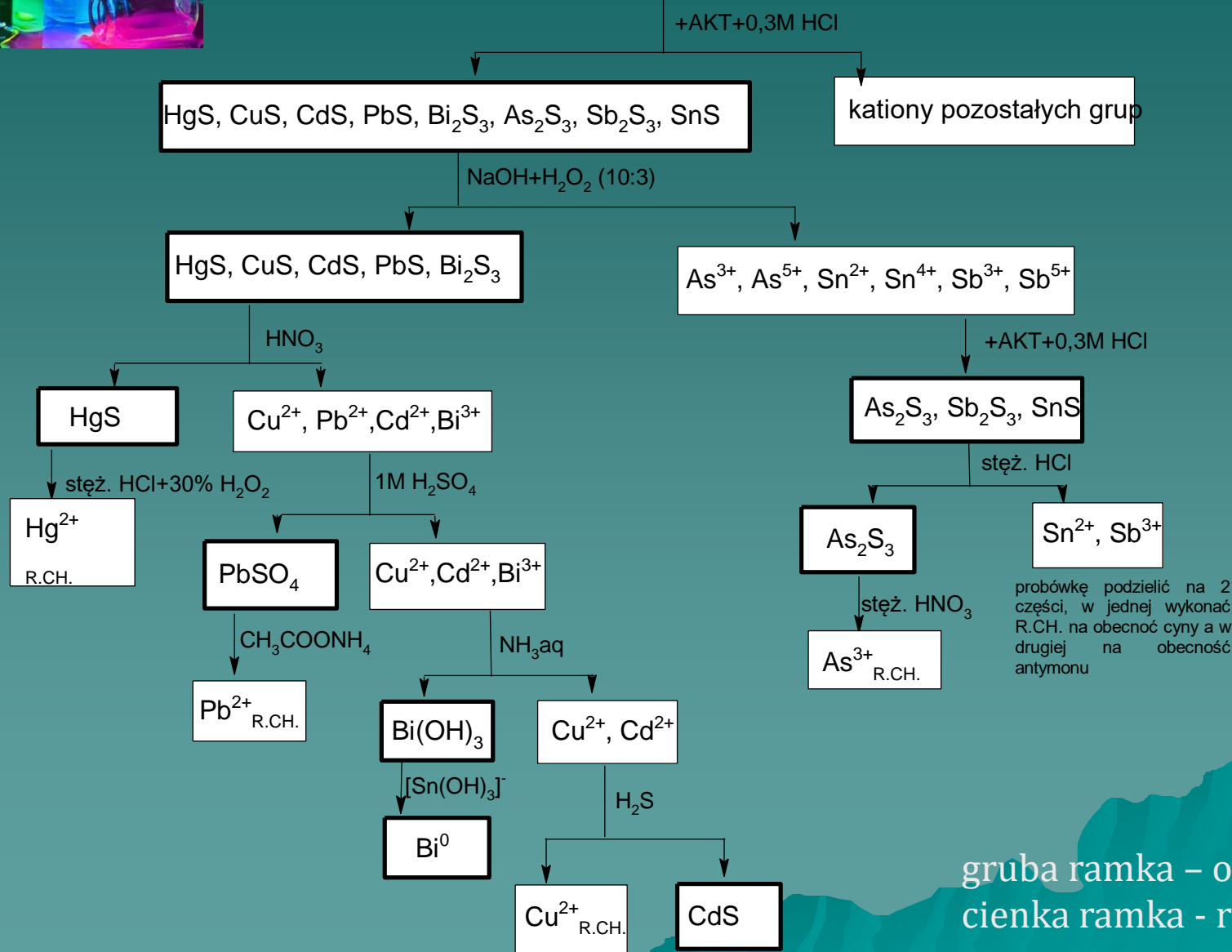
Kation CYNY (II) Sn^{2+}

Odczynniki	Osad	Właściwości osadu
H_2S	Siarczek cyny(II) SnS , brunatny; $\text{Sn}^{2+} + \text{S}^{2-} \leftrightarrow \text{SnS}$	Osad rozpuszczalny w nadmiarze siarczków, stężonym kwasie solnym i azotowym (V)
wodorotlenki	Wodorotlenek cyny (II) Sn(OH)_2 biały $\text{Sn}^{2+} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Sn(OH)}_2$	Amfoteryczny, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika $\text{Sn(OH)}_2 + 2\text{OH}^- \leftrightarrow [\text{Sn(OH)}_4]^{2-}$ $\text{Sn(OH)}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$
Jony węglanowe CO_3^{2-}	Biały osad wodorotlenku cyny (II) $\text{Sn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Sn(OH)}_2 + \text{CO}_2$	
Redukcja metalicznym cynkiem Zn	Powstający produkt barwi płomień palnika gazowego na kolor niebieski $\text{Sn}^{2+} + 3\text{Zn}^0 + 4\text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow \text{SnH}_4 + 3\text{Zn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	

Systematyczny rozdział kationów II grupy za pomocą „drzewka”



Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , As^{3+} , As^{5+} ,
 Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} kationy
 pozostałych grup



gruba ramka – osad,
 cienka ramka - roztwór