

A kémiai analízis

Elemzés = egy bonyolult rendszer egyszerűbb összetevőkre való bontása ill. ezen keresztül megismerése. A kémiai elemzés kétféle lehet attól függően, hogy milyen kérdést akarunk megválaszolni ...

Milyen? (milyen összetevők alkotják az összetett rendszert). **Minőségi** vagy **kvalitatív** analitikai kémia.

Mennyi? (a komponensek milyen mennyiségben vagy arányban alkotják az ismeretlent). **Mennyiségi** vagy **kvantitatív** analitikai kémia.

Az elemzések során érzékszerveinket használjuk (organoleptikus elemzés) a megfelelő konklúziók levonására.

Így a látást, ami a legfontosabb, de időnként a szaglás (NH_3 , SO_2 , Cl_2 , H_2S , H_2F_2 , stb. mind toxikus), tapintás (melegedés, hűlés), hallás (pezsgés, sercegés, ropogás, robbanás), de az ízlelés **tilos**.

1

A reakciók csoportosítása I.

-a felhasznált anyagmennyiségek alapján: makro, félmikro (szemimikro), mikro és ultramikro módszerek (100 mg-tól csökken a felhasznált anyag tömege kb. 10X-es szorzóval, míg az oldattérfogat 1 cm^3 -ről ugyancsak egy ilyen szorzóval csökken).

-A reakció végrehajtáshoz szükséges eszközök tekintetében (gyakorlati szempontok alapján): kémcsőreakciók, cseppreakciók, szűrőpapíron végrehajtott reakció, pontszerű reakciók (ioncserélő gyanta, gyöngy).

-Az analitikai kémia szempontja szerint: oldatfázisban csapadékképződés, csapadék oldódása, a szín megjelenése eltűnése ill. színváltozás, gázfejlődés.

-Szilárdfázisban: hő hatására történő változás, oldódás (igen, nem elvileg azonos értékűek).

-Gázfázisban (ritkán használjuk, de emlékezzünk a $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ reakcióra).

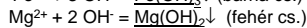
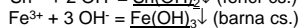
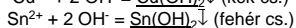
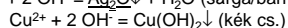
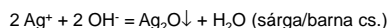
Ezen reakciók alapján következtetéseket vonunk le a pozitív vagy negatív eredményekből (itt meg kell jegyezni, hogy a helytelenül végrehajtott reakció félrevezető lehet (negatív teszt, ami pozitív ill. pozitív ami valójában negatív próba).

2

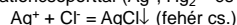
A reakciók csoportosítása II.

Szelektivitás alapján:

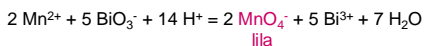
Általános reakció (mindegyik ionnal). Pl. a NaOH reagál a fémionok nagy részével:



Csoportreakciók (adott körülmények között csak egy kisebb csoporttal). Pl. a kloridion az 1A. kationcsoporttal (Ag^+ , Hg_2^{2+} és Pb^{2+} reagál):



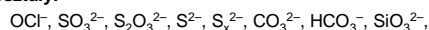
Specifikus vagy **szelektív reakciók** (csak egy ionnal). Pl. a Mn^{2+} oxidálható NaBiO_3 -tal miközben jellegzetes színű permanganát ion keletkezik:



3

Az anionok csoportosítása

I. osztály:



Oldatukat erős savval savanyítva észlelhető változás következik be (gázfejlődés, csapadékképződés)

II. osztály:



Erős sav hatására nincs észlelhető változás és semleges közegben Ba^{2+} -ionnal csapadékot képeznek

4

Az anionok csoportosítása

III. osztály: Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^-

Erős sav hatására nincs észlelhető változás, semleges közegben Ba^{2+} -ionnal nem képeznek csapadékot és Ag^+ -ionnal csapadékot képeznek, amelyek híg salétromsavban nem oldódnak

IV. osztály: ClO_4^- , ClO_3^- , H_2O_2 , NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-

5

Az anionok csoportosítása redoxi szempontból

	I. oszt	II. oszt	III. oszt	IV. oszt
Nincs reakció sem KI oldattal sem KI_3 oldattal	CO_3^{2-} HCO_3^- SiO_3^{2-n}	PO_4^{3-} (HPO_4^{2-} H_2PO_4^-) SO_4^{2-} , F^- , $\text{B}(\text{OH})_4^-$	Cl^- Br^- I^-	ClO_4^- , NO_3^- , CH_3COO^- ,
KI-oldattal jó képződés oxidáló anionok	ClO^-	BrO_3^- IO_3^- CrO_4^{2-}		ClO_3^- (cc. HCl) NO_2^- , H_2O_2
KI_3 -oldattal elszíntelenedés ($\text{I}_3 \rightarrow 3\text{I}^-$ reakció) redukáló anionok	S^{2-} , S_x^{2-} SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$		(CN^-)	

6

Az I. anionosztály jellemzése

CO_3^{2-} , HCO_3^- , SiO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , S_x^{2-} , OCl^- , (NO_2^-)

Csoportreakció:

Oldatukat erős savval savanyítva észlelhető változás következik be (gázfejlődés, csapadékképződés)

$\text{OCl}^- + 2 \text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (Cl_2 kimutatása KI-os szűrőpapírral)

$\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (SO_2 kimutatása KIO_3 -os szűrőpapírral)

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ = \text{SO}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ (SO_2 kimutatása KIO_3 -os szűrőpapírral + fehér csapadék (S))

$\text{S}^{2-} + 2 \text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}$ (H_2S kimutatása $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -os szűrőpapírral)

$\text{S}_x^{2-} + 2 \text{H}^+ = \text{H}_2\text{S} + (x-1) \text{S}$ (H_2S kimutatása $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -os szűrőpapírral + fehér csapadék (S)).

$\text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (CO_2 kimutatása $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -oldattal)

$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (CO_2 kimutatása $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -oldattal)

$\text{SiO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ = \text{H}_2\text{SiO}_3$ kocsonyás csapadék

7

Redoxi sajátosságok

KI-dal reagál oxidál: OCl^- , NO_2^- : $\text{OCl}^- + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+ = \text{Cl}^- + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$

I_2 -dal reagál redukál: SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , S_x^{2-}

$\text{SO}_3^{2-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+$

$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$

$\text{S}^{2-} + \text{I}_2 = \text{S} + 2 \text{I}^-$

Komplekxképző sajátosság:

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$

SO_3^{2-} : $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$

S^{2-} : Nitroprusszid-Na (szelektív reakció!)

$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-} + \text{S}^{2-} = [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]^{4-}$

pentaciano-nitrozil-ferrát(III) pentaciano-nitrozil-ferrát(III)szulfid (lila)

8

sav-bázis sajátosság: valamennyi anion gyenge savból származtatható, kivétel a tioszulfát (a tiokénsav erős sav):

- OCl^- , SO_3^{2-} , S^{2-} , S_x^{2-} , CO_3^{2-} lúgos kémhatású
- HCO_3^- gyengén lúgos (melegítésre bomlik \rightarrow lúgosodik:
 $2 \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)
- $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ semleges
- SiO_3^{2-} csak lúgos közegben létezik

- Izopolisav, heteropolisav képzésre való hajlam: SiO_3^{2-} , (SiO_4^{4-})
 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, savas közeg: $\rightarrow \text{MoO}_4^{2-} \rightarrow \text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{SiO}_4^{4-} + 4 \text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-} + 4 \text{H}^+ = \underline{\text{H}_4\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4} = \underline{\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}}$

9

Csapadékképző tulajdonság

- Ba^{2+} -ionnal csapadékot képez:

SiO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , HCO_3^-

(Mg^{2+} -ionnal viszont a CO_3^{2-} ad csapadékot, a HCO_3^- nem)

- Ag^+ -ionnal csapadékot képez:

OCl^- (AgCl),

SO_3^{2-} (Ag_2SO_3 – feleslegben oldódik $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$),

S^{2-} , S_x^{2-} (Ag_2S)

CO_3^{2-} (Ag_2CO_3 , Ag_2O)

- számos fémmionnal csapadékot képez: S^{2-} , S_x^{2-}

10

Az ionok reakciói

CO_3^{2-} és HCO_3^-

1. gyenge sav ezért az oldata lúgos kémhatású. A hidrogén karbonátok hő hatására bomlanak:

$2 \text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

2. osztályreakció, de a gázt azonosítani kell.



3. $\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{BaCO}_3 \downarrow$ (fehér cs.) amely ecetsavban oldódik $\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

4. $2 \text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{Ag}_2\text{CO}_3 \downarrow$ (fehér cs.) ami idővel ill. melegítés hatására előbb sárgul majd barnul

$\text{Ag}_2\text{CO}_3 \downarrow = \text{Ag}_2\text{O} \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow$

A $\text{Ag}_2\text{CO}_3 \downarrow$ (fehér cs.) HNO_3 és ammónia oldatában oldódik

$\text{Ag}_2\text{CO}_3 \downarrow$ (fehér cs.) + $2 \text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{CO}_3^{2-}$

5. A tömény kénsav hatására szintén CO_2 fejlődik

6. $\text{Mg}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^- = \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 = \text{MgCO}_3 \downarrow$ (fehér cs.) + $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$

SiO_3^{2-}

1. A $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ lenne a szabályos a SiO_3^{2-} helyett az oldata erősen lúgos

2. $\text{SiO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ = \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow$ kocsonyás kovasav csapadék

3. $\text{SiO}_3^{2-} + 2 \text{NH}_4^+ = \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow + 2 \text{NH}_3$

4. $\text{H}_2\text{SiO}_3 + 2 \text{H}_2\text{F}_2 = \text{SiF}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (ami hidrolizál: $3 \text{SiF}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 [\text{SiF}_6]^{2-} + \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow + 4 \text{H}^+$)

5. $\text{Ba}^{2+} + \text{SiO}_3^{2-} = \text{BaSiO}_3 \downarrow$ (fehér cs.) amely savban kovasavvá alakítható

6. $2 \text{Ag}^+ + \text{SiO}_3^{2-} = \text{Ag}_2\text{SiO}_3 \downarrow$ (sárga idővel $\text{Ag}_2\text{O} \downarrow$ barna cs.)

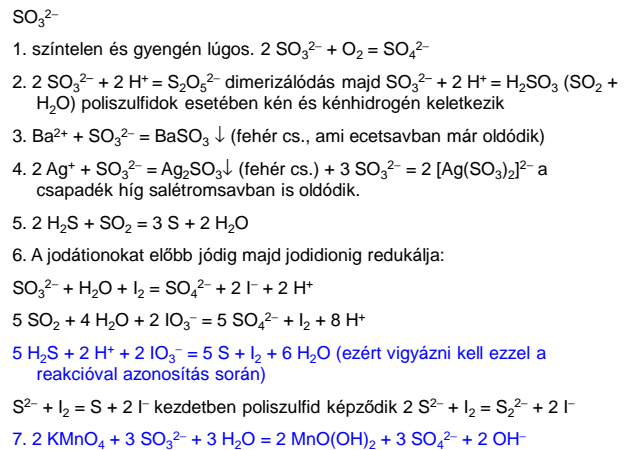
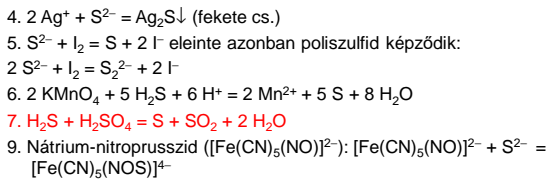
7. $\text{SiO}_3^{2-} + 12 \text{MoO}_4^{2-} + 4 \text{NH}_4^+ + 22 \text{H}^+ = (\text{NH}_4)_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] + 11 \text{H}_2\text{O}$ (sárga színű heteropolisav).

S^{2-} és S_x^{2-}

1. színtelen és erősen lúgos. A szulfid oldat idővel „poliszulfidosodik”: $3 \text{S}^{2-} + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{S}_3^{2-} + 4 \text{OH}^-$

2. $\text{S}^{2-} + 2 \text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}$ a poliszulfidok esetében kén és kénhidrogén keletkezik

3. $\text{Ba}^{2+} + \text{S}^{2-} =$ nincs reakció (de pl. az erősen lúgos Na_2S -dal $\text{Ba}(\text{OH})_2$ leválhat).



Az anionok II. osztálya

II. osztály: BrO_3^- , IO_3^- , F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, CrO_4^{2-}
 osztályreagens: a Ba^{2+} -ionok semleges közegben (BaCl_2 ill. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$).

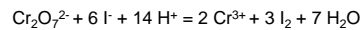
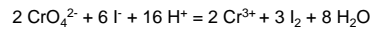
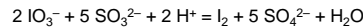
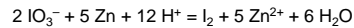
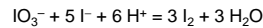
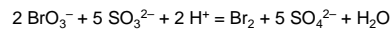
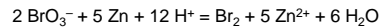
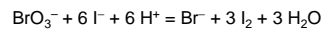
Csoportreakció:

Erős sav hatására nincs észlelhető változás és semleges közegben Ba^{2+} -ionnal csapadékot képeznek.

- BaSO_4 – gyakorlatilag semmiben nem oldódik (cc H_2SO_4 -ben $\text{H}_2[\text{Ba}(\text{SO}_4)_2]$ ill. EDTA komplexképző ligandummal $[\text{Ba}(\text{EDTA})]^{2-}$ -ion képződése mellett).
- $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, BaF_2 – csak töményebb oldatból választhatók le, savakban nehezen (melegítésre, főzve oldódnak).
- $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, BaHPO_4 – ecetsavban nem, híg salétromsavban oldódnak.
- $\text{Ba}(\text{B}(\text{OH})_4)_2$ – híg savakban (pl. ecetsav) könnyen oldódik

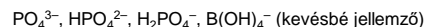
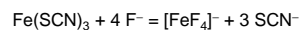
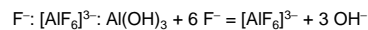
Redoxi sajátosságok

KI-dal reagál oxidál: BrO_3^- , IO_3^-



I_2 -dal reagál redukál: egyik sem

Komplexképző sajátosság:

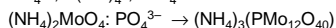
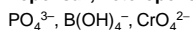


16

BrO_3^- , IO_3^- , F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$ sav-bázis sajátosság: a H_3PO_4 (háromértékű) és a HF gyenge sav, a HBrO_3 HIO_3 , H_2SO_4 erős sav:

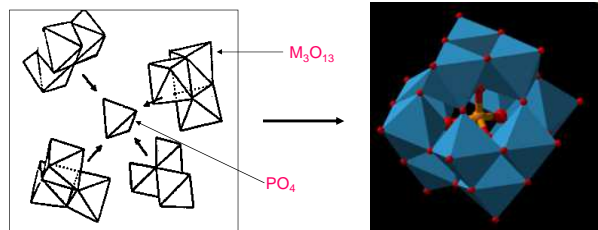
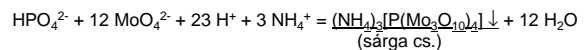
- PO_4^{3-} erősen lúgos kémhatású
- HPO_4^{2-} , F^- gyengén lúgos, de idővel savanyodik
- H_2PO_4^- gyengén savas
- BrO_3^- , IO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} semleges

Izopolisav, heteropolisav képzésre való hajlam:



17

Heteropolisav képződés: $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 10%-os oldatához tömény salétromsavat adunk, míg a kezdetben leváló csap. feloldódik. Ezután egy kevés PO_4^{3-} -ion tartalmú oldatot adunk a készített oldathoz.



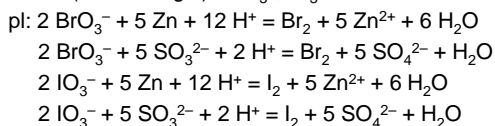
Keggin anionok szerkezete: $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ (X = P, As; M = Mo, W)

A II. anionosztály jellemzése

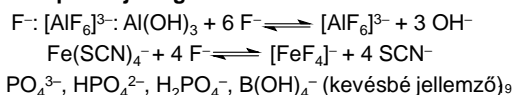
BrO_3^- , IO_3^- , F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, $B(OH)_4^-$

Redoxi sajátosság:

oxidál (KI-dal reagál): BrO_3^- , IO_3^-



Kompleképző sajátosság:



Csapadékképző tulajdonság

- Ag^+ -ionnal csapadék képez:
 BrO_3^- , IO_3^- , F^- , SO_4^{2-} – töményebb oldatból leválhat a csapadék
 PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ – Ag_3PO_4 sárga csapadék, savban könnyen oldódik
- egyéb jellemző csapadékok:
 - Pb^{2+} : $SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4$ ($Pb(BrO_3)_2$, $Pb(IO_3)_2$ is leválhat)
 - Pb^{2+} : $CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4$ (sárga)
 - magnézium-mixtura: $PO_4^{3-} \rightarrow MgNH_4PO_4$
 - $(NH_4)_2MoO_4$: $PO_4^{3-} \rightarrow (NH_4)_3(PMo_{12}O_{40})$ sárga csap.

20

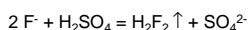
SO_4^{2-}

1. A szulfátok oldata semleges.
 2. $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4 \downarrow$ (fehér cs.)
 3. $2 Ag^+ + SO_4^{2-} = Ag_2SO_4 \downarrow$ (fehér cs.) csak töményebb oldatokból válik le.
 4. $Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4 \downarrow$ (fehér cs.) ecetsavban nem, de NaOH-ban oldódik.
- X. $SO_4^{2-} + 3 Hg^{2+} + 2 H_2O = HgSO_4 \cdot 2 HgO \downarrow$ (sárga cs.) + $4 H^+$

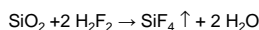
F^-

1. színtelen és semleges.
2. $Ba^{2+} + 2 F^- = BaF_2 \downarrow$ (fehér kocsonyás cs.) sósavban főzéssel oldható.
3. $Ca^{2+} + 2 F^- = CaF_2 \downarrow$ (fehér cs.)
4. $Ag^+ + F^- =$ nincs reakció

5. cH_2SO_4 (üvegmaratási próba):



A keletkezett hidrogén-fluorid megtámadja az üveg felületét, és szilícium-tetrafluorid (SiF_4) keletkezik.



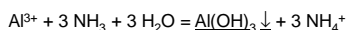
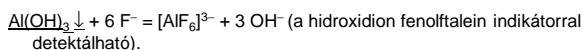
ami vizes oldatban metakovasavvá (H_2SiO_3) hidrolizál.



A reakció eredményeként kémcső olyan, lesz mintha zsíros lenne, a faláról lepereg a benne levő oldat.

6. $[Fe(SCN)_4]^-: [Fe(SCN)_4]^- + 4 F^- = [FeF_4]^- + 4 SCN^-$ a vörös komplex elbomlik (a foszfát, a jódát ill. a szulfát is reagál, de másképp).

alumínium(III) ionok kimutatása 5. reakció:



BrO_3^-

1. színtelen és semleges.
2. $2 BrO_3^- + Ba^{2+} = Ba(BrO_3)_2 \downarrow$ (fehér cs.), ami nehezen választható le.
3. $BrO_3^- + Ag^+ = AgBrO_3 \downarrow$ (fehér cs.), ami nehezen választható le.
6. (+sav+KI): $BrO_3^- + 6 I^- + 6 H^+ = 3 I_2 \downarrow + Br^- + 3 H_2O$
7. (+sav+KBr): $BrO_3^- + 5 Br^- + 6 H^+ = 3 Br_2 + 3 H_2O$
- x. (+HCl): $2 BrO_3^- + 10 Cl^- + 12 H^+ = Br_2 + 5 Cl_2 \uparrow + 6 H_2O$
10. (+sav+ Na_2SO_3): $BrO_3^- + 3 SO_2 + 3 H_2O = Br^- + 3 SO_4^{2-} + 6 H^+$
11. (+sav+Zn): $2 BrO_3^- + 5 Zn + 12 H^+ = Br_2 + Zn^{2+} + 6 H_2O$

A reakciók végrehajtása során érdemes kloroformot használni, így könnyebben érzékelhető a halogének színe és azonosítható az adott anion.

IO_3^-

1. színtelen és semleges (a kálium-bijodát $KH(IO_3)_2$ savas).
2. $2 IO_3^- + BaCl_2 = Ba(IO_3)_2 \downarrow + 2 Cl^-$ (fehér cs.), ami nehezen választható le, sósavban melegítés hatására oldódik
3. $IO_3^- + Ag^+ = AgIO_3 \downarrow$ (fehér cs.), ami nehezen oldódik HNO_3 -ban, de könnyen old. ammóniában.
5. (+sav+KI): $IO_3^- + 5 I^- + 6 H^+ = 3 I_2 \downarrow + 3 H_2O$
6. (+sav+ H_2S): $2 IO_3^- + 5 H_2S + 2 H^+ = I_2 \downarrow + 5 S + 6 H_2O$
7. (+sav+ Na_2SO_3): $2 IO_3^- + 5 SO_3^{2-} + 2 H^+ = I_2 \downarrow + 5 SO_4^{2-} + H_2O$
- X. (+sav+Zn): $2 IO_3^- + 5 Zn + 12 H^+ = I_2 \downarrow + 5 Zn^{2+} + 6 H_2O$