

## REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE WYBRANYCH ANIONÓW

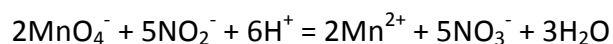
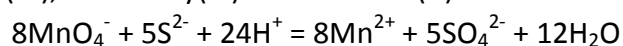
Analiza anionów jest nieco bardziej skomplikowana niż analiza kationów. Do wykrywania poszczególnych grup anionów najczęściej stosuje się odrębne, niezależne roztwory próbek wyjściowych. Reakcje anionów prowadzące do wytrącania osadów, ich rozkładu z wydzieleniem charakterystycznych produktów lub tworzenia barwnych związków kompleksowych stanowią podstawę ich podziału na grupy analityczne. W podziale anionów na cztery grupy analityczne (Tab. 1), przyjętym na realizowanych zajęciach, wykorzystywane są reakcje z odczynnikami grupowymi takimi jak: kwas solny, mieszanina chlorku baru i chlorku wapnia oraz azotan(V) srebra.

Tabela 1. Podział anionów na grupy analityczne.

| Grupa | Odczynnik grupowy                                | Aniony   | Produkty reakcji  |
|-------|--|--|---|
| I     | HCl lub H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1M)      | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup><br>S <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup><br>NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                                 | Rozkład z wydzieleniem gazów.<br>Wydzielanie się pęcherzyków gazu, niekiedy o charakterystycznym zapachu. |
| II    | Mieszanina BaCl <sub>2</sub> i CaCl <sub>2</sub> | AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ,<br>SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Trudno rozpuszczalne sole baru lub wapnia.  |
| III   | AgNO <sub>3</sub> (0,1M)                         | Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>   | Wytrącenie trudno rozpuszczalnych soli: AgCl, AgBr, AgI   |
| IV    | brak   | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | Nie daje reakcji z odczynnikami grupowymi.  |

Oprócz reakcji z odczynnikami grupowymi przeprowadza się dodatkowo reakcje oparte na właściwościach redukujących lub utleniających anionów.

**Właściwościami redukującymi** charakteryzują się aniony: CN<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Jony te w środowisku kwasu siarkowego powodują odbarwienie roztworu KMnO<sub>4</sub> oraz odbarwiają (niebieski w obecności skrobi) roztwór I<sub>2</sub> w jodku potasu. Manganian(VII) utlenia siarczki do siarczanów(VI), a azotany(III) do azotanów(V):



**Właściwości utleniające** mają aniony: NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Jony te powodują niebieskie zabarwienie roztworu difenylaminy w kwasie siarkowym(VI) (wskaźnik redoks o wartości standardowego potencjału E<sup>0</sup> = 0,76V) oraz utleniają jony jodkowe do wolnego jodu.

Po wykonaniu badań wstępnych (określenie przynależności do grupy analitycznej, właściwości utleniających lub redukujących) identyfikacji anionów dokonuje się na podstawie reakcji charakterystycznych.

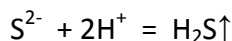
## WSKAZÓWKI DOTYCZĄCE WYKONYWANIA REAKCJI CHARAKTERYSTYCZNYCH

**1. Wszystkie reakcje charakterystyczne**, chyba że podano inaczej, należy wykonywać w następujący sposób:

- pobieramy ok. 5 kropli roztworu wodnego danego kationu,
- dodajemy ok.  $0,5 \text{ cm}^3$  wody destylowanej,
- dodajemy ok.  $0,5 \text{ cm}^3$  roztworu odczynnika chemicznego, z którym wykonujemy reakcję.

**2. Jeżeli badamy roztwarzanie wytrąconego osadu** to postępujemy następująco:

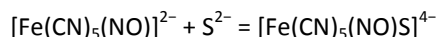
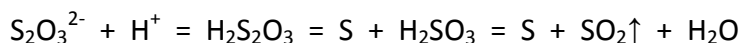
- wytrącony osad przemywamy dwukrotnie  $1 \text{ cm}^3$  wody destylowanej,
- zawartość probówki, każdorazowo, zostawiamy na kilka minut w statywie aby osad opadł na dno probówki,
- roztwór nad osadem zlewamy ostrożnie do czystej probówki,
- do tak przemytego osadu dodajemy odczynnik, za pomocą którego roztwarzamy osad.

**I GRUPA ANIONÓW:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$** Odczynnik grupowy:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rozc.**REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE ANIONU  $\text{S}^{2-}$** **1. Reakcja z  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (rozc.)**

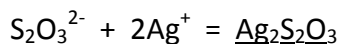
Wydzielający się w reakcji gazowy  $\text{H}_2\text{S}$  identyfikuje się powonieniem (charakterystyczny nieprzyjemny zapach) lub wykonując reakcję np. z pentacyjanonitrozylżelazianem sodu (nitroprusydkiem sodu,  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ ).

**Wykonanie:**

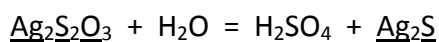
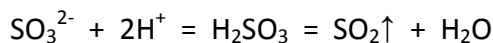
Bibułę zwilżyć roztworem nitroprusydku sodowego i umieścić nad próbką zawierającą roztwór amoniaku, aby zapewnić reakcji środowisko **lekko zasadowe**. Do drugiej próbki zawierającej 0,5 do 1,0  $\text{cm}^3$  roztworu jonów  $\text{S}^{2-}$  dodać rozcieńczony roztwór kwasu siarkowego (1–2  $\text{cm}^3$ ), a następnie u wylotu próbki umieścić bibułę nasyoną nitroprusydkiem sodu i amoniakiem. Na bibule pojawia się charakterystyczne, stopniowo zanikające, czerwono-fioletowe zabarwienie pochodzące od utworzonego związku kompleksowego  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})\text{S}]$ .

**REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE ANIONU  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$** **1. Reakcja z  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (rozc.)**

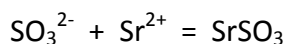
Produkty reakcji identyfikuje się po charakterystycznym zapachu oraz wyglądzie (kolor, zmętnienie, osad) roztworu.

**1. Reakcja z  $\text{AgNO}_3$** 

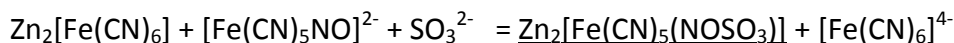
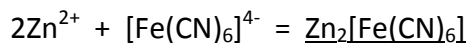
Wytrącony początkowo biały osad  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  szybko żółknie i czernieje (dlaczego?) w wyniku rozkładu tiosiarczanu srebra pod wpływem wody:

**REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE ANIONU  $\text{SO}_3^{2-}$** **1. Reakcja z  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (rozc.)**

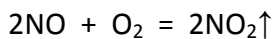
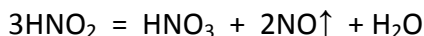
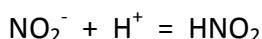
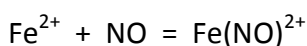
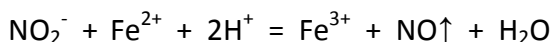
Produkt reakcji identyfikuje się po zapachu.

**1. Reakcja z  $\text{SrCl}_2$** **1. Reakcja z  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$  - nitroprusydek sodu**

Czułość tej reakcji wzrasta w obecności świeżo wytrąconego jasnożółtego osadu  $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .



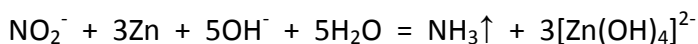
**Wykonanie:** Do zimnego roztworu siarczanu(VI) cynku dodać około 0,5  $\text{cm}^3$  roztworu  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , kilka kropli nitroprusydku sodu i następnie kilka kropli roztworu  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Wytrąca się czerwony osad  $\underline{\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NOSO}_3)]}$ .

REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE ANIONU  $\text{NO}_2^-$ 1. Reakcja z  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (rozc.)2. Reakcja z  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ - sól Mohra (tzw. reakcja obrączkowa)

**Wykonanie:** Do nasyconego, zimnego, roztworu  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  (sól Mohra to inaczej  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4$ ) dodać kilka kropli rozcieńczonego kwasu siarkowego(VI) a następnie, ostrożnie po ściance próbówki, wlewać kilka kropli roztworu zawierającego jony  $\text{NO}_2^-$ . **NIE MIESZAĆ!!!** Na granicy zetknięcia się roztworów pojawia się brunatna obrączka pochodząca od powstałego jonu  $\text{Fe}(\text{NO})^{2+}$  (stąd nazwa reakcja obrączkowa).

3. Redukcja do  $\text{NH}_3$  za pomocą cynku metalicznego, w środowisku zasadowym

**Uwaga:** roztwór zawierający jony  $\text{NO}_3^-$  należy uprzednio zalkalizować dodając kilka kropli 6M NaOH, a następnie dodać cynk metaliczny.



Wydzielający się amoniak identyfikuje się powonieniem lub barwą zwilżonego wodą papierka uniwersalnego umieszczonego u wylotu próbówki.

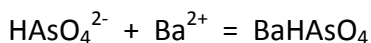
W środowisku kwaśnym cynk metaliczny redukuje jon  $\text{NO}_2^-$  do jonu  $\text{NH}_4^+$ . Jony  $\text{NH}_4^+$  przeszkadzają w wykryciu  $\text{NO}_3^-$ , należy je uprzednio usunąć.

**II GRUPA ANIONÓW:  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$** Odczynnik grupowy: mieszanina  $\text{BaCl}_2$  i  $\text{CaCl}_2$  w środowisku obojętnym**REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE ANIONU  $\text{AsO}_4^{3-}$** 

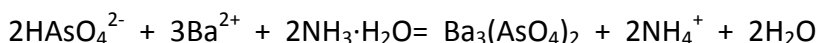
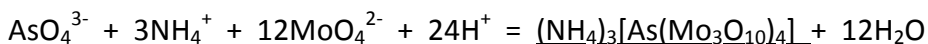
W wodzie rozpuszczalne są tylko arseniany metali litowców.

Roztwór pierwotny (badany) - źródło jonów w wykonywanych reakcjach: r-r soli  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ **1. Reakcja z  $\text{BaCl}_2$** 

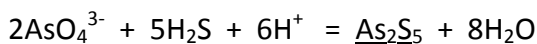
Z roztworu obojętnego:



Z roztworu amoniakalnego:

**2. Reakcja z  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , na gorąco, w obecności stęż.  $\text{HNO}_3$** 

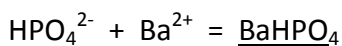
**Wykonanie:** Do próbówki szklanej wprowadzić ok. 0,5 cm<sup>3</sup> roztworu molibdenianu amonowego i dodawać ostrożnie, kroplami stężony kwas azotowy(V) aż roztworzy się, wytrącony biały osad. Do tak sporządzonego roztworu dodać 2 lub 3 krople roztworu związków arsenu(V) i następnie ogrzewać zawartość próbówki w łaźni wodnej. W temperaturze wrzenia wytrąca się żółty, krystaliczny osad tetrakis-trimolibdeniano(VI)arsenianu(V) amonu.

**3. Reakcja z AKT**Uwaga: Do wytrącenia osadu  $\text{As}_2\text{S}_5$  użyć 0,5M  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  zakwaszonego 3-5 kroplami 6M HCl**4. Reakcja z mieszaniną magnezową – r-r  $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$** **REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE ANIONU  $\text{PO}_4^{3-}$** 

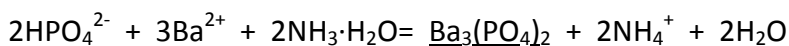
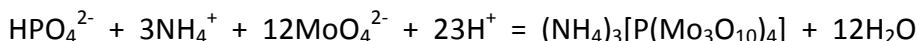
W wodzie rozpuszczalne są fosforany amonu, litowców oraz diwodorofosforany berylowców.

Roztwór pierwotny: r-r soli  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ **1. Reakcja z  $\text{BaCl}_2$** 

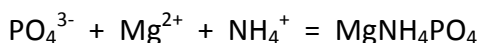
Z roztworu obojętnego:

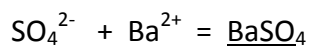
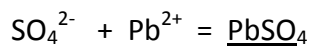
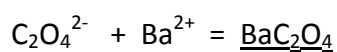


Z roztworu amoniakalnego:

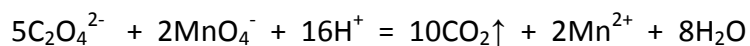
**2. Reakcja z  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , na zimno, w obecności stęż.  $\text{HNO}_3$** 

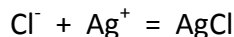
**Wykonanie:** Do próbówki szklanej wprowadzić ok. 0,5 cm<sup>3</sup> roztworu molibdenianu amonowego i dodawać ostrożnie, kroplami stężony kwas azotowy(V) aż roztworzy się, wytrącony biały osad. Do tak sporządzonego roztworu dodać 2 lub 3 krople roztworu związku fosforu(V). W nadmiarze stężonego  $\text{HNO}_3$  wytrąca się na zimno (w odróżnieniu od osadu z jonami  $\text{AsO}_4^{3-}$ ) jasnożółty drobnokrystaliczny osad.

**3. Reakcja z mieszaniną magnezową - r-r  $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$** 

REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE ANIONU  $\text{SO}_4^{2-}$ 1. Reakcja z  $\text{BaCl}_2$ 2. Reakcja z  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE ANIONU  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 1. Reakcja z  $\text{BaCl}_2$ 1. Reakcja z  $\text{KMnO}_4$ , ogrzewanie, w środowisku kwaśnym

**Uwaga:** roztwór pierwotny koniecznie zakwasić kilkoma kroplami  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , przed dodaniem  $\text{KMnO}_4$ .

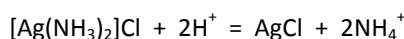


III GRUPA ANIONÓW: Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>Odczynnik grupowy: r-r AgNO<sub>3</sub>REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE ANIONU Cl<sup>-</sup>1. Reakcja z AgNO<sub>3</sub>

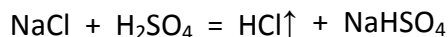
## 1.2. Roztworzenie wytrąconego osadu w roztworze amoniaku



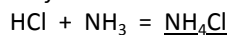
Po dodaniu **roztworu kwasu azotowego(V)** wytrąca się ponownie osad AgCl (czasami powstaje tylko zmętnienie):

2. Reakcja z H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (stęż.)

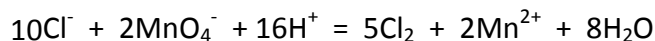
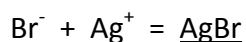
**Uwaga:** Reakcję należy wykonać w gorącej łaźni wodnej **pod wyciągiem!**



Wydzielający się HCl można zidentyfikować po drażniącym zapachu oraz w reakcji ze stężonym NH<sub>3</sub>. W tym celu należy umieścić nad wylotem próbówki bagietkę zwilżoną stężonym amoniakiem. Gazowy HCl i NH<sub>3</sub> tworzą białe dymy, świadczące o obecności jonów Cl<sup>-</sup>:

3. Reakcja z KMnO<sub>4</sub> w środowisku kwaśnym, na gorąco

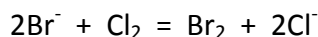
**Uwaga:** Roztwór pierwotny należy uprzednio zakwasić kilkoma kroplami H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Reakcje należy prowadzić w gorącej łaźni wodnej.

REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE ANIONU Br<sup>-</sup>1. Reakcja z AgNO<sub>3</sub>

## 1.2. Roztworzenie wytrąconego osadu w roztworze amoniaku



## 2. Reakcja z wodą chlorową, w obecności czterochlorku węgla

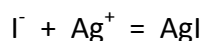


**Woda chlorowa, bromowa** – woda nasycona odpowiednio gazowym chlorem, ciekłym bromem.

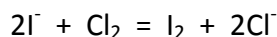
**Wykonanie:**

1. Najpierw, w celach porównawczych, należy przygotować dwie próbówki. Do jednej wprowadzić 5 kropli wody chlorowej, a do drugiej 5 kropli wody bromowej. Następnie do obu próbówek dodać po ok. 1 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika organicznego (CCl<sub>4</sub>) oraz 2 krople 2M HCl. Zawartość próbówki dobrze wymieszać przez intensywne wstrząsanie! Zanotować barwy rozdzielonych warstw: wodnej i organicznej. Próbówki z zawartością zachować jako odnośniki do właściwej części doświadczenia.

2. Następnie, do ok. 1 cm<sup>3</sup> roztworu pierwotnego wprowadzić ok. 0,5 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika organicznego CCl<sub>4</sub> i ok. 1 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Następnie dodać niewielką objętość wody chlorowej i energicznie wstrząsnąć zawartość próbówki. Porównać barwy rozdzielonych warstw (wodnej i organicznej) z barwami w roztworach odniesienia. Jaki fluorowiec wydzielił się w tej reakcji?

REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE ANIONU I<sup>-</sup>1. Reakcja z AgNO<sub>3</sub>1.2. Roztworzenie AgI w roztworze amoniaku (należy sprawdzić w rozc. i stęż. NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)

## 2. Reakcja z wodą chlorową, w obecności czterochlorku węgla



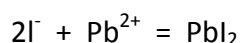
**Wykonanie:** analogicznie do reakcji jonów Br<sup>-</sup> z wodą chlorową

1. Na początku, w celach porównawczych, należy przygotować dwie próbówki. Do jednej wprowadzić 5 kropli wody chlorowej,

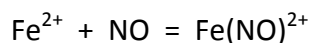
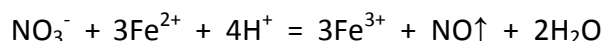
a do drugiej 5 kropli wody jodowej. Następnie do obu próbówek dodać po ok. 1 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika organicznego (CCl<sub>4</sub>) oraz 2 krople 2M HCl. Zawartość próbówki dobrze wymieszać przez intensywne wstrząsanie! Zanotować barwy rozdzielonych warstw: wodnej i organicznej. Próbówki z zawartością zachować jako odnośniki do właściwej części doświadczenia.

2. Następnie, do ok. 1 cm<sup>3</sup> roztworu pierwotnego wprowadzić ok. 0,5 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika organicznego CCl<sub>4</sub> i ok. 1 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Następnie dodać niewielką objętość wody chlorowej i energicznie wstrząsnąć zawartość próbówki. Porównać barwy rozdzielonych warstw (wodnej i organicznej) z barwami w roztworach odniesienia. Jaki fluorowiec wydzielił się w tej reakcji?

Wolny jod można również wykryć poprzez dodanie do badanego roztworu r-ru skrobi, która barwi roztwór na intensywny niebieski kolor.

3. Reakcja z Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>IV GRUPA ANIONÓW: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

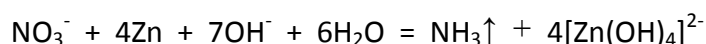
Odczynnik grupowy: brak

REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE ANIONU NO<sub>3</sub><sup>-</sup>1. Reakcja z (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> - sól Mohra (tzw. reakcja obrączkowa)

Wykonanie: Do nasyconego, zimnego, roztworu (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dodać kilka kropli roztworu zawierającego jony NO<sub>3</sub><sup>-</sup> i zamieszać. Następnie wlewać, ostrożnie po ściance próbówki, kilka kropli stężonego kwasu siarkowego(VI). Na granicy zetknięcia się roztworów, w dolnej części próbówki, pojawia się brunatna obrączka pochodząca od powstałego jonu Fe(NO)<sup>2+</sup>.

2. Redukcja do NH<sub>3</sub> za pomocą cynku metalicznego, w środowisku zasadowym

**Uwaga:** roztwór zawierający jony NO<sub>3</sub><sup>-</sup> należy uprzednio zalkalizować dodając kilka kropli 6M NaOH, a następnie dodać cynk metaliczny. Reakcję można przyspieszyć poprzez ogrzewanie próbówki z zawartością w łaźni wodnej.



Wydzielający się amoniak identyfikuje się powonieniem lub zmianą barwy zwilżonego wodą papierka uniwersalnego umieszczonego u wylotu próbówki (jaki kolor powinien być?).

Jony NH<sub>4</sub><sup>+</sup> przeszkadzają w wykryciu NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, należy je uprzednio usunąć.