

Klasyczna analiza jakościowa. 5A. Badania wstępne anionów i reakcje identyfikacji anionów

Obowiązujące aniony: NO_2^- , AsO_4^{3-} , SO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , I^- , Cl^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , CH_3COO^-

W analizie jakościowej mieszaniny jonów niemetalicznych (anionów) większość reakcji identyfikacji to reakcje utleniania-redukcji (reakcje redox). Ich przebieg zależy od wartości standardowych potencjałów redox tych reakcji. Potencjał redox zależy od charakteru utleniacza i reduktora, i od ich stężeń w roztworze. Przyjmując, że reakcja $\text{red} \leftrightarrow \text{utl} + n\text{e}^-$ jest odwracalna, możemy potencjał redox takiego układu wyrazić wzorem Nernsta:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{utl}}}{a_{\text{red}}}$$

przy czym E^0 oznacza potencjał normalny (standardowy) układu redox, R - stałą gazową, T - temperaturę bezwzględną (K), n- liczbę elektronów biorących udział w reakcji, F - stałą Faradaya, a_{utl} i a_{red} - aktywności formy utlenionej i formy zredukowanej.

Podstawiając wartości liczbowe stałych i zmieniając logarytmy naturalne na dziesiętne wzór Nernsta dla 25°C przyjmuje postać:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{\text{utl}}}{a_{\text{red}}}$$

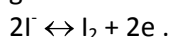
Potencjał jest wyrażony w voltach. Gdy $a_{\text{utl}}=a_{\text{red}}$, wówczas $E=E^0$ i układ osiąga **potencjał normalny**. Potencjał normalny jest wielkością stałą, charakteryzującą dany układ.

Czynniki wpływające na wartość potencjału:

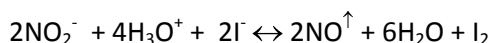
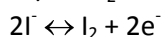
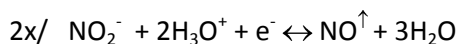
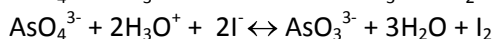
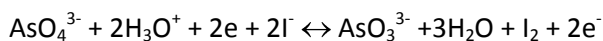
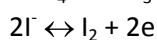
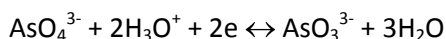
- 1) zmiana stężenia: rośnie stężenie formy zredukowanej, ułamek jest mniejszy, wtedy mniejszy jest jego logarytm, zatem potencjał też jest niższy
- 2) wpływ pH
- 3) kompleksowanie
- 4) wytrącanie osadu

Reakcje - testy właściwości redukująco-utleniających

Aniony o właściwościach utleniających, m.in. NO_2^- , AsO_4^{3-} dają pozytywną reakcję z roztworem KI w obecności rozcieńczonego H_2SO_4 oraz r-ru skrobi, w temp. pokojowej. Roztwór skrobi zabarwi się na granatowo od wydzielonego jodu (I_2) czyli zachodzi reakcja utlenienia jonów jodkowych do jodu:

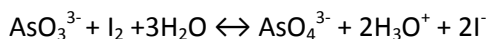
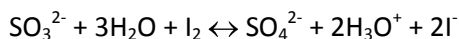
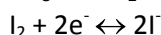
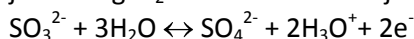


Reakcje:

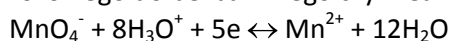


Aniony o właściwościach redukujących dzielą się na:

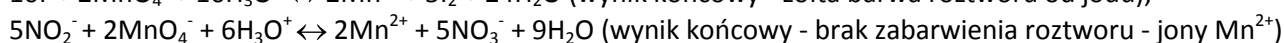
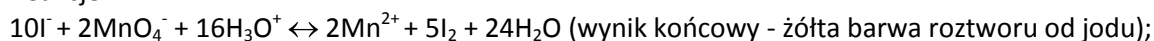
silnie redukujące, m.in. SO_3^{2-} , AsO_3^{3-} dają pozytywną reakcję z roztworem jodu (I_2 w $\text{KI} - \text{I}_3^-$) w obecności roztworu skrobi - odbarwienie z granatowego do bezbarwnego, jest to więc reakcja redukcji jodu do jonu jodkowego $\text{I}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{I}^-$. Reakcje:



Aniony średnio redukujące: m.in. I^- , NO_2^- - pozytywna reakcja z rozcieńczonym roztworem nadmanganianu potasu KMnO_4 (w obecności rozcieńzonego H_2SO_4 , bez podgrzewania) - nastąpi odbarwienie roztworu z różowego do bezbarwnego czyli reakcja redukcji jonu MnO_4^- do jonu Mn^{2+} :

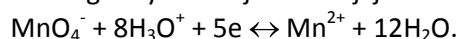


Reakcje:

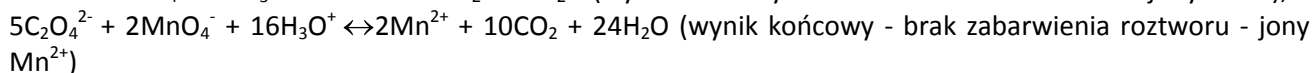


Pozytywną reakcję dadzą też, co oczywiste, wszystkie silne reduktory wcześniej nieutlenione lub nieusunięte. NO_2^- posiada właściwości amfoteryczne redox – może być zarówno utleniaczem jak i reduktorem.

Aniony słabo redukujące: Cl^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ - pozytywna reakcja z rozcieńczonym roztworem nadmanganianu potasu KMnO_4 (w obecności rozcieńzonego H_2SO_4 , z podgrzewaniem) - nastąpi odbarwienie roztworu z różowego do bezbarwnego czyli reakcja redukcji jonu MnO_4^- do jonu Mn^{2+} :



Reakcje:



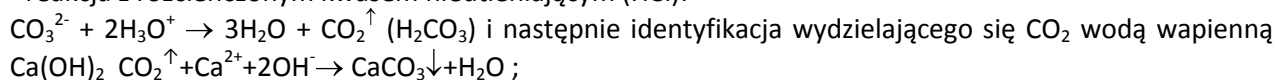
Pozytywną reakcję dadzą też, co oczywiste, wszystkie silne i średnie reduktory wcześniej nieutlenione lub nieusunięte.

Aniony obojętne ze względu na właściwości redoks: CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CH_3COO^- , NO_3^- .

Reakcje identyfikacji anionów:

a) Identyfikacja CO_3^{2-} :

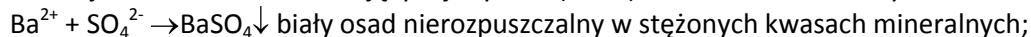
- reakcja z rozcieńczonym kwasem nieutleniającym (HCl):



b) Identyfikacja

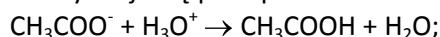
SO_4^{2-} :

- reakcja z roztworem zawierającym jony Ba^{2+} (BaCl_2) w środowisku kwaśnym:

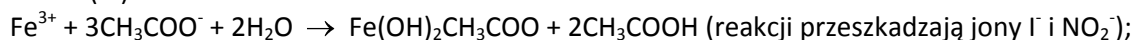


c) Identyfikacja CH_3COO^- :

- reakcja z rozcieńczonym H_2SO_4 , który wypiera z octanów wolny kwas octowy, który po ogrzaniu identyfikuje się po zapachu:

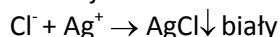


- reakcja z roztworem FeCl_3 , który w roztworach obojętnych daje czerwonobrunatne zabarwienie octanu żelaza (III):



d) Identyfikacja Cl^- :

- reakcja z roztworem AgNO_3 w środowisku 2M HNO_3



Biały osad po czasie ciemnieje na świetle w wyniku reakcji fotochemicznej – wydziela się metaliczne srebro: $2\text{AgCl} \rightarrow 2\text{Ag}^0 + \text{Cl}_2$

AgCl rozpuszcza się w rozcieńczonym roztworze NH_3 oraz w roztworze $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$;

e) Identyfikacja I^- :

- reakcja z roztworem AgNO_3 w środowisku 2M HNO_3

$\text{I}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgI} \downarrow$ żółty osad, nierozpuszczalny w rozcieńczonym i stężonym roztworze amoniaku;

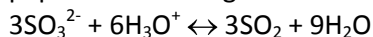
f) Identyfikacja $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$:

- reakcja z roztworem zawierającym jony Ca^{2+} (CaCl_2)

$\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$ biały osad nierozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie octowym;

g) Identyfikacja SO_3^{2-} :

- reakcja z kwasami mineralnymi, które rozkładają SO_3^{2-} do SO_2 . SO_2 można wykryć po odbarwieniu papierka zwilżonego roztworem jodu lub manganianu(VII):

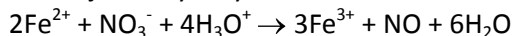


- reakcja z roztworem zawierającym jony Ba^{2+} (BaCl_2):

$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_3 \downarrow$ biały osad, który rozpuszcza się w rozcieńczonym HNO_3 , a po zagotowaniu wytrąca się nierozpuszczalny BaSO_4 ;

h) Identyfikacja NO_3^- (reakcja obrączkowa):

- reakcja z nasyconym roztworem FeSO_4 w obecności stężonego H_2SO_4 :



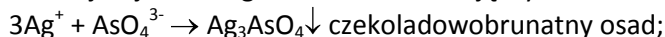
$\text{Fe}^{2+} + \text{NO} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{NO})^{2+}$ brunatne zabarwienie roztworu, reakcji przeszkadzają jony I^- . Jony usuwa się przez wytrącenie roztworem Ag_2SO_4 .

wykonanie: do zimnego nasyconego roztworu FeSO_4 dolewa się kilka kropeł badanego roztworu, następnie delikatnie po ściance probówki pod wyciągiem wlewa się stężony H_2SO_4 . W miejscu zetknięcia dwóch cieczy powstaje brunatna obrączka.

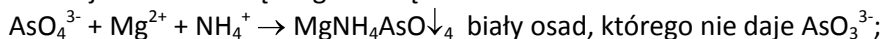
Tę reakcję (nawet z rozcieńczonym kwasem) dają również jony NO_2^- . Przed wykrywaniem NO_3^- należy je usunąć poprzez gotowanie ze stałym NH_4Cl .

i) Identyfikacja AsO_4^{3-} :

- reakcja z jonami Ag^+ w roztworze obojętnym:



- reakcja z mieszaniną magnezową:

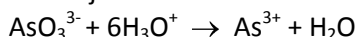


j) Identyfikacja AsO_3^{3-} :

- reakcja z jonami Ag^+ w roztworze obojętnym:



- reakcja w środowisku 6 molowego HCl z AKT (amid kwasu tiooctowego):



Reakcje identyfikacji anionów należy wykorzystać przy wykonywaniu analizy anionów.

Analiza anionów: wykonanie ćwiczenia

1. Do szklanej probówki wlać ok. 0.5 cm^3 roztworu jonów NO_2^- i wykonać test, wykrywający aniony o właściwościach utleniających.
2. Do szklanej probówki wlać ok. 0.5 cm^3 roztworu jonów AsO_3^{3-} i wykonać test, wykrywający aniony o właściwościach silnie redukujących.
3. Do szklanej probówki wlać ok. 0.5 cm^3 roztworu jonów NO_2^- i wykonać test, wykrywający aniony o właściwościach średnio redukujących.
4. Do szklanej probówki wlać ok. 0.5 cm^3 roztworu jonów Cl^- i wykonać test, wykrywający aniony o właściwościach słabo redukujących.
5. Do 4 szklanych probówek wlać po ok. 0.5 cm^3 roztworu jonów: anionów obojętnych ze względu na właściwości redox: CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ i wykonać reakcje identyfikacji dla każdego z nich.
6. Do szklanej probówki wlać ok. 0.5 cm^3 roztworu jonów NO_3^- i wykonać reakcję identyfikacji (reakcja obrączkowa).