
DŮKAZY ANIONTŮ

Důkazy aniontů

- není zde systém postupného dělení
- důkazy jsou dostatečně selektivní
- provedení reakcí:
 - neutrální roztok × kyselé prostředí ⇒ únik plynů: CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , HS^- , NO_3^- , NO_2^-
 - odstranění těžkých kovů:
 - varem s 1M Na_2CO_3 ⇒ nerozpustné uhličitany, vznikají však nežádoucí změny a ztráty:
 - oxidace SO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^-
 - adsorpce na sraženiny karbonátů: SO_4^{2-} , PO_4^{2-}
 - únik těkavých kyselin po neutralizaci HNO_3
 - pomocí iontoměničů – výměna za Na^+
 - povařením s MgO : nelze použít pro důkazy PO_4^{2-} , AsO_4^{2-} , CO_3^{2-}

Skupinové reakce aniontů

A. srážecí: Ba^{2+} , Ag^+ ; rozpustnost = f(podmínek)

■ I. srážecí reakce Ba^{2+}

- Ba soli nerozpustné v silně kyselém prostředí
2M HCl, 2M HNO_3 : SO_4^{2-}
- Ba soli nerozpustné ve slabě kyselém prostředí
2M HAc : F^- , CrO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
- Ba soli nerozpustné v neutrálním prostředí (voda)
 PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , BO_2^-

Skupinové reakce aniontů

- II. srážecí reakce Ag^+ (z neutrálního prostředí)
 - Ag soli nerozpustné ve 2M HNO_3
 Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, S^{2-}
 - Ag soli stále jen v neutrálním prostředí, rozpustné v HNO_3
 CrO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , BO_2^-
 - Ag soli nerozpustné ve 2M NH_3
 Br^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, I^- , S^{2-}

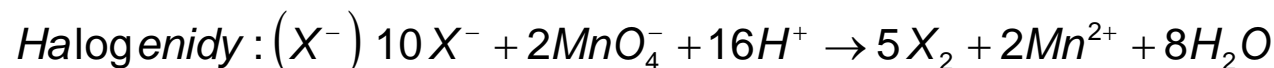
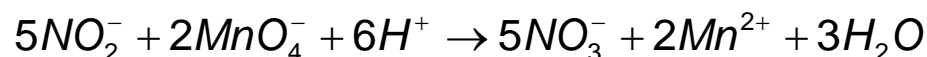
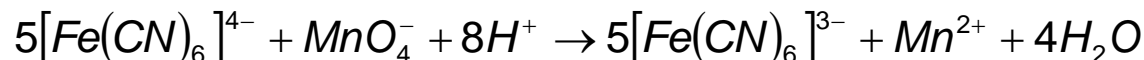
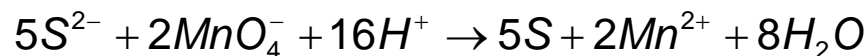
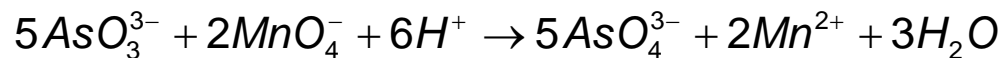
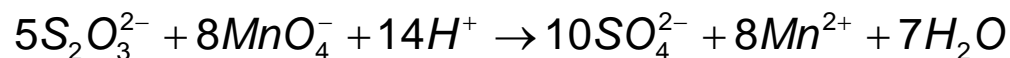
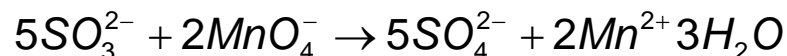
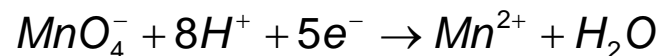
Skupinové reakce aniontů

B. oxidačně-redukční: MnO_4^- , I^- , I_2 ; barevné přechody

■ I. oxidační reakce manganistanu

- odbarvení MnO_4^- v kys. prostředí (1M H_2SO_4) působením iontů s redukčními vlastnostmi

SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , S^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , NO_2^-

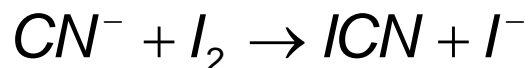
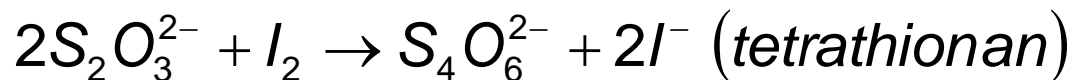


Skupinové reakce aniontů

■ II. oxidační reakce jodu

- odbarvení I_2 v neutrálním nebo slabě alkalickém ($pH < 9$) prostředí, vratná reakce ($NaHCO_3$ pevný)

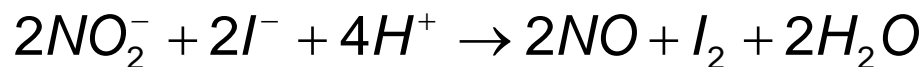
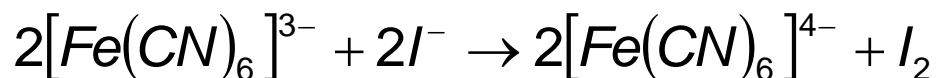
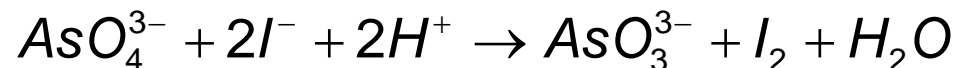
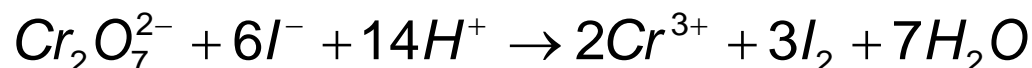
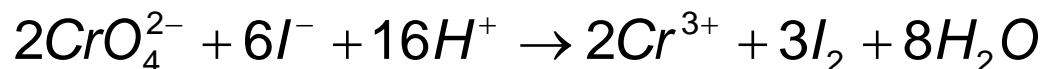
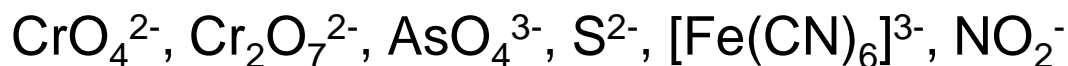
SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , S^{2-} , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, CN^- , SCN^-



Skupinové reakce aniontů

■ III. redukční reakce jodidu

- anionty s oxidačními vlastnostmi oxidují v kyselém prostředí jodid na jod → žluté, červenohnědé zbarvení roztoku, modré zbarvení škrobového roztoku

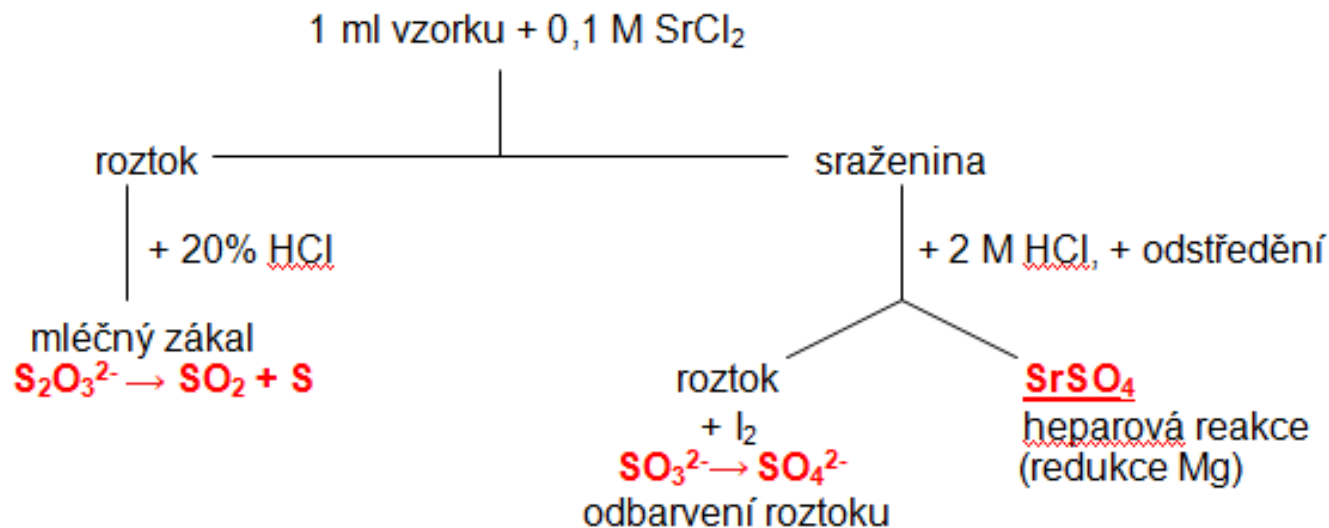


Selektivní reakce aniontů

■ I. skupina málo rozpustných Ba solí

BaSO₄ nerozpust. X BaS₂O₃ (rozklad → SO₂, S – zákal)

dělení: SrCl₂



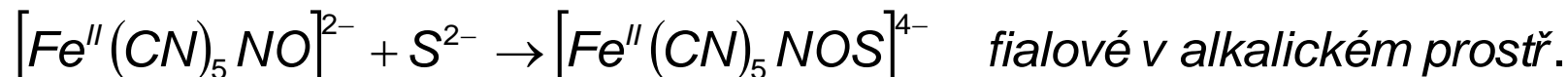
BaSO₄, SrSO₄ – důkaz SO_4^{2-} heparovou reakcí

Skupina málo rozpustných Ba solí

■ SO_4^{2-}

- sraženina za žáru s Mg → redukce
- S^{2-} - důkaz: **PbAc** (octan olovnatý)

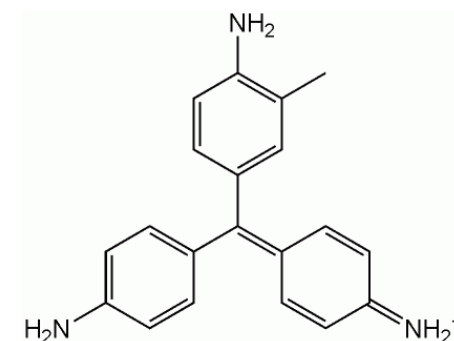
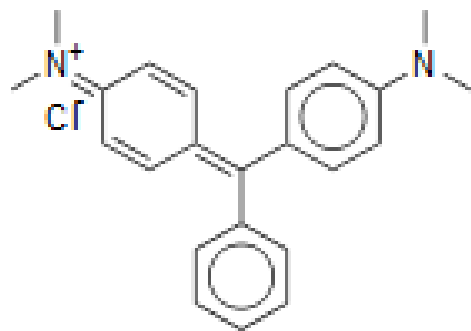
$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$ (nitroprussid sodný)



Skupina málo rozpustných Ba solí

■ SO_3^{2-}

- 1) s malachitovou zelení a fuchsinem (čínidlo dle Votočka)



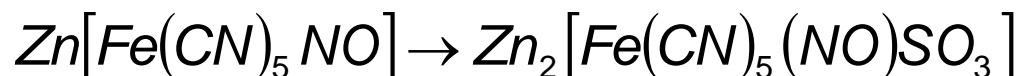
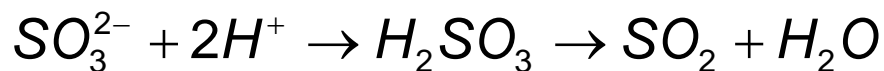
odbarvení roztoku (pH 7-12) za vzniku sulfonanů

□ ruší: S^{2-} a nadbytek (OH^-) pH > 12

S^{2-} se odstraní pomocí CdCO_3 , ZnCO_3

Skupina málo rozpustných Ba solí

- 2) s nitroprussidem zinečnatým – důkaz v plynné fázi



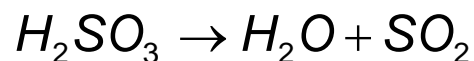
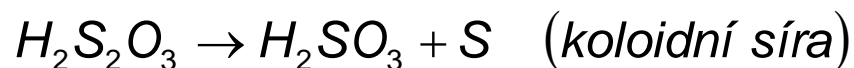
sulfitonitroprussid zinečnatý
(červený, málo rozpustný)

- ruší: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{SO}_2 + \text{S}^{2-}$
- maskování: HgCl_2
- provedení: na filtračním papíře napojeném činidlem – nad kelímkem v parách. Nezreagovaný nitroprussid se odbarví v parách amoniaku → barva jen u produktu

Skupina málo rozpustných Ba solí

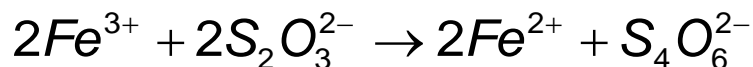
■ $S_2O_3^{2-}$

- 1) v kyselém prostředí rozklad:



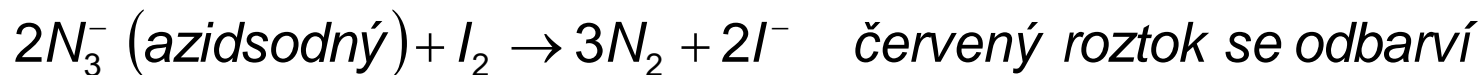
- 2) s chloridem zinečnatým

$Fe^{3+} + S_2O_3^{2-} \rightarrow [Fe(S_2O_3)]^+$ roztok fialového komplexu
přechodné zbarvení neboť redukce $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$



□ ruší: SCN^- , SO_3^{2-}

- 3) jodozidová reakce – katalýza; v přítomnosti S^{2-} (obsažena v $S_2O_3^{2-}$) rychle probíhá:



□ ruší: SCN^- , S^{2-} (oddělení jako CdS, ZnS)

Skupina málo rozpustných Ba solí

■ F⁻

- se Zr^{IV}-chelátem s xylenovou oranží
 - stabilnější komplex Zr s ligandy F⁻ → chelát se rozkládá → červeno fialový chelát → žluté uvolněné činidlo
 - obecně: využití F⁻ jako silně komplex. ligandu

Skupina málo rozpustných Ba solí

■ SiO_3^{2-}

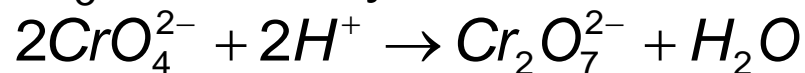
- s molybdenanem amonným → molybdáto-křemičitá kyselina $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$
 - vznik v kyselém prostředí – žlutý roztok
 - vzorek však nejdříve zalkalizovat, aby byl dostatek monomerní kys. $\text{Si}(\text{OH})_4$
 - redukcí SnCl_2 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ → molybdenová modř – lze ji zoxidovat HNO_3 na žlutou $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$
 - ruší: AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} → molybdátofosforečná molybdátoarseničná

Skupina málo rozpustných Ag solí

Rozpustných v 2 M HNO₃

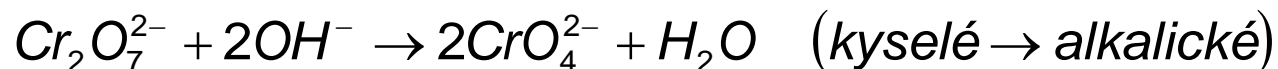
■ zbarvení solí: charakteristické

- Ag₂CrO₄ – červenohnědý
- Ag₃AsO₄ – čokoládově hnědý
- Ag₃PO₄, AgAsO₂ – žluté
- AgBO₂ – bílý
- Ag₂CO₃ – nažloutlý



neutrální, alkal., žlutý roz.

kyselý, oranž. roz.



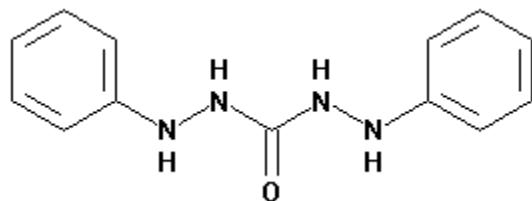
interference (rušení): AsO₄³⁻ x PO₄³⁻ molybdenanem NH₄⁺

AsO₂⁻ (HNO₃ konc.) → AsO₄³⁻ rovněž

Skupina rozpustných Ag solí v 2 M HNO₃

■ CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻

- 1) peroxidem vodíku (viz Cr³⁺), kyselé prostředí
- 2) s benzidinem → semichinon benzidinové modři
 - ruší: VO₂⁺, MoO₄²⁻ a oxidační činidlo vůbec, kys. prostředí
- 3) s difenylkarbazidem → červenofialový chelát s Cr^{III}, kyselé prostředí; extrakce do amylalkoholu



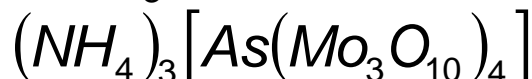
- ruší: Hg²⁺, Fe³⁺, MoO₄²⁻, VO₄³⁻
- 4) s kyselinou chromotropovou → fial.červený roztok v kyselém prostředí

Skupina rozpustných Ag solí v 2 M HNO₃

■ PO₄³⁻

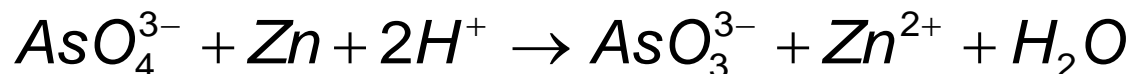
- 1) s molybdenanem amonným → žlutá sraženina

- x SiO₃²⁻ (žlutý roztok)



tetrakis-trimolybdátosfosforečnan amonný

- srážení za horka, kys. prostředí
- ruší: AsO₄³⁻
- odstranění AsO₄³⁻ redukcí Zn prachem na AsO₃³⁻ a vysrážení H₂S na As₂S₃



Skupina rozpustných Ag solí v 2 M HNO₃

■ As^{III}O₂⁻ (As^{III}O₃³⁻)

- 1) redukcí SnCl₂ – společná reakce s AsO₄³⁻
$$2\text{AsO}_2^- + 3\text{SnCl}_4^{2-} + 8\text{HCl} \rightarrow 2\text{As}^0 + 3\text{SnCl}_6^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^-$$

(Bettendorfova zkouška)
- 2) se sulfanem → As₂S₃ žlutý, As^V nereaguje!

■ As^VO₄³⁻

- 1) redukcí SnCl₂ – jako As^{III} → hnědočerný elementární As
$$2\text{AsO}_4^{3-} + 5\text{SnCl}_4^{2-} + 16\text{HCl} \rightarrow 2\text{As}^0 + 5\text{SnCl}_6^{2-} + 8\text{H}_2\text{O} + 6\text{Cl}^-$$
- 2) s molybdenanem amonným → žlutá sraženina
$$(\text{NH}_4)_3[\text{As}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$$
 v kys. prostředí HNO₃
 - ruší: PO₄³⁻

Skupina rozpustných Ag solí v 2 M HNO₃

Rozlišení $\text{As}^{\text{III}}\text{O}_2^-$ x $\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$ AgNO_3

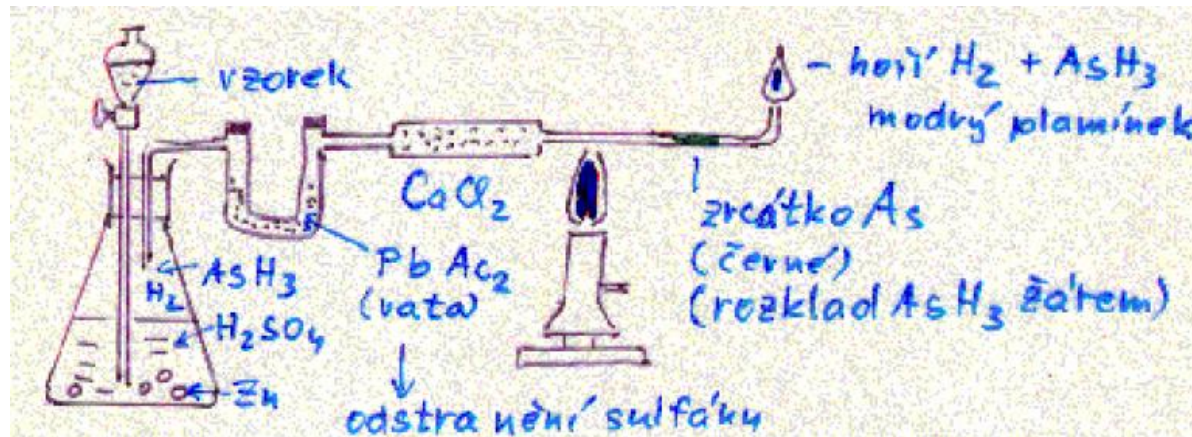
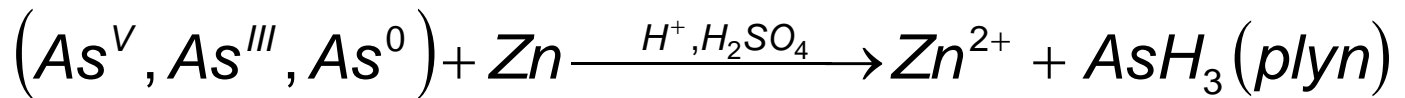
$\text{As}^{\text{III}}\text{O}_2^-$: žlutá sraženina Ag_3AsO_3 rozpuštěné v HNO₃ a NH₃

$\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$: čokoládově hnědá sraženina Ag_3AsO_4 rozpuštěné v
HNO₃ a NH₃

As – toxicita, jedy, kriminalistika

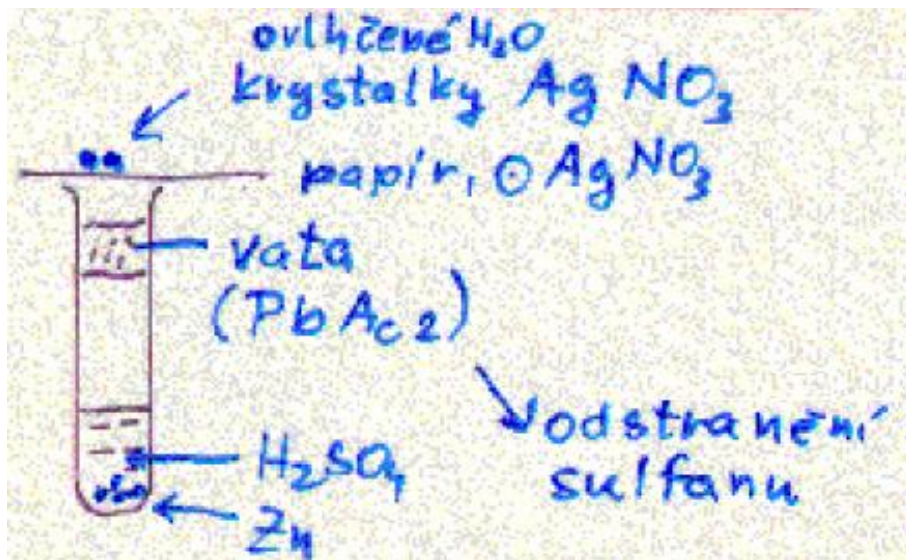
Společné reakce sloučenin arsenu – redukce na arsenovodík (arsin, arsan) AsH_3

- 1) Marshova – Liebigova zkouška – oficiální důkaz



As – toxicita, jedy, kriminalistika

- 2) Gutzeitova zkouška – AsH_3
 - AsH_3 barví papírek s AgNO_3 žlutě (arsenid Ag_3As) a posléze černá rozkladem



Skupina rozpustných Ag solí v 2 M HNO₃

■ B(OH)₄⁻

boritanový anion: $B(OH)_3 + H_2O \leftrightarrow HB(OH)_4$

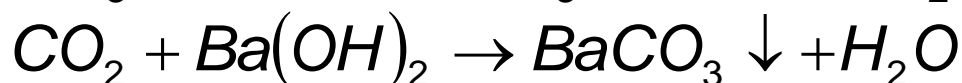
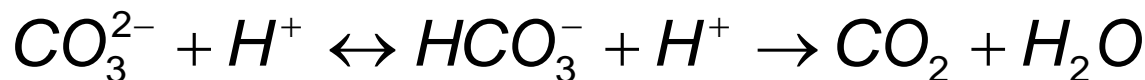
jednosytná kyselina pK = 10

- 1) plamenová zkouška – zelený plamen ($\lambda = 548,1$ a $519,3$ nm)
 - ruší: Cu²⁺
- 2) plamenová zk. těkavých esterů – zelený plamen
 $B(OH)_3 + 3C_2H_5OH \leftrightarrow B(OC_2H_5)_3 + 3H_2O$
- 3) s kurkuminem (kurkumový papírek)
 - červený rozpustný komplex 1:1 ve slabě kys. prostředí (červenohnědé zbarvení papírku, slepý pokus – žlutá), kapka alkal. hydroxidu → temně zelená

Skupina rozpustných Ag solí v 2 M HNO₃

■ CO₃²⁻

- 1) s minerálními kyselinami



- ruší: SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, HS⁻, CN⁻ → plyny
- odstranění: rozklad kys. chromsírovou (K₂CrO₄ v H₂SO₄)
→ oxidace rušících aniontů na netěkavé soli
(také KMnO₄)

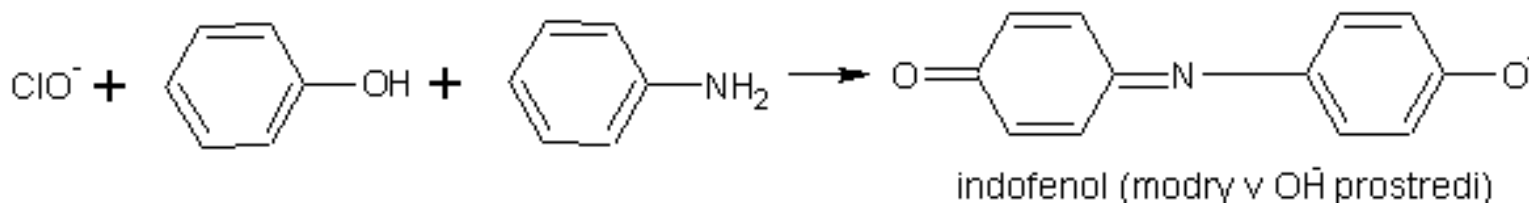
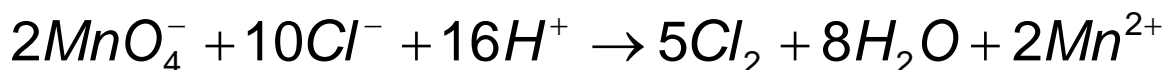
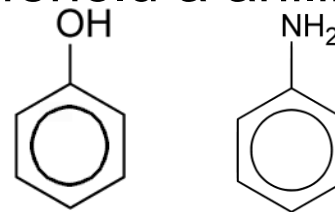
Skupina nerozpustných Ag solí v 2 M HNO₃

- v prostředí 2 M HNO₃ se srážejí:
 - AgCl, AgSCN – bílá sraženina
 - AgBr – nažloutlá sraženina
 - AgI – žlutá sraženina
 - Ag₂S – černá sraženina
- Cl⁻, Br⁻, SCN⁻ - stálé v H⁺, OH⁻ prostředí
- I⁻ v H⁺oxidace → I₂ (žlutá)
- HS⁻, S²⁻ - hydrolýza → H₂S, polysulfidy
- E₀ – standardní potenciály redox. reakcí
 $Cl_2 / 2Cl^- \approx +1,36 V$, $Br_2 / 2Br^- \approx +1,07 V$, $I_2 / 2I^- \approx +0,58 V$

Skupina nerozpustných Ag solí v 2 M HNO₃

■ Cl⁻

- 1) $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$ $AgCl \downarrow + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+$
- 2) s Denigesovým činidlem (směs fenolu a anilinu)
 - v konc. H₂SO₄ se Cl⁻
 - oxiduje KMnO₄ na Cl₂



- + kapka 1 M NaOH, kapka Denigesova činidla

Skupina nerozpustných Ag solí v 2 M HNO_3

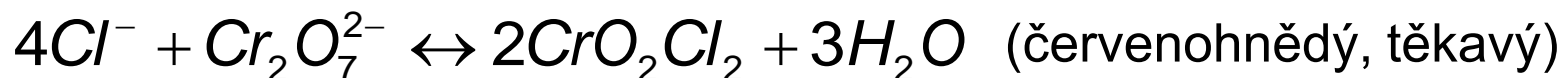


- ❑ také provedení s pipetkou: nad kelímkem pipetka s kapkou NaOH – absorpce $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClO}^-$
- ❑ vyfouknout na kap. desku s Denigesovým činidlem
- ❑ barví suchou část papíru hnědě, fialově
- ❑ nepřecházejí na BrO^- , IO^- !

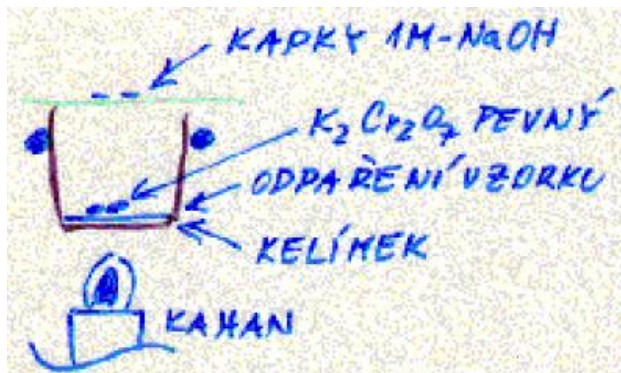
Skupina nerozpustných Ag solí v 2 M HNO₃

■ 3) tvorba chromylchloridu

- v bezvodém prostředí (konc. H₂SO₄)

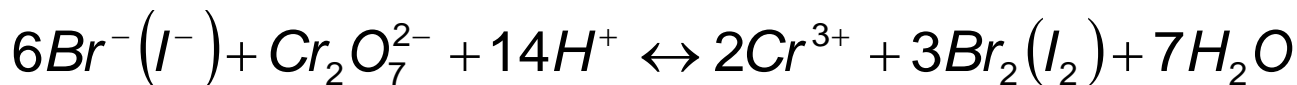


- na papíře reakce s OH⁻



papír se zbarví žlutě

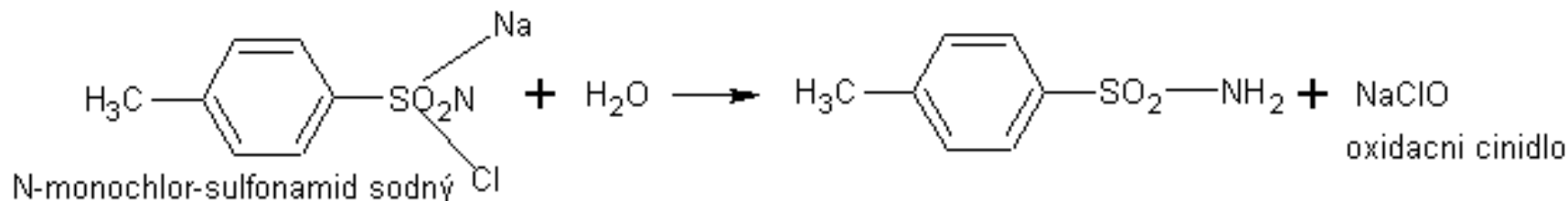
- ruší: NO₂⁻, NO₃⁻ → NOCl



Skupina nerozpustných Ag solí v 2 M HNO₃

■ Br⁻

■ 1) oxidací na Br₂ chloraminem T



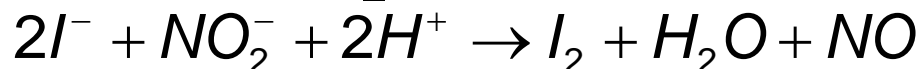
- Br₂ – žluté, hnědé zbarvení roztoků – extrakce do chloroformu CHCl₃
- ruší: SCN⁻, I⁻ (nadbytek)
- v přítomnosti I⁻ nejdříve oxidace na I₂ (hnědé zbarvení vodné fáze – fialové v CCl₃H), pak I₂ → IO₃⁻ (bezbarv.) a nakonec Br₂
SCN⁻ → (CN)₂ – dikyan - jedovatý

Skupina nerozpustných Ag solí

v 2 M HNO₃

■ I⁻

- 1) oxidací na I₂ dusitanem sodným



- důkaz I₂:
 - a) extrakce do CCl₄ nebo CHCl₃ – fial. roztok
 - b) škrobovým roztokem – modrá
 - c) jodido-škrob. papírek - modrá
- ruší: S₂O₃²⁻

■ SCN⁻

- 1) s chloridem železitým – v kyselém prostředí
- ruší: F⁻, H₂PO₄⁻ (nadbytek) [FeNCS]²⁺ [Fe(NCS)₂]⁺ čerev.komp.

■ HS⁻, S²⁻

- 1) s Pb²⁺ → PbS
- 2) s nitroprussidem → [Fe^{II}(CN)₅NOS]⁴⁻ fialový komplex

Skupina aniontů NO_3^- , NO_2^- , ClO_4^-

■ NO_3^- , ClO_4^-

- v roztocích stálé oxidační vlastnosti, pouze soli v pevném stavu nebo koncentrované kyseliny
- netvoří: komplexy, sraženiny
 - NO_3^- analogie Na^+ - rozpustné soli
 - ClO_4^- velký objem, malý náboj, tvorba iontových asociátů s bazickými barvivy

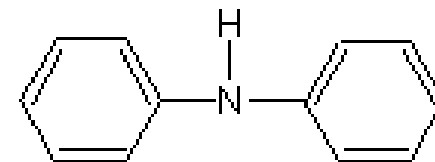
■ NO_2^-

- oxidační vlastnosti ($2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$)
- vzdušným O_2 se oxiduje na NO_3^-

Skupina aniontů NO_3^- , NO_2^- , ClO_4^-

■ NO_3^-

■ 1) s difenylaminem

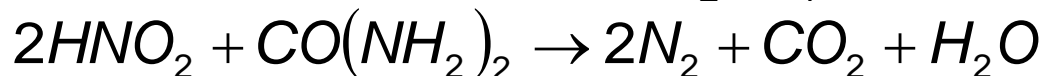


- modrý oxidační produkt (v konc. H_2SO_4)
- ruší: NO_2^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^- (oxidační činidla), Fe^{3+} , I^- , IO_3^- (vyluč. I_2)

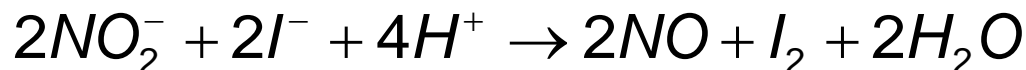
■ 2) tvorba azobarviva po redukci Zn na NO_2^-

- v prostředí HAc se NO_3^- redukují prášk. Zn na NO_2^-
- důkaz diazotační a kopulační reakcí za vzniku azobarviva
- ruší: $\text{NO}_2^- \rightarrow$ odstraní se:

a) močovinou v prostředí 1 M H_2SO_4

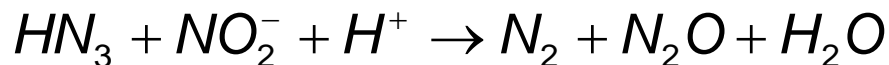


b) jodidem draselným v prostředí kys. octové (80%ní)

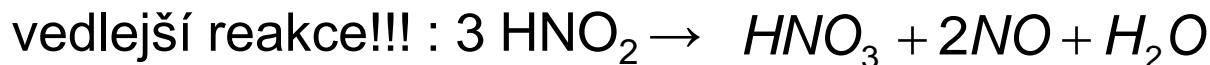
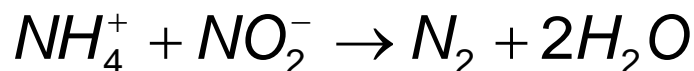


Skupina aniontů NO_3^- , NO_2^- , ClO_4^-

c) azidem sodným (slabě kys. prostředí)

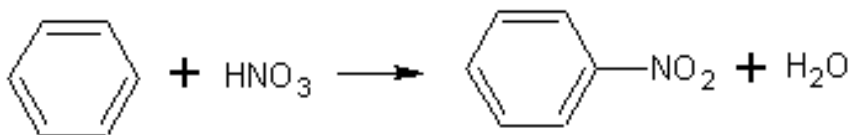


d) amonnými solemi (kys. prostředí)



■ **3) nitračními reakcemi** – v kyselém prostředí (v konc. H_2SO_4)

□ žluté až oranžové slouč. charakter. zápachu (nutné slepé zk.)



□ NO_2^- NERUŠÍ – barví pouze H_2SO_4 oranžově

□ ruší: I^- → odstranit srážením PbAc_2

□ nitrace dalších sloučenin: kyselina fenolsulfonová, fenol

2,4-disulfonová, α -naftolsulfonová, α -naftylamin (červenofialový)

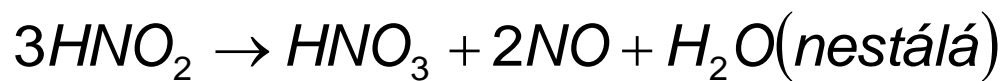
pyrokatechin (zelený), m-fenylendiamin (žl., červený), kys. chromotropová

Skupina aniontů NO_3^- , NO_2^- , ClO_4^-

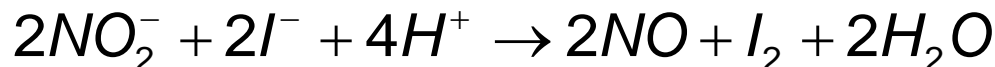
- 4) redukční reakce – zinkem nebo Devardovou slitinou (Cu – Zn - Al) v alkalickém prostředí $\rightarrow \text{NH}_3$
 - ruší: NO_2^- , CN^-
 - přímý důkaz: nitrační reakce po odstranění halogenidů síranem stříbrným
 - postup při redoxních reakcích:
 - a) pozitivní reakce s difenylaminem (důkaz oxididačních vlast.)
 - b) redukcí Zn v OH^- prostředí vzniká NH_3 (důkaz dusíku)
 - c) pomocí KI prověřit případnou přítomnost NO_2^- a při pozitivní reakci je odstranit
 - d) redukcí Zn v HAc převést NO_3^- na HNO_2 a NO_2^- dokázat tvorbou azobarviva

Skupina aniontů NO_3^- , NO_2^- , ClO_4^-

■ NO_2^-



- 1) s KI – oxidace I^- na jód



- je to důkaz NO_2^- vedle NO_3^-
- probíhá okamžitě na rozdíl od $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ nebo ClO_3^-

- 2) s difenylaminem  oxidace na d. modř

- ruší: NO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ aj.

- 3) s KMnO_4 – redukce na Mn^{2+}

