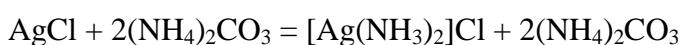
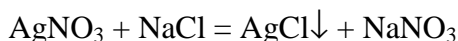


Reacții de identificare a anionilor din grupele a II-a și a III-a

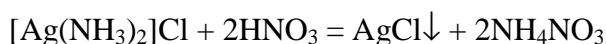
1. Reacții de identificare a ionului Cl

Ionul Cl⁻ este radicalul acidului clorhidric, care reprezintă soluția apoasă de clorură de hidrogen. Acidul clorhidric este unul dintre cei mai tari acizi. Soluțiile concentrate de HCl fumează. Sărurile acidului clorhidric, clorurile, sunt solubile în apă cu excepția AgCl, Hg₂Cl₂, PbCl₂, precum și sărurile bazice de bismut(III), stibiu(III), stibiu(V), staniu(II) și staniu(IV).

a) Nitratul de argint formează cu ionii Cl⁻ un precipitat alb, AgCl, insolubil în acizi, dar solubil în soluții de NH₄OH, (NH₄)₂CO₃, Na₂S₂O₃ și KCN:



Pentru identificarea ionului Cl⁻ în prezența ionilor Br⁻ și I⁻ se procedează în modul următor: *la câteva picături de soluție de analizat se adaugă 3-4 picături de soluție de nitrat de argint. Precipitatul obținut se separă și se spală de câteva ori cu volume mici (2-3 ml) de apă distilată, apoi se adaugă 5-6 picături de soluție de (NH₄)₂CO₃ (10 %) și amestecul obținut se agită bine cu bagheta de sticlă. După separarea precipitatului la centrifugat se adaugă 2 picături de fenolftaleină și acid azotic (2 mol/l) până la dispariția culorii roz. În prezența ionilor de Cl⁻ se observă tulburarea soluției datorită formării clorurii de argint:*



Clorura de argint se înnegrește la acțiunea luminii din cauza formării argintului metallic:

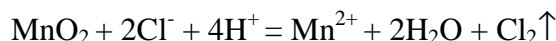


Precipitatele ionului Ag⁺ cu anionii SCN⁻, Br⁻, I⁻, IO₃⁻ și S²⁻ se deosebesc de clorura de argint după solubilitatea lor în diferite soluții. Astfel AgIO₃ spre deosebire de AgCl se dizolvă în HNO₃ și H₂SO₄ (1:4). AgSCN, AgBr și AgI nu se dizolvă în soluție de carbonat de amoniu.

Identificarea ionului Cl⁻ în prezența cantităților mai mari de Br⁻, I⁻ și SCN⁻ poate fi efectuată tratând în prealabil soluția analizată cu peroxid de hidrogen în mediu de acid acetic. Bromul și iodul, care se elimină la oxidarea ionilor respectivi, se extrage cu benzen sau cu alt solvent organic, iar ionul SCN⁻ se oxidează până la SO₄²⁻ sau (SCN)₂, care nu împiedică identificarea ionului Cl⁻.

Efectuarea reacției: la câteva picături de soluție de analiza se adaugă 2-3 picături de H₂O₂ de 4% în CH₃COOH 2 mol/l și o picătură de HNO₃ (2 mol/l). Soluția obținută se încălzește câteva minute la baie de apă, apoi se adaugă 4-5 picături de benzen și se agită. După separarea fazei organice la soluția apoasă se adaugă o picătură de AgNO₃. În prezența ionului Cl⁻ se observă o turbureală sau se formează precipitat alb.

b) Oxidanții puternici (KMnO₄, MnO₂, PbO₂, NaBiO₃ ș.a.) oxidează ionii Cl⁻ în mediu de acid sulfuric până la Cl₂:

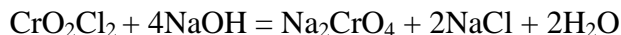


Clorul liber poate fi recunoscut după înălbăstrirea hârtiei de filtru îmbibată cu amestec de amidon și iodură de potasiu.

c) La încălzirea unui amestec de clorură de sodiu solidă cu dicromat de potasiu solid și H_2SO_4 concentrat se formează clorură de cromil de culoare roșie-brună:



În alcalii clorura de cromil se descompune formând cromati, care colorează soluțiile în galben:

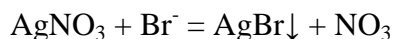


Efectuarea reacției: într-o eprubetă se introduce puțin amestec omogenizat de clorură de sodiu și dicromat de potasiu bine pulverizat, apoi se picură cu atenție câteva picături de acid sulfuric concentrat. Amestecul se încălzește cu atenție. Se observă vapori de culoare brună-roșiatică. La introducerea cu precauție a baghetei de sticlă imersate în soluție de hidroxid de sodiu (2 moli/l) se observă formarea cromatului de sodiu de culoare galbenă.

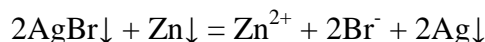
2. Reacții de identificare a ionului Br^-

Ionul Br^- este anionul acidului bromhidric, care se consideră un acid tare. Dintre sărurile acidului bromhidric AgBr , Hg_2Br_2 și PbBr_2 sunt puțin solubile. Bromurile au foarte multe proprietăți asemănătoare cu proprietățile clorurilor, deosebindu-se doar printr-o stabilitate mai joasă la acțiunea reagenților oxidanți. Oxidanții puternici oxidează ionul Br^- până la Br_2 .

a) Nitratul de argint formează cu ionii Br^- un precipitat de culoare galbenă-pală AgBr parțial solubilă în NH_4OH și practic insolubilă în acid azotic și în soluție de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:



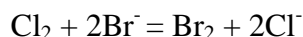
Bromura de argint se descompune sub acțiunea zincului metalic pulbere în mediu de acid sulfuric (1 mol/l):



Argintul metalic, care se obține, cade în formă de precipitat de culoare neagră, iar ionii Br^- trec în soluție, unde pot fi identificați.

Reacția este jenată de ionii I^- .

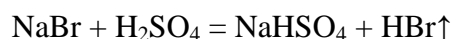
b) Apa de clor oxidează ionul Br^- până la Br_2 :



Efectuarea reacției: câteva picături de soluție de analizat se acidulează cu 2-3 picături de acid sulfuric (1 mol/l) și se adaugă 1-2 picături de apă de clor. În prezența ionului Br^- soluția se colorează în roșu-brun. Dacă la soluție se adaugă 5-6 picături de benzen sau de alt solvent organic imiscibil cu apa și se agită, bromul se extrage în solventul organic, care obține o culoare roșie-brună. În prezența excesului de apă de clor stratul de solvent organic se colorează în galben din cauza formării clorurii de brom BrCl .

Reacția este împiedicată de prezența reducătorilor.

c) La tratarea bromurilor solide cu acid sulfuric concentrat se degajă bromură de hidrogen:



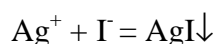
Bromura de hidrogen parțial se oxidează până la brom liber, care colorează gazul eliminat în culoare brună:



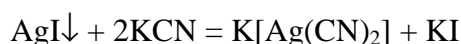
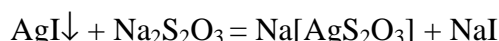
3. Reacții de identificare a ionului I

Ionul I este anionul acidului iodhidric, un acid puternic care reprezintă soluția apoasă a iodurii de hidrogen. Sărurile acidului iodhidric, iodurile, sunt solubile în apă cu excepția celor de argint, mercur, plumb și cupru(I). HI și sărurile lui se oxidează până la I₂ mai ușor decât acidul bromhidric și bromurile, deoarece potențialul standard al cuplului I₂/2I⁻ (+0,54 V) este mai mic decât cel al cuplului Br₂/2Br⁻ (+1,09 V).

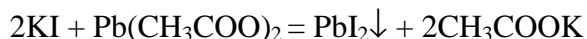
a) Nitratul de argint sedimentează ionii I în formă de AgI, precipitat de culoare galbenă, insolubil în acid azotic și în soluție de NH₄OH:



Iodura de argint se dizolvă în soluție de tiosulfat de sodiu sau de cianură de potasiu cu formarea compușilor complecși respectivi:



b) Câteva picături de soluție de iodură de potasiu se tratează cu un volum egal de soluție de acetat de plumb. Se obține precipitat galben de iodură de plumb:



La precipitatul obținut se adaugă puțin acid acetic (2 mol/l), câțiva ml de apă distilată și amestecul se încălzește la baia de apă. Precipitatul se dizolvă. La răcirea soluției se observă formarea unui precipitat cristalin, auriu-strălucitor, dispersat în tot volumul soluției (foițe de culoare galbenă-aurie).

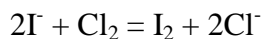
c) Nitriții oxidează ionii de I în mediu acid, chiar și în mediu de acid acetic, până la I₂:



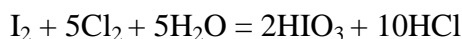
Iodul poate fi recunoscut după înalbastrirea hârtiei de filtru tratate în prealabil cu amidon și iodură de potasiu.

d) Ionul I poate fi identificat și cu alți reactivi-oxidanți. Mai des se folosesc apa de clor sau soluția de hipoclorură de sodiu, deoarece concomitent poate fi identificat și ionul Br⁻

Efectuarea reacției: câteva picături de soluție de analizat într-o eprubetă se acidulează cu 2-3 picături de H₂SO₄ (1 mol/l), se adaugă 5-6 picături de benzen sau cloroform și apoi cu picătura apă de clor sau soluție de hipoclorură de sodiu amestecând de fiecare dată conținutul eprubetei. În prezența ionilor I mai întâi stratul de solvent organic se colorează în violet (se oxidează ionul I, care sunt un reducător mai puternic decât ionul Br⁻):



La adăugarea în continuare a oxidantului culoarea solventului organic dispare în urma oxidării iodului până la HIO₃:

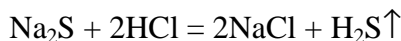


În prezența ionului Br⁻ după dispariția culorii violet stratul de solvent organic se colorează în oranj datorită apariției Br₂, care mai apoi se schimbă în galben din cauza formării BrCl. Reacția este împiedicată de prezența ionilor S²⁻, S₂O₃²⁻, SO₃²⁻, care, fiind reducători mai puternici, se oxidează în primul rând, iar mai apoi I și Br⁻. Identificarea ionilor I și Br⁻ poate fi realizată în precipitatul, obținut la separarea anionilor grupei a II-a analitice cu nitrat de argint în mediu de acid azotic.

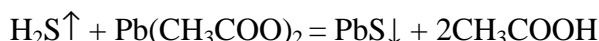
4. Reacții de identificare a ionului S^{2-}

Ionul S^{2-} este anionul acidului sulfhidric H_2S , care reprezintă o soluție apoasă de hidrogen sulfurat. Astfel, soluțiile sulfurilor, formate de baze tari, au mediul bazic. Sulfurile formate de baze slabe (Al_2S_3 , Cr_2S_3 , TiS_2) în soluții apoase hidrolizează completamente. Acidul sulfhidric și sărurile lui sunt reducători puternici.

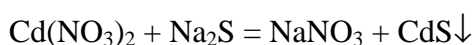
a) Acizii minerali diluați descompun sulfurile cu eliminarea gazului H_2S :



Sulfura de hidrogen poate fi recunoscută după înnegrirea hârtiei de filtru îmbibată cu soluție de $Pb(CH_3COO)_2$.



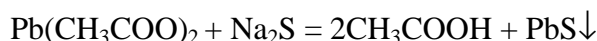
b) Sărurile solubile de cadmiu formează cu ionii S^{2-} un precipitat galben de sulfură de cadmiu:



Daca sedimentul CdS separat se prelucrează cu câteva picături de soluție de $CuSO_4$, se observă înnegrirea lui în rezultatul formării sulfurii de cupru CuS .

Formarea sulfurii de cadmiu este folosită la separarea ionului S^{2-} de alți ioni, ce conțin sulf. Deoarece în cazul folosirii sărurilor solubile de cadmiu ar fi posibilă și sedimentarea sulfidului de cadmiu, pentru evitarea acestui proces se folosește carbonatul de cadmiu $CdCO_3$, care este o sare puțin solubilă ($PS = 1 \cdot 10^{-12}$). Concentrația ionilor Cd^{2+} în soluție este insuficientă pentru ca produsul ionic $[Cd^{2+}][SO_3^{2-}]$ să atingă produsul solubilității $CdSO_3$ ($PS = 3,5 \cdot 10^{-8}$), dar destul de mare pentru ca produsul ionic $[Cd^{2+}][S^{2-}]$ să depășească produsul solubilității sulfurii de cadmiu ($PS(CdS) = 1,6 \cdot 10^{-28}$).

c) Acetatul de plumb sedimentează ionii S^{2-} în formă de PbS – sediment de culoare neagră:

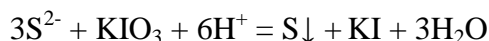


d) Nitroprusiatul de sodiu interacționează cu S^{2-} în soluții alcaline formând un compus complex colorat în roșu-violet:



Colorarea soluției dispare la acidularea ei. Reacția este jenată de ionul SO_3^{2-} .

e) Ionul S^{2-} , fiind un reducător puternic, se oxidează ușor până la sulf liber ($E^{\circ}S/S^{2-} = -0,48$ V). La fel ca și ionii SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ ionii S^{2-} decolorează soluția de iod. Este caracteristică interacțiunea cu iodații de potasiu sau sodiu, care chiar și în mediu neutru sau slab bazic oxidează ionul S^{2-} până la S:



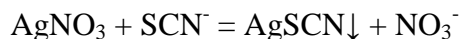
5. Reacții de identificare a ionului SCN^-

Ionul SCN^- reprezintă radicalul acidului $HSCN$, acid tare ($pK_a = 0,4$), care este un lichid incolor cu miros înțepător. Acidul tiocianhidric și sărurile lui, există în două forme:

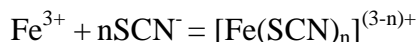


Tiocianurile sau rodanurile sunt solubile în apă, cu excepția sărurilor de argint, cupru(I), mercur(I) și cupru(II).

a) Nitratul de argint precipită ionul SCN^- în formă de precipitat de culoare albă, care este insolubil în acid acetic și în soluție de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ și puțin solubil în NH_4OH :

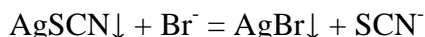


b) Ionul Fe^{3+} formează cu ionul SCN^- un șir de compuși, care colorează soluția în roșu (dacă concentrația ionului SCN^- este mică soluția se colorează în roz) :

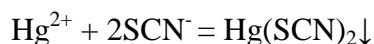


Reacția se realizează în mediu acid pentru prevenirea hidrolizei compusului, în rezultatul căreia culoarea roșie se schimbă în brună.

Reacția este jenată de speciile, care formează cu ionul Fe^{3+} compuși complecși mai stabili decât cei cu ionul SCN^- (acizii oxalic, tartric, citric, acetic, ionii PO_4^{3-} , F^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) și de reducătorii, care reduc Fe^{3+} la Fe^{2+} . Pentru identificarea ionului SCN^- în așa sisteme mai întâi se precipită ionul $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ cu ZnSO_4 sau $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$, apoi centrifugatul obținut se acidulează cu HNO_3 (2 mol/l) și se tratează cu soluție de AgNO_3 . Ionii SCN^- se precipită, fiind astfel separați de majoritatea ionilor jenanți. Precipitatul format se separă de soluție, se spală cu apă distilată, apoi se tratează cu soluție de KBr și amestecul se agită. În așa condiții AgSCN se transformă în AgBr , iar ionul SCN^- trece în soluție:



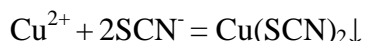
c) Ionul Hg^{2+} precipită ionul SCN^- în formă de precipitat alb $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, care în exces de SCN^- se dizolvă cu formarea compusului complex:



d) Ionul Co^{2+} formează cu ionul SCN^- un compus complex, solubil în alcool amilic și care colorează soluția în albastru.

Efectuarea reacției: la 5-7 picături de soluție de analizat, se adaugă 1-2 picături de soluție diluată de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (compusul $[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ se formează în prezența excesului de SCN^-) și câteva picături de alcool amilic. În prezența ionului SCN^- stratul de solvent organic se colorează în albastru.

e) Ionul Cu^{2+} în mediu neutru sau slab acid formează cu SCN^- un precipitat de culoare neagră $\text{Cu}(\text{SCN})_2$, care în timp se transformă în CuSCN , schimbându-și culoarea în alb:

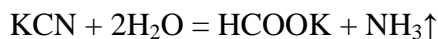


În prezența reducătorilor transformarea $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ în CuSCN are loc momentan.

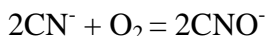
6. Reacții de identificare a ionului CN^-

Acidul cianhidric și sărurile lui sunt foarte toxici, de aceea reacțiile de identificare a ionului CN^- se îndeplinesc cu strictețe conform cerințele tehnicii securității.

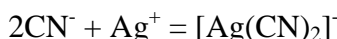
Acidul cianhidric, al cărui radical este ionul CN^- , este un acid foarte slab. Cianurile metalelor alcaline și alcalino-pământoase sunt solubile în apă și soluțiile lor au mediu alcalin, cauzat de procesul de hidroliză, care se desfășoară. Cianurile altor metale, de regulă, sunt puțin solubile. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ este solubil și reprezintă un electrolit slab. Soluțiile apoase ale cianurilor nu sunt stabile și în timp acestea se descompun:



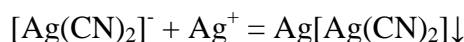
La interacțiunea cu CO₂ și apa, care se conțin în aer, cianurile solubile se transformă în carbonați. Cianurile și însuși acidul cianhidric pot să se oxideze, transformându-se în cianați și dician:



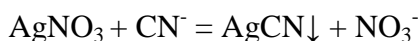
a) Nitratul de argint, luat în exces, formează cu ionul CN⁻ un precipitat de culoare albă, componența căruia depinde de modul de efectuare a reacției. La adăugarea AgNO₃ la soluția cianurii în prezența excesului de ioni CN⁻ se formează un compus complex stabil solubil în apă:



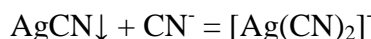
La adăugarea în continuare a AgNO₃ se formează precipitat:



Dacă se adaugă soluție de cianură la soluția sării de argint, mai întâi se formează precipitatul alb AgCN:

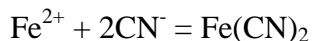


care la adăugarea în continuare a ionului CN⁻ se dizolvă.:

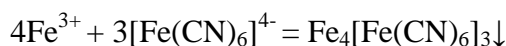


b) Ionul de Fe²⁺ în anumite condiții formează cu CN⁻ ionul complex [Fe(CN)₆]⁴⁻, care se identifică cu Fe³⁺.

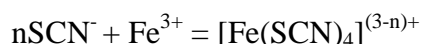
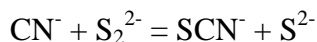
Efectuarea reacției: la 3-5 picături de soluție de analizat într-o eprubetă se adaugă câte o picătură de soluții de NaOH și FeSO₄ și amestecul se încălzește la baia de apă:



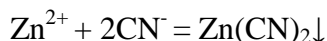
Apoi soluția se acidulează cu acid clorhidric și se adaugă o picătură de soluție, care conține ioni Fe³⁺. Formarea precipitatului de culoare albastră (albastru de Berlin) demonstrează prezența ionilor CN⁻ în soluția inițială:



c) Reacția formării tiocianurii de fier(III). La 5-7 picături de soluție de analizat se adaugă 2-3 picături de soluție de polisulfură de amoniu și amestecul se evaporă cu precauție până la sec la baia de apă **în nișa de evacuare a gazelor**. Apoi la reziduul rece se adaugă 1-2 picături de HCl (2 mol/l) și de FeCl₃. În prezența ionilor CN⁻ soluția se colorează în roșu:



d) Sărurile de Zn²⁺ și Pb²⁺ formează cu ionul CN⁻ cianurile respective, care reprezintă precipitate de culoare albă. Cianura de zinc se dizolvă în exces de CN⁻ cu formarea ionului complex:



7. Reacții de identificare a ionului $[Fe(CN)_6]^{4-}$

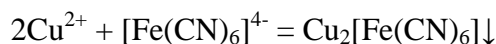
Ionul $[Fe(CN)_6]^{4-}$ este radicalul acidului $H_4[Fe(CN)_6]$, un acid tare, care reprezintă o substanță cristalină de culoare albă, solubilă în apă și în alcool etilic. În stare solidă acidul hexacianoferic(II) nu este stabil. La interacțiunea cu vaporii de apă și cu oxigenul din aer, se oxidează cu formarea albastrului de Berlin. Sărurile acidului $H_4[Fe(CN)_6]$, ferocianurile, sunt mai stabile. Hexacianoferatii(II) metalelor alcaline și alcalino-pământoase sunt solubili în apă, iar sărurile celorlalte metale, de regulă, sunt insolubile în apă și în acizi minerali diluați.

a) Nitratul de argint formează cu ionul $[Fe(CN)_6]^{4-}$ un precipitat de culoare albă $Ag_4[Fe(CN)_6]$ practic insolubil în soluții diluate de acid azotic diluat și de hidroxid de amoniu.

b) Ionul Fe^{3+} în mediu slab acid sau neutru precipită $[Fe(CN)_6]^{4-}$ în formă de hexacianoferat(II) de fier(III), care reprezintă un precipitat albastru (vezi reacțiile de identificare a ionului Fe^{3+}). $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ este insolubil în acid clorhidric diluat și se dizolvă în HCl concentrat. În soluție de acid oxalic albastrul de Berlin se dizolvă cu formarea compusului complex $H_3[Fe(C_2O_4)_3]$.

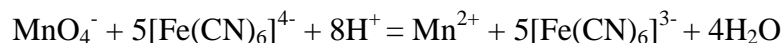
Reacția este jenată de ionii SCN^- , care formează cu Fe^{3+} compuși complecși și soluția se colorează în roșu. Pentru înlăturarea acțiunii jenante a ionilor SCN^- reacția se realizează în modul următor: *pe hârtia de filtru se aplică o picătură de soluție de nitrat de plumb și o picătură de soluție de analizat, la care mai apoi se adaugă câte o picătură de $Pb(NO)_3$ și apă. În centrul petei pe hârtie se formează precipitat, care prezintă hexacianoferatul(II) de plumb, iar ionii SCN^- , care nu se precipită cu Pb^{2+} , se află la periferia ei. La tratarea precipitatului $Pb_2[Fe(CN)_6]$ cu o picătură de HCl diluat se formează albastru de Berlin și hârtia se colorează în albastru.*

c) Sărurile solubile de cupru (ionul Cu^{2+}) în mediu neutru sau de acid acetic formează cu $[Fe(CN)_6]^{4-}$ un precipitat roșu-brun solubil în acizi minerali și hidroxid de amoniu:



d) Sulfatul de fier(II) formează cu ionul hexacianoferat(II) un precipitat de culoare albă $Fe_2[Fe(CN)_6] \downarrow$, care treptat își schimbă culoarea în albastru în rezultatul oxidării și formării albastrului de Berlin, treptat își schimbă culoarea în albastru.

e) Oxidanții puternici ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, Cl_2 ș.a.) în mediu acid oxidează ionul $[Fe(CN)_6]^{4-}$ până la $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Mai indicat este permanganatul de potasiu, soluția căruia se decolorează:

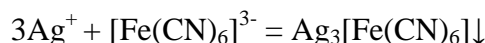


În mediu bazic ionul MnO_4^- se reduce până la $MnO(OH)_2$.

8. Reacții de identificare a ionului $[Fe(CN)_6]^{3-}$

Ionul hexacianoferat(III) este restul acidului $H_3[Fe(CN)_6]$, un acid tare, care reprezintă o substanță cristalină de culoare brună, solubilă în apă. Sub acțiunea luminii acidul hexacianoferic(III) se descompune cu eliminarea acidului cianhidric. Sărurile acidului $H_3[Fe(CN)_6]$ cu cationii metalelor alcaline, alcalino-pământoase, fier(III), crom(III) și aluminiu sunt solubile în apă. Hexacianoferatii(III) celorlalte metale sunt insolubili chiar și în soluțiile diluate a acizilor minerali. Soluțiile hexacianoferatilor(III) sunt colorate în galben-brune și au un mediu aproape neutru.

a) Nitratul de argint formează cu $[Fe(CN)_6]^{3-}$ un precipitat de culoare galbenă:



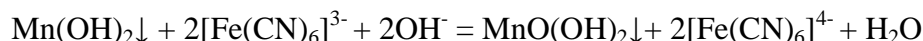
Hexacianoferatul(III) de argint este practic insolubil în acid sulfuric, dar se dizolvă în hidroxid de amoniu, prin ce se deosebește de $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

b) Sărurile solubile de fier(II) (ionii Fe^{2+}) formează cu ionul hexacianoferat(III) în mediu neutru sau acid un precipitat de culoare albastră (albastru de Turnbull) (vezi reacțiile de identificare a ionilor Fe^{2+}). Folosirea acestei reacții pentru identificarea ionilor $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ este limitată de faptul că ionii Fe^{2+} se oxidează ușor cu oxigenul din aer până la Fe^{3+} , care formează cu ionul $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ precipitatul albastru de Berlin, care la culoare nu se deosebește de albastru de Turnbull. Din aceste motive mai întâi se verifică lipsa ionilor Fe^{3+} cu soluția sării fierului(II) cu tiocianură de amoniu și numai în lipsa lor reacția poate fi efectuată.

c) Sărurile de zinc (ionul Zn^{2+}) formează cu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ un precipitat de culoare galbenă, care reprezintă $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

Această reacție poate fi folosită pentru separarea ionilor $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ și $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ de SCN^- , Cl^- , Br^- , I^- . Această separare poate fi realizată de asemenea cu Cd^{2+} , care nu precipită ionii SCN^- , Cl^- , Br^- , I^- .

d) Ionul $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ are proprietăți de oxidant, cauzate de prezența Fe^{3+} în componența sa. El poate oxida nu numai reducătorii puternici anorganici (S^{2-} , SO_3^{2-}), dar și un șir de compuși organici (acidul oxalic, zahărul etc.). Reacțiile de oxidare cu hexacianoferatul(III) mai ușor se desfășoară în mediu bazic. În așa condiții $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ oxidează ionul Mn^{2+} până la $\text{MnO}(\text{OH})_2$:



Efectuarea reacției: pe o lamelă de sticlă se aplică o picătură de soluție de sulfat de mangan și se adaugă o picătură de soluție de NaOH (2 mol/l). Precipitatul alb format, care reprezintă $\text{Mn}(\text{OH})_2$, îndată se tratează cu 1-2 picături de soluție de analizat. În prezența ionului $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ precipitatul capătă culoare brună. Deoarece $\text{Mn}(\text{OH})_2$ se oxidează și cu oxigenul din aer, paralel se efectuează reacția de comparație (hidroxidul de mangan se tratează nu cu soluție de analizat, ci cu o picătură de apă și se compară schimbarea culorii precipitatului în ambele cazuri).

Reacția este jenată de ionii MnO_4^- și CrO_4^{2-} .

9. Reacții de identificare a ionului BrO_3^-

Ionul BrO_3^- este anionul acidului HBrO_3 , care se consideră un acid tare. Dintre sărurile acidului bromic numai bromatii metalelor alcaline sunt solubili în apă și soluțiile lor au mediu neutru. Spre deosebire de HBrO_3 , care se descompune ușor în oxigen și bromură de hidrogen, bromatii atât în stare solidă cât și în soluții sunt stabili. Acidul bromic și bromatii în mediu acid sunt oxidanți relativ puternici și aceste proprietăți se folosesc la identificarea ionului BrO_3^- .

a) Nitratul de argint (ionul Ag^+) formează în soluții concentrate cu BrO_3^- un precipitat de culoare galbenă-pală AgBrO_3 , solubil în acizi azotic și sulfuric diluați. Bromatul de argint de asemenea se dizolvă în soluții de hidroxid de amoniu și cianură de potasiu, formând compuși complecși:



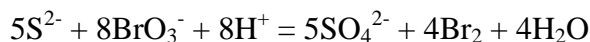
b) Clorura de bariu precipită din soluții relativ concentrate ionul BrO_3^- în formă de precipitat de culoare albă $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$, care este solubil în acizi minerali diluați.

c) Ionul BrO_3^- în mediu acid oxidează bromurile (Br^-) și iodurile (I^-) respectiv până la brom și iod:

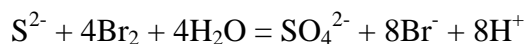




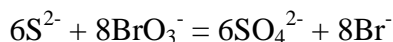
d) Ionii reducători S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ în mediu acid reduc bromatii până la Br^- , oxidându-se până la SO_4^{2-} . Reacția se desfășoară în două trepte. Mai întâi ionul bromat se reduce până la Br_2 , care colorează soluția în culoare galbenă:



apoi Br_2 se reduce cu excesul reducătorului până la Br^- și soluția se decolorează:



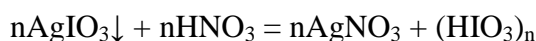
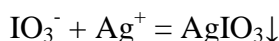
Această interacțiune poate fi exprimată prin ecuația sumară:



10. Reacții de identificare a ionului IO_3^-

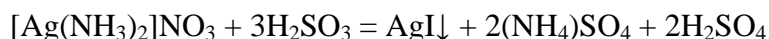
Acidul iodic, al cărui anion este IO_3^- , este un acid tare ($\text{pK}_a=0,17$). În soluții cu concentrația mai mare decât 0,1 mol/l HIO_3 se află în stare de asociați $(\text{HIO}_3)_n$, unde n, de regulă, primește valorile 2 sau 3. Acidul iodic formează două tipuri de săruri – medii (KIO_3 , $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ etc.) și acide ($\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ etc.). Iodații metalelor alcaline sunt solubili în apă.

a) Nitratul de argint formează cu IO_3^- un precipitat de culoare albă AgIO_3 , solubil în soluții de NH_4OH , KCN și $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



Iodatul de argint, spre deosebire de clorura de argint, de asemenea se dizolvă în soluții de HNO_3 și $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (1:4).

La tratarea nitratului de diaminoargint cu H_2SO_3 se formează precipitat:

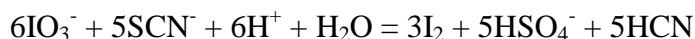


b) Iodura de potasiu în soluții acide, chiar și în mediu de acid acetic, reduce ionul IO_3^- până la I_2 :



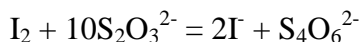
Din această cauză la separarea anionilor grupeii a doua mai întâi se adaugă nitrat de argint și mai apoi soluția se acidulează.

Ionul SCN^- de asemenea reduce IO_3^- până la iod:



Prezintă interferențe ionii NO_2^- și ClO_3^- , care la fel oxidează I^- până la I_2 (NO_2^- și în mediu de CH_3COOH , iar ClO_3^- numai în mediu de acizi minerali tari). Pentru înlăturarea interferenței acestor anioni ionul IO_3^- se identifică în precipitatul, obținut la tratarea soluției analizate cu nitrat de argint.

c) Tiosulfatul de sodiu reduce ionul IO_3^- până la I_2 , iar surplusul – până la I^- :

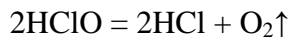


Efectuarea reacției: la 2-3 picături de soluție de analizat se adaugă câte o picătură de soluție de acid acetic, amidon și $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. În prezența ionului IO_3^- soluția se colorează în albastru. La adăugarea excesului de tiosulfat de sodiu soluția se decolorează.

d) Sărurile solubile de plumb (ionul Pb^{2+}) formează cu IO_3^- un precipitat alb $Pb(IO_3)_2$ puțin solubil în acizi minerali diluați.

11. Reacții de identificare a ionului ClO^-

Ionul ClO^- este restul acidului hipocloros, care este un acid foarte slab ($K_a = 5,0 \cdot 10^{-8}$) și care în stare liberă nu există, deoarece se descompune ușor:

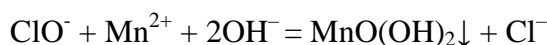


Hipoclorurile metalelor alcaline sunt solubile în apă și posedă proprietăți de oxidant puternic atât în mediu acid, cât și în mediu bazic. În soluții hipoclorurile disproporționează (la temperaturi ridicate viteza reacției se mărește), formând clorați și cloruri:



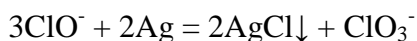
Soluțiile hipoclorurilor au mediu bazic.

a) Ionul ClO^- în mediu bazic la rece oxidează Mn^{2+} până la $MnO(OH)_2$:

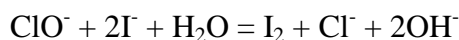


Ionii oxidanții NO_2^- , NO_3^- , ClO_3^- nu împiedică această reacție deoarece ei în mediu bazic nu oxidează Mn^{2+} .

b) Nitratul de argint la interacțiune cu ClO^- formează $AgCl$, deoarece la disproporționare 2/3 din perclorat se reduce până la Cl^- :



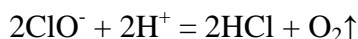
c) Hipoclorurile în mediu slab bazic oxidează ionul I^- până la I_2 :



Cu acumularea în soluție a ionilor OH^- se desfășoară reacția de disproporționare, în urma căreia culoare galbenă a soluției dispare:



d) Acizii concentrați interacționează violent cu hipoclorurile solide, degajând oxigen. În prezența clorurilor se degajă clor:

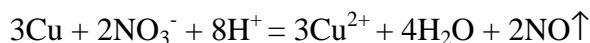


În soluții acidul sulfuric diluat interacționează cu ionul ClO^- formând acidul hipocloros. Analog interacționează toți acizii mai tari decât $HClO$.

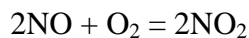
12. Reacții de identificare a ionului NO_3^-

Ionul NO_3^- este radicalul acidului azotic, HNO_3 , care face parte dintre cei mai puternici acizi minerali. Ionul nitrat în mediu acid este oxidant puternic. Practic toate sărurile acidului azotic sunt solubile în apă (excepție fac $BiONO_3$ și $HgOHNO_3$), de aceea ionul NO_3^- practic nu se identifică cu reacții de precipitare cu cationii. Majoritatea reacțiilor de identificare se bazează pe proprietățile de oxidant ale nitraților în mediu acid.

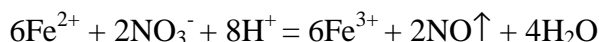
a) La 4-5 picături de soluție de analizat se adaugă 5-6 picături de H_2SO_4 concentrat și câteva bucățele sau pilitură de cupru metalic. Amestecul se încălzește. În prezența ionului NO_3^- se observă eliminarea unui gaz brun:



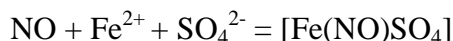
Oxidul de azot(II), care se obține la interacțiunea nitraților cu cuprul metalic, reprezintă un gaz incolor, pe când gazul, care se elimină este brun. Aceasta se datorește proprietății oxidului de azot(II) de a se oxida cu oxigenul din aer până la NO_2 , care este de culoare brună:



b) Pe hârtie de filtru se aplică o picătură de soluție de nitrat de amoniu și un cristal de FeSO_4 . Amestecul obținut se tratează cu o picătură de H_2SO_4 concentrat. În jurul cristalului se formează un inel brun:



Oxidul de azot(II), care se obține în rezultatul acestei reacții, formează cu sulfatul de fier(II) (luat în exces) un compus complex de culoare brună:



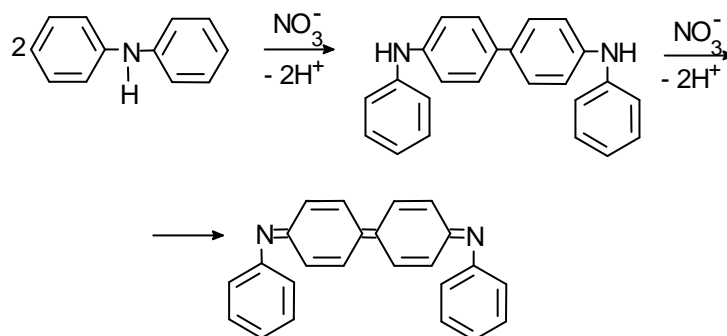
Reacția este jenată de ionii NO_2^- . Identificării nitriților de asemenea încurcă ionii I^- și Br^- , care oxidându-se, la fel colorează inelul pe hârtia de filtru în brun.

c) Zincul metalic reduce ionul nitrat în soluții de acid acetic până la nitriți:



Formarea ionului NO_2^- se verifică cu una din reacțiile respective.

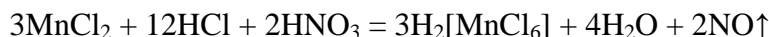
d) Nitrații în mediu de acid sulfuric oxidează difenilamina până la un compus chinoidal de culoare albastră:



Efectuarea reacției: 4-5 picături de soluție de difenilamină în acid sulfuric concentrat se aplică pe o sticlă de ceas și se adaugă o picătură de soluție de analizat. În prezența ionului NO_3^- se observă apariția culorii albastre.

Interacțiunea ionilor NO_2^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, Fe^{3+} și a altor oxidanți cu difenilamina are același efect.

e) La încălzirea soluției de analizat cu un volum dublu de soluție de sulfat de mangan în acid clorhidric concentrat în prezența ionului NO_3^- ea capătă o culoare cafenie-brună în rezultatul formării ionului complex $[\text{MnCl}_6]^{2-}$:



Reacția este jenată de prezența oxidanților puternici, de exemplu MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Ionul NO_2^- colorează soluția în galben în urma dizolvării gazului NO_2 care se elimină.

13. Reacții de identificare a ionului NO_2^-

Ionul NO_2^- reprezintă radicalul acidului azotos HNO_2 , care este un acid slab ($K_a = 5,1 \cdot 10^{-4}$) și există numai în soluții apoase diluate la rece. În condiții obișnuite HNO_2 ușor se descompune:



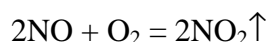
Anhidrida azotoasă este stabilă numai la temperaturi joase. La temperatura obișnuită momentan se descompune:



Sărurile acidului azotos, nitriții, sunt mult mai stabili decât acidul azotos. Majoritatea nitriților sunt solubili în apă, excepție făcând doar unele săruri complexe ca de exemplu $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ și a.

Acidul azotos și sărurile lui posedă proprietăți de oxidant la interacțiune cu reducători puternici (I^- , SO_3^{2-} , S^{2-} , Fe^{2+} ș.a.) și de reducător la interacțiune cu oxidanți puternici (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 , PbO_2 etc.).

a) Acidul azotos, care este substituit din soluțiile nitriților la interacțiunea acestora cu acizi minerali diluați, se descompune cu eliminarea unui gaz brun – NO_2 :



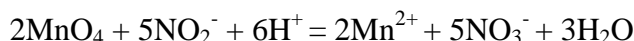
b) Nitriții în prezența acizilor minerali diluați, chiar și a acidului acetic, oxidează ionul I^- până la I_2 :



Efectuarea reacției: 3-4 picături de soluție de analizat se tratează cu același volum de soluție de iodură de potasiu și se adaugă 5-6 picături de acid acetic concentrat. În prezența ionului NO_2^- soluția se colorează în galben. Iodul se identifică cu papă de amidon. Dacă soluția se acidulează cu acid sulfuric, iodul eliminat se recunoaște cu hârtia de filtru îmbibată cu soluție de amidon.

Acțiune asemănătoare asupra iodurilor au și alți oxidanți puternici (MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ și a.) de aceea ei împiedică această reacție.

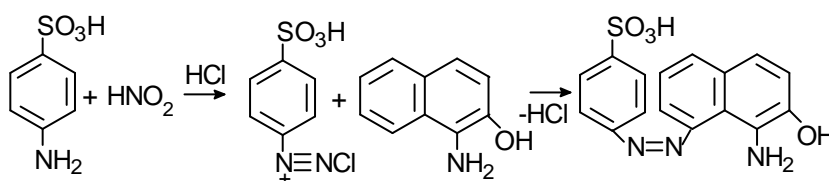
c) Permanganatul de potasiu oxidează ionii NO_2^- în mediu de acid sulfuric până la NO_3^- :



Efectuarea reacției: 3-4 picături de soluție de analizat se tratează cu 1-2 picături de soluție diluată de permanganat de potasiu, apoi se adaugă 4-5 picături de acid sulfuric (2 mol/l). În prezența ionului NO_2^- soluția de KMnO_4 se decolorează.

Reacția este jenată de prezența ionilor reducători (S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SCN^- , Br^- , I^- , Fe^{2+} , AsO_3^{3-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ș. a.), care de asemenea reduc permanganatul până la Mn^{2+} .

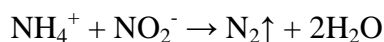
d) Nitriții interacționează cu amestecul de acid sulfanilic și 1-naftilamină cu formarea unui compus complex de culoare roșie (reacția Griss). Mai întâi ionul nitrit, în mediu neutru sau acid, formează cu acidul sulfanilic diazocompusul, care interacționează cu 1-naftilamina cu obținerea compusului, care colorează soluția în culoare roșie intens:



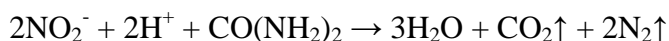
Efectuarea reacției: la 1 picătură de soluție de analizat neutră sau acidulată cu acid clorhidric pe lamela de sticlă se adaugă câte o picătură de soluții de acid sulfanilic și 1-naftilamină. În prezența ionului NO_2^- imediat sau peste o mică durată de timp (în dependență de concentrația ionului NO_2^-) apare colorația roșie.

În lipsa nitriților reacția poate fi folosită cu succes pentru identificarea ionului NO_3^- după reducerea prealabilă a lui cu zinc metalic pulbere în prezența acidului acetic.

e) Ionul NO_2^- se înlătură la încălzirea soluției la baia de apă cu clorură sau sulfat de amoniu solid:



Nitriții de asemenea pot fi înlăturați din soluția de analizat la tratarea acesteia cu uree:

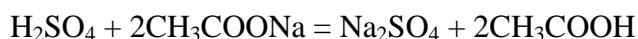


Efectuarea reacției: circa 0,1 g de uree se dizolvă în 4-5 picături de soluție de analizat, care mai apoi se adaugă cu picătura la 3-4 picături de H_2SO_4 (1 mol/l). Fiecare picătură se adaugă numai după sfârșitul interacțiunii energice a celei precedente. Peste 10-15 minute se verifică prezența ionului NO_2^- în soluție cu iodură de potasiu și amidon.

14. Reacții de identificare a ionului CH_3COO^-

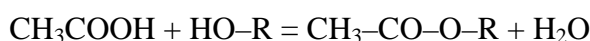
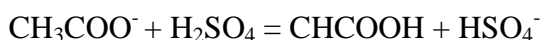
Ionul CH_3COO^- este radicalul acidului acetic CH_3COOH , care este un acid slab ($K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$). Majoritatea sărurilor acidului acetic, acetatilor, sunt solubili în apă. O solubilitate redusă are acetatul de argint și unele săruri bazice, de exemplu $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{O}]\text{OH}$.

a) Acidul sulfuric substituie acidul acetic din soluțiile acetatilor:



Acidul acetic se recunoaște după mirosul specific de oțet, dacă soluția se încălzește la baia de apă.

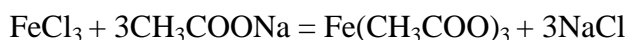
b) În mediu de acid sulfuric ionul CH_3COO^- formează cu alcoolii inferiori esteri, care au miros de fructe:



($\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_3\text{H}_7, -\text{C}_4\text{H}_9, -\text{C}_5\text{H}_{11}$)

Modul de efectuare a reacției: 8-10 picături de soluție de acetat de sodiu se tratează cu 5-7 picături de acid sulfuric concentrat și se adaugă puțin alcool izoamilic. Amestecul se încălzește la baia de apă câteva minute, apoi se trece într-un pahar cu apă rece. Izoamilacetatul obținut este recunoscut după mirosul specific de fructe.

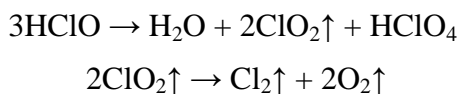
c) Clorura de fier(III) (ionul Fe^{3+}) la rece formează cu CH_3COO^- un compus complex solubil, care colorează soluția în roșu-brun. La diluarea soluției sau la încălzirea ei cade în precipitat sarea bazică $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{O}]\text{OH}$:



Reacția se realizează în mediu neutru. Prezintă interferențe ionii, care precipită Fe^{3+} (CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-}), SCN^- care formează cu Fe^{3+} un compus solubil de culoare roșie și I^- (ultimul se oxidează la interacțiunea cu Fe^{3+} până la I_2 , care de asemenea colorează soluția în roșu-brun).

15. Reacții de identificare a ionului ClO_3^-

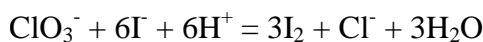
Ionul ClO_3^- reprezintă radicalul acidului cloric HClO_3 , care este un acid nestabil și se descompune:



Astfel, clorații în mediu acid posedă proprietăți de oxidant puternic ($E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-) = 1,45 \text{ V}$), de aceea majoritatea reacțiilor de identificare a ionului ClO_3^- se bazează pe proprietăți lui redox. În urma reducerii ClO_3^- rezultă ionul Cl^- , care se identifică cu reacțiile respective.

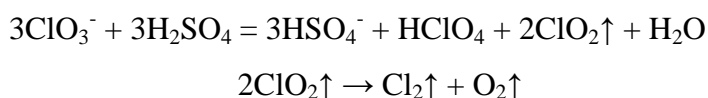
Sărurile acidului cloric sunt solubile și chimic stabile atât în soluții, cât și în stare solidă.

a) La tratarea soluțiilor cloraților cu acid sulfuric diluat se elimină acidul cloric, care este nestabil și se descompune cu formarea clorului și oxigenului. Dacă la soluția cloraților, acidulată cu un acid mineral, se adaugă iodură de potasiu, se elimină iod:

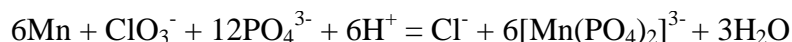


În mediu de acid acetic reacția nu se desfășoară.

b) Acidul clorhidric concentrat descompune clorații cu eliminarea gazului de culoare galbenă-verzuie ClO_2 . La temperaturi înalte reacția se desfășoară cu explozie:



c) Ionul ClO_3^- în mediu de acid fosforic la încălzire oxidează sulfatul de mangan MnSO_4 până la mangan(III), care formează un compus complex solubil de culoare roșie-violetă:



Efectuare reacției: la 5-7 picături de soluție de analizat 3-4 picături de soluție saturată de sulfat de mangan, 2-3 picături de acid fosforic și amestecul se încălzește. În prezența ionului ClO_3^- soluția se colorează în roșu-violet.

d) Un șir de reducători ca acidul sulfuros, sărurile fierului(II), aluminiul și zincul metalic (metalele în mediu bazic) reduc ionul ClO_3^- până la Cl^- , care cu ionul Ag^+ formează precipitat de culoare albă solubil în NH_4OH :

