

Clasificarea anionilor în analiza calitativă. Reactivi de grupă

Reacții de identificare a anionilor din grupa I-ia și modul de realizare

Cea mai frecvent folosită clasificare a anionilor în analiza calitativă se bazează pe solubilitatea sărurilor de bariu și de argint a acizilor respectivi. În funcție de solubilitatea acestor compuși în apă și în acidul azotic diluat, anionii sunt clasificați în trei grupe analitice:

Grupa I-a analitică de anioni: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- , PO_4^{3-} , BO_2^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, SiO_3^{2-} ș.a.

Toți anionii din grupa I-a formează cu Ba^{2+} săruri puțin solubile în mediu neutru sau slab bazic (BaSO_4 este insolubil chiar și în mediu puternic acid). Drept reactiv de grupă servește clorura de bariu (soluție cu concentrația 2 mol/l) în mediu neutru sau slab bazic.

Ionii CrO_4^{2-} colorează soluția în galben-deschis, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – în galben-portocaliu. Ceilalți ioni sunt incolori.

Grupa a II-a analitică de anioni: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SCN^- , CN^- , IO_3^- , BrO_3^- , ClO^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ș. a.

Anionii grupei a II-a formează cu ionii Ag^+ săruri care, spre deosebire de sărurile anionilor grupei întâia cu acest metal, sunt puțin solubile în soluții diluate de acid azotic. Drept reactiv de grupă pentru anionii grupei a II-a servește nitratul de argint în soluție de acid azotic diluat (2 mol/l). În asemenea condiții pot fi precipitați numai anionii acestei grupe.

Ionii $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ colorează soluțiile în crem, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ – în portocaliu-roșu. Ceilalți ioni în soluții sunt incolori.

Grupa a III-a analitică de anioni: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , ClO_3^- , MnO_4^- ș. a.

Particularitatea anionilor grupei a III-a este solubilitatea sporită a sărurilor lor cu cationii Ba^{2+} , Ag^+ și alții. O solubilitate relativ mică are acetatul de argint AgOOCCH_3 , dar și această sare se precipită numai din soluții concentrate. În soluții diluate la încălzire este bine solubilă. Astfel anionii grupei a III-a analitice nu au reactiv de grupă.

Anionii NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- și ClO_3^- în soluții sunt incolori, iar ionul MnO_4^- colorează soluțiile în roz-violet (soluțiile concentrate au culoare violetă-neagră).

Sunt cunoscute și alte metode de clasificare a anionilor în analiza calitativă. De exemplu, conform proprietăților redox, ei pot fi clasificați de asemenea în trei grupe:

Anioni reducători: S^{2-} , SO_3^{2-} , Br^- , I^- , Cl^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, SCN^- , AsO_3^{3-} ș. a.

Reactivul de grupă este permanganatul de potasiu (soluție cu concentrația 0,005 mol/l) în mediu de acid sulfuric (1 mol/l), care la interacțiunea cu reducători se decolorează.

Anioni oxidanți: MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , BrO_3^- , IO_4^- , NO_3^- , NO_2^- , AsO_4^{3-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ș. a.

În mediu de acid sulfuric (1 mol/l) anionii oxidanți interacționează cu soluția de iodură de potasiu. Iodul eliminat colorează soluția în galben. Dacă la soluția de iod se adaugă 2-3 mililitri de benzen sau cloroform, iodul se extrage în solventul organic și se observă colorarea fazei organice în roz-violet.

Anioni indiferenți: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , BO_2^- , SiO_3^{2-} , F^- , CH_3COO^- , ș. a.

Anionii indiferenți sunt inerți față de reacțiile redox.

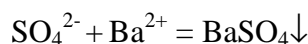
Spre deosebire de cationi, majoritatea anionilor pot fi identificați în prezența celorlalți, de aceea analiza amestecului de anioni nu totdeauna necesită separarea lor în grupe analitice.

1. Reacții de identificare a ionului SO_4^{2-}

Ionul SO_4^{2-} reprezintă restul acidului sulfuric, care este un acid tare (H_2SO_4 cedă după tărie numai acizilor percloric, halogenați și azotic). Sulfatii de bariu, de stronțiu, de calciu și de plumb reprezintă săruri puțin solubile.

a) Identificarea ionului SO_4^{2-} prin precipitarea sulfatului de bariu nu este jenată de nici un ion dacă reacția este efectuată în prezența acidului azotic concentrat.

Efectuarea reacției: 4-5 picături de soluție de analizat se tratează cu un volum egal de acid clorhidric concentrat și amestecul se încălzește până la fierbere. Dacă s-a format un precipitat, după răcire acesta se separă prin centrifugare și la centrifugatul transparent se adaugă câteva picături de soluție de clorură sau nitrat de bariu. Formarea unui precipitat alb cristalin confirmă prezența ionului SO_4^{2-} în probă:



În alte condiții reacția este jenată de ionii $S_2O_3^{2-}$ și de amestecul SO_3^{2-} și S^{2-} , deoarece în ambele cazuri la acidularea soluției se formează sulf (precipitat alb), care la fel nu se dizolvă în acizi și poate fi confundat cu $BaSO_4$:



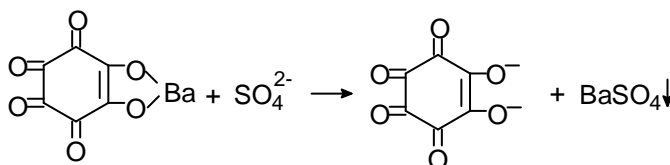
Sulfatul de bariu în așa caz poate fi identificat după formarea cu permanganatul de potasiu a cristalelor mixte de culoare roz. Identificarea sulfatului de bariu se efectuează în modul următor: *precipitatul se prelucrează cu acid clorhidric, se spală cu apă apoi se adaugă 1-2 mililitri de acid clorhidric (2 mol/l) și 3-5 picături de soluție de $KMnO_4$. După agitarea excesul de permanganat de potasiu se reduce cu peroxid de hidrogen. Soluția se decolorează iar precipitatul capătă culoare roz, fapt ce demonstrează prezența în precipitat a sulfatului de bariu.*

Această probă nu poate fi realizată în soluții în prezența ionilor SO_3^{2-} și $S_2O_3^{2-}$ deoarece aceștia se oxidează cu permanganatul de potasiu până la SO_4^{2-} .

b) Sărurile solubile de calciu formează cu ionii SO_4^{2-} precipitat alb cristalin cu cristale în formă de ace.

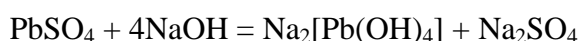
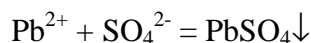
Efectuarea reacției: pe o lamelă de sticlă se aplică o picătură de soluție de nitrat de calciu și se tratează cu o picătură de soluție ce conține ioni SO_4^{2-} , apoi soluția de pe lamelă se vaporizează pe baia de apă până la apariția fazei solide. Cristalele obținute se privesc la microscop.

c) Ionul sulfat interacționează cu soluția de rodizonat de bariu decolorând-o:



Efectuare reacției: pe hârtie de filtru se aplică câte-o picătură de soluții de analizat și de rodizonat de sodiu. Hârtia se colorează în roșu datorită formării rodizonatului de bariu. Pe hârtia colorată se aplică 1-2 picături de soluție de analizat. În prezența ionului SO_4^{2-} se observă decolorarea rodizonatului de bariu.

d) Nitratul de plumb formează cu ionul SO_4^{2-} un precipitat alb $PbSO_4$ solubil în alcalii la încălzire și în soluție de acetat de amoniu:

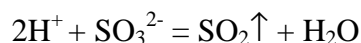


Efectuarea reacției: la câteva picături de soluție de analizat se adaugă 2-3 picături de soluție de acid sulfuric (2 mol/l). Precipitatul obținut se împarte în două părți și se studiază solubilitatea lui în reactivii indicați anterior.

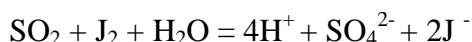
2. Reacții de identificare a ionului SO_3^{2-}

Ionul SO_3^{2-} este restul acidului sulfuros, H_2SO_3 , care este un acid slab și există numai în soluții. Sărurile acidului sulfuros, sulfiții, în apă sunt insolubili (excepție fac sulfiții și hidrogenosulfiții metalelor alcaline și amoniului). În soluții acide toți sulfiții se descompun. Oxigenul oxidează treptat ionul SO_3^{2-} în soluții până la SO_4^{2-} , de aceea soluțiile sulfiților practic totdeauna conțin sulfați.

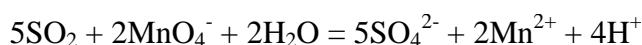
a) Acizii minerali descompun sulfiții solubili și insolubili în apă cu degajare oxidului de sulf(IV):



Oxidul de sulf(IV) se recunoaște după mirosul de sulf ars sau după decolorarea soluției acidulate de permanganat de potasiu ori de iod. Reacțiile se efectuează în aparatul de recunoaștere a gazelor.

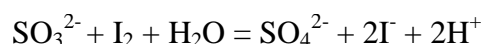


Permanganatul de potasiu oxidează oxidul de sulf(IV) până la sulfați și parțial până la acidul ditionic $H_2S_2O_6$:



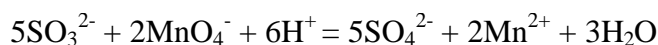
În mediu acid ionul $S_2O_3^{2-}$ se descompune cu degajarea SO_2 , iar S^{2-} – cu eliminarea H_2S , care de asemenea decolorează soluțiile de iod și de permanganat de potasiu, de aceea proba nu poate fi efectuată în prezența ionilor $S_2O_3^{2-}$ și S^{2-} .

b) Soluția de iod se decolorează la interacțiunea cu soluții, care conțin ionii SO_3^{2-} . Deoarece în mediu bazic soluția de iod poate să se decoloreze în rezultatul reacției de disproporționare a iodului, reacția se efectuează în mediu neutru sau slab acid:



În urma acestei interacțiuni soluția se acidulează, ceea ce nu se observă la reducerea iodului cu ionii $S_2O_3^{2-}$ sau S^{2-} .

c) Sulfiții interacționează cu soluțiile permanganatului de potasiu. În dependență de mediul soluției, produsele reducerii permanganatului diferă. În mediu acid MnO_4^- se reduce până la Mn^{2+} și reacția este însoțită de decolorarea soluției:

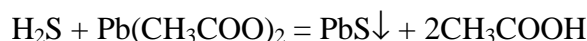
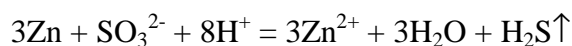


În mediu bazic ionul MnO_4^- se reduce în MnO_4^{2-} cu trecerea culorii violete a soluției în verde-brad, la încălzirea căreia se capătă un sediment de culoare brună, care reprezintă $\text{MnO}(\text{OH})_2$: $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 2\text{OH}^- = 2\text{MnO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

Reducerea ionului permanganat în mediu neutru are loc până la $2\text{MnO}(\text{OH})_2$, care reprezintă un precipitat de culoare brună, iar reacția se desfășoară conform ecuației:

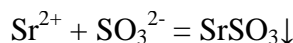


d) În mediu acid SO_3^{2-} se reduce până la H_2S , care se identifică ușor după mirosul specific de ouă alterate sau după înnegrirea hârtiei de filtru îmbibate cu soluție de acetat de plumb:



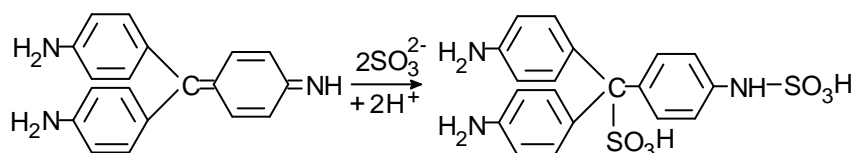
(în prealabil se separă ionii, care conțin sulf, în special SO_4^{2-} și $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)

e) Clorura de stronțiu în soluții slab bazice (NH_4OH) de sulfiți formează la încălzire un precipitat alb SrSO_3 . În soluții cu pH-ul mai mic de 7 se formează hidrogenosulfitul de stronțiu $\text{Sr}(\text{HSO}_3)_2$, care este solubil:



Pentru a confirma că în sedimentul obținut se conține SrSO_3 , acesta se spală de 2-3 ori cu câte 1-2 ml de apă distilată și se dizolvă în câteva picături de HCl (2mol/l). La soluția separată de precipitat se adaugă 2-3 picături de H_2O_2 sau de apă de clor. Formarea sulfatului de stronțiu, insolubil în acizi minerali, dovedește prezența sulfitului de stronțiu în precipitat. Reacția poate fi efectuată în prezența ionului $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ și SO_4^{2-} .

f) Sulfiții reduc un șir de coloranți organici (fuxina, verdele de malahit) decolorând soluțiile acestora:



Efectuarea reacției: la 2-3 picături de soluție de fuxină slab acidulată (pH-ul 3-6) se adaugă câteva picături de soluție de analizat. În prezența ionului SO_3^{2-} se observă decolorarea soluției roșii de fuxină. Reacția este jenată de ionii S^{2-} și NO_2^- .

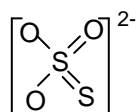
g) Nitroprusiatul de sodiu $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ colorează soluțiile sulfiților în culoare roză-roșie, care se intensifică la adăugarea sulfatului de zinc. La tratarea soluțiilor roz-roșii cu 1-2 picături de soluție de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ se formează un precipitat de culoare roșie. Reacția permite de a identifica ionii SO_3^{2-} în prezența ionilor $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. În prezența ionilor S^{2-} nitroprusiatul de sodiu colorează soluțiile în violet, de aceea aceștia împiedică identificarea

ionilor SO_3^{2-} . Reacția se realizează în mediu neutru sau slab bazic deoarece în mediu acid colorația soluției nu este stabilă.

3. Reacții de identificare a ionului $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

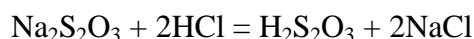
Anionul $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ este restul acidului tiosulfuric $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, care este și mai puțin stabil decât acidul sulfuros, descompunându-se cu eliminarea oxidului de sulf(IV) și sulfurii. Tiosulfații metalelor alcaline, stronțului, zincului, cadmiului, nichelului, cobaltului, manganului și fierului(II) sunt solubili în apă. Sărurile acestui acid cu restul cationilor sunt puțin solubile. Soluțiile tiosulfaților metalelor alcaline au mediu slab bazic, fapt care dovedește că acidul tiosulfuric este un acid relativ puternic, chiar dacă este puțin stabil.

Structura grafică a ionului $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ poate fi redată în modul următor:



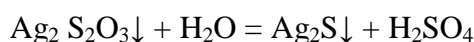
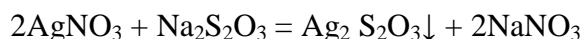
astfel că unul dintre atomii de sulf are valența șase și gradul de oxidare + 4, iar celălalt – respectiv doi și zero.

a) Acizii elimină din soluțiile tiosulfaților acidul $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, care se descompune:



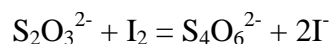
Sulfurii format în reacție tulbură soluția. Deoarece sulfii în condiții similare degajă SO_2 , dar nu formează sulf, reacția permite identificarea ionului $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ în prezența ionilor SO_3^{2-}

b) Nitratul de argint, adăugat în exces, formează cu ionul $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ un precipitat alb, care în timp își schimbă culoarea mai întâi în galbenă, apoi în brună după ce devine negru în rezultatul transformării în sulfură de argint:



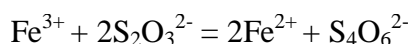
În exces de tiosulfat de sodiu $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ se dizolvă cu formarea ionilor sării complexe $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, de aceea reacția reușește numai în condiții, când Ag^+ este în exces.

c) Ionul tiosulfat decolorează soluțiile de iod, reducându-l:



Reacție este jenată de reducătorii, care de asemenea pot reduce iodul.

d) Clorura de fier(III) formează cu ionul tiosulfat un compus complex, care colorează soluția în violet. Colorația dispare repede din cauza reducerii fierului(III) la fier(II):

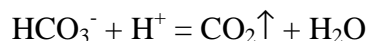
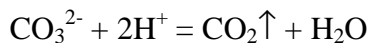


4. Reacții de identificare a ionului CO_3^{2-} (HCO_3^-)

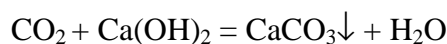
Ionul CO_3^{2-} este restul acidului carbonic H_2CO_3 , un acid slab, care în stare liberă nu există. În mediu acid ionul CO_3^{2-} se descompune cu formarea CO_2 și apei. Ionul CO_3^{2-} poate fi conservat doar în soluții alcaline. Carbonații de potasiu, sodiu și amoniu sunt solubili în apă,

iar cationii celorlalte metale formează cu CO_3^{2-} compuși puțin solubili în formă de săruri neutre și bazine (Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{IV} din soluțiile carbonaților solubili se precipită în formă de hidroxizi). Soluțiile carbonaților de sodiu și de potasiu au mediu bazic cauzat de procesul de hidroliză.

a) Acizii descompun carbonații și hidrogenocarbonații cu eliminarea gazului CO_2 :

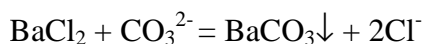


Dioxidul de carbon este recunoscut după tulburarea apei de var (se folosește aparatul de recunoaștere a gazelor):

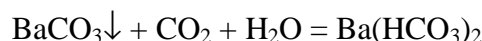


Ionii SO_3^{2-} au efect jenant. Ei pot fi înlăturați din soluție oxidând-ui până la SO_4^{2-} .

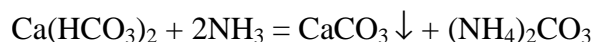
b) Clorura de bariu formează în mediu neutru cu ionii CO_3^{2-} un precipitat alb, care în acizi minerali și în acid acetic se descompune:



La barbotarea excesului de CO_2 carbonatul de bariu se transformă în hidrogenocarbonat, care este solubil:



c) Ionul hidrogenocarbonat HCO_3^- poate fi identificat cu clorura de calciu și hidroxid de amoniu:



Efectuare reacției: 5-6 picături de soluție de analizat se tratează cu 6-8 picături (exces) de soluție de CaCl_2 . Sedimentul format se separă și la centrifugat se adaugă 3-4 picături de soluție de hidroxid de amoniu. Formarea unui precipitat alb indică prezența în soluția analizată a hidrogenocarbonaților.

5. Reacții de identificare a ionului PO_4^{3-} (HPO_4^{2-})

Ionul PO_4^{3-} este anionul acidului ortofosforic H_3PO_4 . Fiind un acid tribazic, H_3PO_4 formează două tipuri de săruri: neutre – fosfații și acide – hidrogeno- și dihidrogenofosfații. O solubilitate mai mare au dihidrogenofosfații. Dintre fosfați și hidrogenofosfați sunt solubile numai sărurile de potasiu, sodiu, litiu și amoniu.

a) Molibdatul de amoniu $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ în prezența acidului azotic (soluție molibdenică) formează cu ionii PO_4^{3-} sau HPO_4^{2-} precipitat galben cristalin de fosforomolibdat de amoniu, solubil în alcalii și în amoniac:



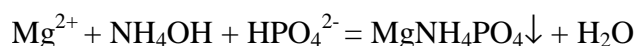
Sarea de amoniu a acidului 12-molibdenofosforic, se dizolvă în exces de fosfați.

Efectuarea reacției: câteva picături de soluție de hidrogenofosfat de sodiu și 8-10 picături de soluție molibdenică se încălzesc ușor la baia de apă până la 30-40°C. La răcire

apare un precipitat cristalin de culoare galbenă. Adăugarea a câtorva cristale de NH_4NO_3 mărește sensibilitatea reacției.

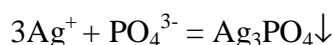
Ionul AsO_4^{3-} formează precipitat de culoare galbenă $(NH_4)_3As(Mo_3O_{10})_4$ numai la încălzire. Prezența ionilor reducători ($S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , S^{2-} ș. a.) împiedică această reacție, deoarece ei reduc parțial $Mo^{(VI)}$ la $Mo^{(V)}$ în rezultatul cărui fapt se obțin formele reduse ale acidului 12-molibdenofoforic, care colorează soluția în albastru. Pentru înlăturarea acestor interferențe, înainte de identificarea ionului fosfat reducătorii se oxidează cu HNO_3 (6 mol/l) la fierbere.

b) Mixtura magneziană (amestec de $MgCl_2$, NH_4Cl și NH_4OH) formează cu ionii PO_4^{3-} și HPO_4^{2-} un precipitat alb cristalin de fosfat de magneziu și amoniu:



Reacția poate fi îndeplinită pe cale microcristaloscopică. Prezența ionului AsO_4^{3-} împiedică identificarea ionului PO_4^{3-} .

c) Nitratul de argint formează cu ionul fosfat un precipitat de culoare galbenă Ag_3PO_4 , care se dizolvă în HNO_3 și NH_4OH :

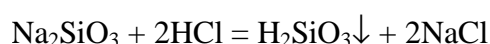


(ionul AsO_4^{3-} , care are proprietăți asemănătoare cu cele ale ionului PO_4^{3-} , formează cu Ag^+ un precipitat de culoare brună).

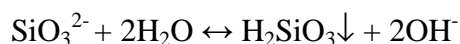
6. Reacții de identificare a ionului SiO_3^{2-}

Ionul SiO_3^{2-} reprezintă restul acidului silicic H_2SiO_3 , care este insolubil în apă. Acidul silicic nu are o formulă chimică bine determinată, de aceea se scrie $nSiO_2 \cdot H_2O$. Din sărurile acidului silicic sunt solubili doar silicații metalelor alcaline.

a) Acizii diluați formează cu ionii SiO_3^{2-} un precipitat alb gelatinos de acid silicic, solubil în soluții alcaline:



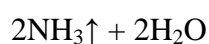
b) Clorura de amoniu de asemenea precipită acidul silicic în rezultatul deplasării echilibrului procesului de hidroliză, care este cauzat de descompunerea hidroxidului de amoniu la temperatură:



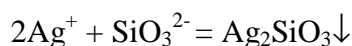
+



↓ t° C

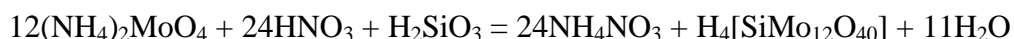


c) Nitratul de argint (Ag^+) formează cu ionii SiO_3^{2-} un precipitat de culoare galbenă, solubil în acid azotic:



d) Clorura de bariu interacționează cu ionii SiO_3^{2-} cu formarea unui precipitat alb $BaSiO_3$, care la acțiunea acizilor se descompune cu formarea unui precipitat gelatinos (amestec de diferiți acizi ai siliciului).

e) Molibdatul de amoniu în prezența acidului azotic formează cu ionii SiO_3^{2-} acidul silicomolibdenic, care este solubil în apă și colorează soluția în galben:



Compușii analogi ai ionilor PO_4^{3-} și AsO_4^{3-} sunt puțin solubili în apă.

7. Reacții de identificare a ionului $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Ionul $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ reprezintă radicalul acidului oxalic $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, care în stare solidă se cristalizează cu două molecule de apă și este o substanță de culoare albă. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ este solubil în apă. La încălzire ușoară se sublimează, iar la temperaturi mai înalte se descompune în CO , CO_2 și apă. Dintre oxalați în apă sunt solubili numai sărurile metalelor alcaline și magneziului.

Sărurile acidului oxalic insolubile în apă se dizolvă în acizi minerali.

Ionul oxalat formează compuși complecși cu ionii Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} și a.

a) Ionii de bariu formează cu $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ un precipitat de culoare albă, solubil în acizi minerali, și la încălzire în acid acetic.

b) Nitratul de argint precipită ionul $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ în formă de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, care reprezintă un precipitat alb, solubil în acid acetic și în hidroxid de amoniu.

c) Ionii de calciu formează cu $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ un precipitat de culoare albă, solubil în acizi minerali și insolubil în acid acetic. Prin comportarea sa față de acidul acetic oxalatul de calciu se deosebește de sărurile altor anioni cu acest metal, cu excepția CaF_2 și CaSO_4 .

d) Permanganatul de potasiu în mediu acid oxidează ionul $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ până la CO_2 :



Reacția se desfășoară la încălzirea (~ 70°C) cu decolorarea soluției de permanganat, care se observă mai ușor dacă la soluția de analizat acidulată cu acid sulfuric și încălzită se adaugă cu picătura soluție diluată de KMnO_4 . De obicei decolorarea permanganatului nu se observă îndată după adăugare soluției din cauza vitezei de reacție mici. Pentru depășirea acestui dezavantaj se adaugă 1-2 picături de soluție de MnSO_4 (ionii Mn^{2+} catalizează această reacție).

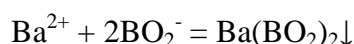
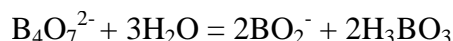
Deoarece soluția de permanganat poate să se decoloreze la interacțiunea și cu alți ioni reducători (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , NO_2^-), identificarea ionului oxalat se efectuează în modul următor:

În câteva picături de soluție de analizat se neutralizează acizii minerali puternici cu NaOH (2 mol/l), prezența cărora ar împiedica precipitarea oxalatului de calciu, apoi soluția se acidulează cu acid acetic (pH-ul 4-5) și la ea se adaugă exces de soluție de CaCl_2 . Amestecul se încălzește câteva minute la baia de apă, apoi precipitatul format se separă de soluție prin centrifugare, se spală de câteva ori cu apă fierbinte și se tratează cu 5-6 picături de H_2SO_4 (1 mol/l). În continuare precipitatul se separă de soluție, la care se adaugă o picătură de MnSO_4 , se încălzește la baia de apă și se adaugă cu picătura soluție diluată (0,005 mol/l) de KMnO_4 . Decolorarea soluției de permanganat de potasiu demonstrează prezența ionului $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

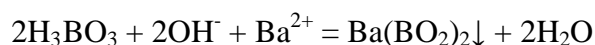
8. Reacții de identificare a ionilor $B_4O_7^{2-}$ și BO_2^-

Acidul boric (ortoboric) H_3BO_3 este o substanță cristalină de culoare albă, solubilă în apă și se consideră printre cei mai slabi acizi. Dintre borați, care corespund după componență acidului metaboric HBO_2 sau tetraboric $H_2B_4O_7$, sunt solubili în apă numai sărurile metalelor alcaline și soluțiile lor au mediu bazic. Borații insolubili în apă se dizolvă în acizi. Soluțiile boraților sunt incolore.

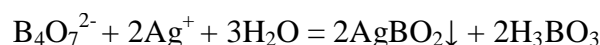
a) Clorura de bariu interacționează cu ionul $B_4O_7^{2-}$ formând un precipitat alb solubil în acizi:



Din ecuația reacției se vede că se precipită numai jumătate din metaborat. Pentru precipitarea completă reacția se realizează în mediu bazic:



b) Nitratul de argint formează cu ionul $B_4O_7^{2-}$ un precipitat alb solubil în acid azotic și în amoniac:

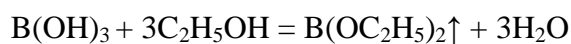
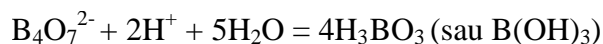


c) Compușii volatili ai borului colorează flacăra arzătorului de gaz în culoare verde. Deoarece mulți compuși ai borului sunt ne volatili, reacția se realizează conform unuia din tehnicii următori:

• 5-6 picături de soluție bazică de analizat se evaporă într-un creuzet până la sec. După răcire la reziduul rămas se adaugă CaF_2 praf, se amestecă și amestecul se umectează cu 2-3 picături de acid sulfuric concentrat. În prezența boraților se formează BF_3 , un compus ușor volatil, care colorează flacăra arzătorului de gaz în verde.

• 5-6 picături de soluție bazică de analizat se evaporă într-un creuzet până la sec. După răcire reziduul rămas se tratează cu 3-4 picături de acid sulfuric concentrat, 5-6 picături de alcool etilic și amestecul se aprinde cu un chibrit. În prezența compușilor borului în soluția inițială se formează eterul etilboric, care colorează marginea flăcării în verde.

Transformările chimice au loc conform ecuațiilor:



9. Reacții de identificare a ionului F

Ionul F^- reprezintă radicalul acidului fluorhidric HF, care, spre deosebire de ceilalți hidracizi, este un acid slab. Acidul fluorhidric fierbe la temperatura de $19,4^\circ C$. Vaporii acidului fluorhidric au miros înțepător și sunt toxici. Ionul F^- nu poate fi oxidat nici de un reactiv chimic, deoarece fluorul este cel mai puternic oxidant chimic. Fluorura de argint, spre deosebire de celelalte halogenuri ale acestui metal, este solubilă în apă. De asemenea sunt solubile fluorurile metalelor alcaline, amoniului, aluminiului, staniului și mercurului. Metalele alcalino-pământoase, plumbul, cuprul și zincul formează fluoruri puțin solubile.

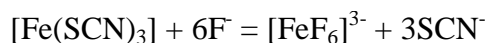
a) Clorura de bariu formează cu ionul F^- un precipitat voluminos de culoare albă BaF_2 , solubil în exces de acizi minerali și în soluțiile sărurilor de amoniu, care au mediu acid:



b) Ionii de calciu precipită ionii F^- în formă de precipitat de culoare albă CaF_2 , puțin solubil în acizi minerali și insolubil în acid acetic.

c) *Reacția microcristaloscopică.* La o picătură de soluție de analizat, acidulată cu HCl , se adaugă mai întâi puțin acid silicic solid, apoi o granulă de NaCl . Se formează cristale de culoare roză pal.

d) Ionii F^- decolorează soluția de sulfocianură de fier(III), cauzată de legarea ionilor de Fe^{3+} în ionul complex $[\text{FeF}_6]^{3-}$, care are o stabilitate mai înaltă de cât $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$:



Cu reacțiile de identificare a anionilor AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} și $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, care de asemenea fac parte din grupa întâi analitică de anioni, ați făcut cunoștință în cursul studiului reacțiilor de identificare a cationilor.