

## Analiza unui amestec de anioni din grupele I-III în soluție

Selectivitatea suficientă a reacțiilor de identificare a anionilor, precum și diversitatea proprietăților compușilor lor în raport cu condițiile de realizare a reacțiilor, permit efectuarea analizei amestecului de anioni atât prin metoda sistematică, cât și prin metoda fracționată. Cel mai frecvent amestecurile de anioni se analizează folosind ambele metode. Ne cătând însă că ordinea îndeplinirii reacțiilor de identificare a anionilor nu este strictă și în majoritatea cazurilor poate fi modificată, totuși se recomandă de efectuat analiza conform unei metodici (scheme), la elaborarea căreia se ține cont de specificul și compoziția presupusă a probei de analizat.

Este de menționat că soluția, în care se identifică anionii, poate conține numai cationii grupei a VI-a analitice  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  și  $\text{NH}_4^+$ . Ceilalți cationi formează cu un șir de anioni precipitate puțin solubile, împiedicând astfel identificarea acestora. Înlăturarea cationilor grupelor analitice I-V se efectuează la fierberea soluției de analizat cu soluție saturată de carbonat de sodiu. În așa condiții cationii metalelor grele formează carbonați sau hidroxizi puțin solubili precipitându-se, iar în soluție rămân cationii  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  și anionii inclusiv  $\text{CO}_3^{2-}$ .

De asemenea, soluțiile de analizat nu pot conține concomitent anioni cu proprietăți de reducător puternic și anioni cu proprietăți de oxidant puternic. De exemplu, ionul  $\text{ClO}_4^-$ , fiind un oxidant puternic, chiar și în mediu bazic oxidează anionii reducători, iar ionul  $\text{IO}^-$  oxidează  $\text{S}^{2-}$  până la S atât în mediu acid, cât și în mediu bazic.

În continuare se propune unul dintre modurile posibile de analiză a unui amestec de anioni, care include următoarele operații:

- încercări preliminare;
- identificarea anionilor în porțiuni aparte de soluție folosind tehnici de analiză fracționată;
- analiza sistematică, folosind sărurile solubile de stronțiu și bariu (în mediu bazic) și nitratul de argint (în mediu de acid azotic) pentru separarea anionilor.

Ca și în cazul analizei unui amestec de cationi, analiza sistematică a unui amestec de anioni este precedată de încercări preliminare, menite să pună în evidență prezența sau absența unor anioni, ceea ce permite simplificarea schemei analizei. Apoi se identifică acei anioni, care pot fi identificați în probe aparte în prezența celorlalți (analiza fracționată). În continuare se efectuează analiza sistematică a amestecului de anioni. Cu scopul simplificării schemei analizei sistematice, anionii, care împiedică sau complică identificarea altor anioni, și au fost identificați prin metoda fracționată, se înlătură înainte de precipitarea și separarea anionilor în grupe analitice. Printre aceștia pot fi anionii  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{ClO}^-$ . În analiza sistematică nu se identifică anionii oxidanți, care reducându-se, se transformă în cationii respectivi ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ).

Pentru comoditate rezultatele observațiilor și operațiilor, efectuate pe parcursul analizei, se notează în tabelul prezentat în lucrările de analiză a unui amestec de cationi. La finele analizei în baza rezultatelor tuturor observațiilor și încercărilor efectuate se fac concluzii referitor la compoziția probei.

## 1. Încercări preliminare

### a) Stabilirea mediului și culorii soluției

Cunoașterea mediului soluției de analizat (se determină cu hârtia de indicator universal) permite excluderea efectuării unui șir de operații. Astfel mediul acid ( $\text{pH} \leq 2$ ) indică prezența în soluție a acizilor tari, liberi și lipsa anionilor  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  și  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{ClO}^-$ . Prezența ionilor  $\text{S}^{2-}$  în astfel de soluții poate fi stabilită după mirosul specific.

De asemenea în soluții acide nu pot fi prezenți concomitent următoarele cupluri de ioni:  $\text{I}^- - \text{NO}_2^-$ ;  $\text{I}^- - \text{NO}_3^-$ ;  $\text{I}^- - \text{ClO}_3^-$ ;  $\text{I}^- - \text{AsO}_4^{3-}$ ;  $\text{NO}_2^- - \text{ClO}_3^-$ ;  $\text{NO}_2^- - \text{AsO}_3^{3-}$ ;  $\text{SO}_3^{2-} - \text{AsO}_4^{3-}$ ;  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{AsO}_4^{3-}$ ;  $\text{NCS}^- - \text{IO}_3^-$ ;  $\text{I}^- - \text{IO}_3^-$  deoarece în așa condiții între ionii indicați se desfășoară reacții de oxido-reducere.

În soluții bazice pot fi prezenți toți ionii indicați, cu excepția cuplurilor  $\text{I}^- - \text{ClO}^-$  și  $\text{S}^{2-} - \text{IO}^-$  (ionul  $\text{IO}^-$  oxidează ionul sulfură  $\text{S}^{2-}$  până la sulf indiferent de mediul soluției). Atât în soluții acide, cât și bazice, nu pot fi prezenți concomitent ionul  $\text{ClO}_4^-$  și ionii reducători.

Culoarea soluției de analizat este cauzată de prezența ionilor colorați. Deseori după culoarea caracteristică se poate presupune prezența ionilor respectivi, însă în cazul prezenței concomitente a ionilor, care comunică soluției diferite culori, acest lucru este problematic. În așa caz se ține cont de culoarea rezultantă la amestecarea soluțiilor ionilor colorați diferit.

### b) Stabilirea prezenței concomitente a anionilor oxidanți și anionilor reducători

La 3-5 picături de soluție de analizat neutră sau slab bazică se adaugă acid acetic (2 mol/l) până la mediu acid. În cazul prezenței concomitente a cuplurilor de ioni  $\text{NO}_2^- - \text{I}^-$  sau  $\text{IO}_3^- - \text{I}^-$  soluția se colorează în galben-roșiatic (la adăugarea soluției de amidon apare colorația albastră). La altă porție de soluție se adaugă acid clorhidric până la reacție acidă. În prezența concomitentă a ionilor  $\text{I}^-$  și  $\text{ClO}_3^-$  se elimină iod. În cazul prezenței ionului  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  sau amestecului  $\text{SO}_3^{2-}$  și  $\text{S}^{2-}$  soluția treptat se tulbură.

### c) Stabilirea prezenței anionilor reducători

La 5-6 picături de soluție de analizat se adaugă 2-3 picături de soluție de NaOH (2 mol/l), 1-2 picături de soluție diluată de permanganat de potasiu și amestecul se încălzește la baie de apă. În prezența anionilor reducători  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  și  $\text{S}^{2-}$  se formează un precipitat brun. Dacă a fost stabilită prezența anionilor reducători la altă porție de soluție de analizat, acidulată cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 mol/l), se adaugă 1-2 picături de soluție de iod cu pap de amidon. Dispariția culorii albastre este cauzată de prezența anionilor reducători  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  și  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$   $\text{S}^{2-}$ .

### d) Stabilirea prezenței anionilor oxidanți

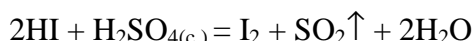
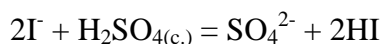
La câteva picături de soluție de analizat, acidulată cu acid sulfuric (2 mol/l), se adaugă câteva picături de benzen sau cloroform și 1-2 picături de soluție de iodură de potasiu (0,1 mol/l) și amestecul se agită. În prezența anionilor oxidanți stratul de solvent organic se colorează în roz-violet.

Este de menționat că în cazul prezenței concomitente a anionilor oxidanți și a anionilor reducători nu totdeauna poate fi trasă corect concluzia referitor la absența anumitor anioni în baza rezultatelor încercărilor preliminare.

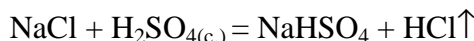
### e) Degajării gazelor la acidulare probei

Degajarea gazelor la acidularea soluției cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluat demonstrează prezența sărurilor acizilor nestabili, care se descompun în așa condiții. Pentru punerea în evidență a procesului de eliminare a gazului deseori soluția se încălzește. După caracterul gazului degajat pot fi identificați un șir de anioni, prezenți în soluție (vezi tabelul 1)

La tratarea probei de analizat cu acidul sulfuric concentrat pot fi identificați ionii I<sup>-</sup> și Cl<sup>-</sup>:



(se degajă vapori de culoare violetă (I<sub>2</sub>))



(clorura de hidrogen se identifică cu hârtia de indicator umezită u apă, care se ține la gura eprubetei)

Pentru a obține un semnal analitic mai pronunțat, proba poate fi efectuată în modul următor: 10-15 picături de soluție de analizat se evaporă într-un creuzet de porțelan până la sec. La reziduuul rece se adaugă câteva picături de soluție de acid sulfuric concentrat. Reacțiile se desfășoară foarte energic, de aceea *proba se efectuează în nișă*.

**Tabelul 1**

**Anionii prezenți în soluția de analizat, caracteristica gazelor care se degajă la acidularea ei și recunoașterea lor**

Anionul prezent	Gazul care se elimină	Recunoașterea gazului
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub> – gaz incolor, inodor	Provoacă tulburarea apei de var
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>2</sub> – gaz incolor cu miros de sulf ars (în prezența S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> soluția se tulbură)	Decolorează soluția diluată de permanganat de potasiu acidulată cu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
S <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> S – gaz incolor cu miros specific	Miros de ouă clocite
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COOH – gaz incolor cu miros specific	Miros specific de oțet
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> – gaz de culoare brună	După culoare
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub> – gaz de culoare verzuie	După culoare

## 2. Identificarea anionilor cu metoda fracționată

Metoda fracționată permite de a identifica ionii, care au reacții specifice și pot fi identificați în probe aparte în prezența celorlalți. Deseori în analiza fracționară în prealabil se separă ionii care au acțiune jenantă, după ce se identifică ionii respectivi.

**Identificarea ionului SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.** La 4-5 picături de soluție de analizat se adaugă 2 picături de soluție de amoniac (2 mol/l), 3 picături de soluție saturată de NH<sub>4</sub>Cl și amestecul se încălzește la baia de apă timp de câteva minute. În prezența ionilor SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> se formează un precipitat alb gelatinos. Identificarea poate fi efectuată numai în lipsa cationilor metalelor, care posedă proprietăți amfotere (Al, Sn, Sb). În prezența acestor cationi se efectuează reacția microcristaloscopică de formare a cristalelor de Na<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>].

**Identificarea ionului CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>)** (se efectuează numai în soluțiile colorate în galben-pal sau oranj). La 3-4 picături de soluție de analizat se adaugă o picătură de soluție de fenolftaleină și dacă apare culoarea zmeurie, se acidulează cu acid sulfuric (1 mol/l) până la dispariția culorii, după ce se mai adaugă 1-2 picături de acid. La soluția obținută se adaugă câteva picături de alcool amilic, 2-3 picături de peroxid de hidrogen și se agită. Colorarea stratului de alcool în albastru indică prezența ionului CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sau Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> în soluția de analizat.

**Identificarea ionilor  $C_2O_4^{2-}$  și  $F^-$** 

a) 5-6 picături de soluție de analizat se acidulează cu acid acetic până la pH-ul 4-5 și apoi se tratează la încălzire cu soluție de  $CaCl_2$  exces. Formarea unui precipitat de culoare albă indică la posibilitatea prezenței ionilor  $C_2O_4^{2-}$  și  $F^-$ . Precipitatul se separă de soluție prin centrifugare, se spală minuțios cu apă distilată și se tratează la încălzire cu acid sulfuric (1 mol/l). La soluția obținută (dacă precipitatul nu se dizolvă completamente, el se separă de soluție), încălzită până la 60-70°C se adaugă 1-2 picături de soluție diluată (0,005 mol/l) de  $KMnO_4$  (pentru mărirea vitezei reacției se adaugă o picătură de soluție de  $MnSO_4$ ). Decolorarea soluției de permanganat de potasiu indică prezența ionului  $C_2O_4^{2-}$  în soluția analizată.

b) Dacă rezultatele încercărilor precedente (p. a)) indică la posibilitatea prezenței ionului  $F^-$ , pentru identificarea lui într-o eprubetă uscată se trece reziduul, rămas la evaporarea până la sec a unui volum mic (10-15 picături) de soluție de analizat, se tratează cu câteva picături de acid sulfuric concentrat și cu inelul de sârmă de platină sau nicrom în eprubetă de asupra soluției de analizat se introduce o picătură de apă. În prezența ionului  $F^-$  se formează  $SiF_4$ , care provoacă tulburarea apei în urma formării acidului silicic.

**Identificarea ionului  $CO_3^{2-}$ .** Circa zece picături de soluție de analizat în aparatul pentru identificarea gazelor se tratează cu câteva picături de peroxid de hidrogen, apoi se acidulează cu acid clorhidric. În prezența ionului  $CO_3^{2-}$  se elimină un gaz incolor, care tulbură apa de var.

**Identificarea ionului  $S^{2-}$ .** 5-7 picături de soluție de analizat într-o eprubetă se acidulează cu acid clorhidric (1:1) până la  $pH \leq 2$  și de asupra soluției se ține o bucățică de hârtie de filtru îmbibată cu soluție de acetat de plumb. În prezența ionului  $S^{2-}$  hârtia se înnegrește.

**Identificarea ionului  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ .** La câteva picături de soluție de analizat, slab acidulată ( $pH \sim 4$ ) cu acid HCl, se adaugă 1-2 picături de soluție de  $FeCl_3$ . În prezența ionului hexacianoferat(II) se formează un precipitat de culoare albastră (albastru de Berlin).

**Identificarea ionului  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ .** La câteva picături de soluție de analizat, slab acidulată ( $pH \sim 4$ ) cu acid HCl, se adaugă 1-2 picături de soluție de  $FeSO_4$ . În prezența ionului hexacianoferat(III) se formează un precipitat de culoare albastră (albastru de Turnbull).

**Identificarea ionului  $CN^-$ .** La 3-5 picături de soluție de analizat într-o eprubetă cu volumul mic ( $\sim 1$  ml) se adaugă puțin hidrogenocarbonat de sodiu după ce eprubeta imediat se astupă cu un dop de cauciuc înzestrat cu tub de evacuare a gazelor. Gazul care se degajă se barbotează prin soluție de  $AgNO_3$ . În prezența ionului  $CN^-$  se formează un precipitat alb  $AgCN$ .

**Identificarea ionului  $BrO_3^-$ .** La 3-5 picături de soluție de analizat se adaugă cu picătura soluție de nitrat de argint acidulată cu acid azotic până la sedimentarea completă. Precipitatul format se separă de soluție, se spală de câteva ori cu apă distilată și se tratează cu câteva picături de acid clorhidric concentrat. Apoi la amestec se adaugă câteva picături de cloroform sau tetraclorură de carbon. În prezența ionului  $BrO_3^-$  solventul organic se colorează în galben.

**Identificarea ionului  $ClO^-$**  (se efectuează numai în cazul absenței reducătorilor). La câteva picături de soluție de analizat alcalină se adaugă 2-3 picături de soluție de KI și pap de amidon. În prezența ionului  $ClO^-$  soluția se colorează în albastru.

**Identificarea ionului  $BO_2^-$  ( $B_4O_7^{2-}$ ).** 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. În prezența

compușilor borului în soluția inițială se formează eterul etilboric, care colorează marginea flăcării în verde.

**Identificarea ionului  $\text{SCN}^-$ .** La 5-7 picături de soluție de analizat se adaugă câteva picături de soluție de  $\text{ZnSO}_4$ . Precipitatul format se separă, centrifugatul se acidulează cu  $\text{HNO}_3$  (2 mol/l) și se tratează cu soluție de  $\text{AgNO}_3$ . Ionii  $\text{SCN}^-$  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  $\text{KBr}$  și amestecul se agită. În așa condiții  $\text{AgSCN}$  se transformă în  $\text{AgBr}$ , iar ionul  $\text{SCN}^-$  trece în soluție, la care se adaugă 2-3 picături de acid sulfuric (1 mol/l), 1-2 picături de  $\text{FeCl}_3$  și 5-6 picături de alcool izoamilic. În prezența ionului  $\text{SCN}^-$  stratul de solvent organic se colorează în roșu.

**Identificarea ionului  $\text{MnO}_4^-$**  (se efectuează numai în soluțiile colorate în roz sau violet). La 5-7 picături de soluție de analizat acidulată cu acid sulfuric și încălzită până la  $70^\circ\text{C}$  se adaugă soluție de  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  sau  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Decolorarea soluției dă dovadă de prezența ionului de permanganat.

Identificarea ionului  $\text{MnO}_4^-$  este jenată de ionul  $\text{CrO}_4^{2-}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), care în prealabil se separă cu  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

### 3. Analiza sistematică a amestec de anioni din grupele I-III

După îndeplinirea încercărilor preliminare și identificarea unor ioni, folosind tehnici de analiză fracționată, se trece propriu zis la analiza sistematică. Înainte de a începe efectuarea analizei sistematice a amestecului de anioni, este necesar de înlăturat ionii  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  și  $\text{CN}^-$ . Pentru aceasta la 3-5 ml de soluție de analizat neutră sau slab bazică se adaugă soluție de  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (vezi metoda preparării) până la încetarea formării precipitatului, care mai apoi se separă de soluție prin centrifugare. Dacă este necesar, în precipitatul separat se identifică anionii respectivi, iar soluția este supusă analizei sistematice conform schemei expuse în continuare.

Pentru prepararea soluției de  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  la soluția unei sări de zinc se adaugă cu picătura  $\text{NH}_4\text{OH}$  de 10% până la formarea precipitatului, care se separă, se spală cu apă distilată și se dizolvă în câteva picături de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (se evită excesul de  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Soluția obținută se folosește pentru precipitarea anionilor  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  și  $\text{CN}^-$ .

#### 3.1. Separarea sistematică a anionilor și identificarea lor

**a) Tratarea soluției de analizat cu  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  și analiza precipitatului.** 1-2 ml de soluție de analizat neutră sau slab bazică (pH ~9) se încălzește într-o eprubetă conică la baia de apă până la  $60-70^\circ\text{C}$  și se tratează cu soluție saturată de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  până la încetarea sedimentării. Amestecul se lasă 20-30 min, apoi precipitatul se separă de soluție prin centrifugare, se spală cu soluție de nitrat de stronțiu (2 mol/l) până la înlăturarea reducătorilor. Centrifugatul (*soluția I*) se păstrează pentru identificarea celorlalți anioni. În precipitat (*precipitatul I*) pot să se conțină:  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ba}_3(\text{AsO}_3)_2$ . În soluție rămân anionii și  $\text{F}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{BO}_2^-$  și cei din grupele a II-a și a III-a analitice.

**Identificarea ionilor  $\text{SO}_4^{2-}$  și  $\text{SO}_3^{2-}$ .** Dacă ionii  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  și  $\text{AsO}_3^{3-}$  au fost identificați anterior, în precipitatul I se identifică anionii  $\text{SO}_4^{2-}$  și  $\text{SO}_3^{2-}$ . Pentru aceasta o parte din precipitat se tratează cu acid clorhidric (2 mol/l). Solubilizarea incompletă indică prezența ionilor  $\text{SO}_4^{2-}$  în soluția de analizat. Ionul sulfid se identifică tratând a doua parte din precipitat în aparatul de recunoaștere a gazelor cu  $\text{HCl}$  (2 mol/l) și trecând gazul eliminat prin soluția acidulată de  $\text{KMnO}_4$  (0,001 mol/l). Decolorarea soluției de permanganat de potasiu indică prezența ionului  $\text{SO}_3^{2-}$  în proba analizată.

Ionul  $\text{SO}_3^{2-}$  mai poate fi identificat astfel: precipitatul se tratează cu  $\text{HCl}$  (2 mol/l) într-o eprubetă și la gura ei se ține o hârtie îmbibată cu soluție de  $\text{KI}$  și pap de amidon.

Înălbăstrirea hârtiei la încălzirea ușoară a soluției (se degajă  $\text{SO}_2$  și oxidează ionul  $\text{I}^-$ ) demonstrează prezența ionului  $\text{SO}_3^{2-}$  în soluția analizată.

**b) Tratarea soluției de analizat cu  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  și analiza precipitatului.** Dacă anterior în soluția de analizat a fost identificat ionul  $\text{AsO}_4^{3-}$ , anionii grupei întâi se precipită cu  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . În lipsa ionului  $\text{AsO}_4^{3-}$  anionii grupei a II-a pot fi precipitați în soluția, obținută după tratarea cu  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (soluția I) cu nitrat de argint.

Soluția, obținută după precipitarea sărurilor de stronțiu (soluția I), se încălzește la baia de apă până la  $60-70^\circ\text{C}$  și se tratează cu soluție saturată de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  până la precipitarea completă. Amestecul se lasă circa o oră.

În precipitat format (precipitatul II) se pot afla sărurile:  $\text{BaS}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ . Este de menționat că nitratul de bariu precipită anionii indicați numai din soluții relativ concentrate. Ionii  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  și  $\text{IO}_3^-$ , de regulă, se precipită numai în cazul prezenței concomitente, de aceea rezultatele negative a reacțiilor de identificare a lor nu exclud prezența lor în soluția analizată. Ei pot fi depistați în precipitatul format la tratarea soluției cu nitrat de argint.

Precipitatul sărurilor de bariu se separă, se spală cu apă distilată rece și în el se identifică anionii presupuși, iar centrifugatul (soluția II) se tratează cu nitrat de argint pentru precipitarea anionilor grupei a II-a.

**Identificarea ionilor  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  și  $\text{IO}_3^-$ .** Deoarece anionii  $\text{BO}_2^-$  și  $\text{AsO}_4^{3-}$  se identificați în probele anterioare, în precipitatul sărurilor de bariu (precipitatul II) se identifică anionii  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  și  $\text{IO}_3^-$ . Pentru aceasta la o parte din precipitat într-o eprubetă se adaugă 5-7 picături de  $\text{HCl}$  (2 mol/l) și câteva picături de soluție transparentă de amidon. În cazul prezenței concomitente a ionilor  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  și  $\text{IO}_3^-$  se elimină iod și soluția se colorează în albastru. Dacă este prezent numai ionul  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  soluția se tulbură în urma precipitării sulfului liber. Dacă soluția acidulată rămâne transparentă, la ea se adaugă puțin  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  solid. În prezența ionului  $\text{IO}_3^-$  soluția se colorează în albastru.

**c) Tratarea soluției de analizat cu  $\text{AgNO}_3$  și analiza precipitatului.** Soluția II (dacă n-au fost precipitate sărurile de bariu, atunci soluția I) se tratează la rece cu soluție de nitrat de argint acidulată cu  $\text{HNO}_3$  (2 mol/l) până la precipitarea completă. Precipitatul format (precipitatul III) se separă de soluție, se spală de câteva ori cu apă distilată și în el se identifică anionii grupei a II-a. Centrifugatul se aruncă.

Precipitatul III poate conține sărurile  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgSCN}$ ,  $\text{AgIO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (ultimele două săruri numai în cazul, când sărurile de bariu n-au fost precipitate complet sau dacă această operație a fost omisă).

Dacă precipitatul se înnegrește, aceasta indică prezența în soluția de analizat a ionilor  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ( $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  trece în  $\text{Ag}_2\text{S}$ ).

**Identificarea ionului  $\text{SCN}^-$ .** O parte din precipitatul III se trece pe o lamelă de sticlă, se adaugă 1 picătură de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) și 1 picătură de soluție de  $\text{FeCl}_3$ . În prezența ionului  $\text{SCN}^-$  soluția se colorează în roz.

La cealaltă parte a precipitatului III se adaugă 5-7 picături de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4). Amestecul se agită, se încălzește la baia  $\sim 10$  min., apoi precipitatul, în care pot să se conțină sărurile  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$  și  $\text{AgSCN}$  (precipitatul IV), se separă la centrifugă și se spală de câteva ori cu apă distilată. În centrifugat (soluția III) se identifică ionul  $\text{IO}_3^-$ .

**Identificarea ionului  $\text{IO}_3^-$ .** Soluția III se diluează cu un volum egal de apă și se adaugă câteva granule sau pulbere de zinc. Peste 5-10 min. soluția se separă de precipitat, la ea se adaugă 5-7 picături de apă de clor și câteva picături de benzen. Colorarea stratului de benzen în roz-violet indică prezența ionului  $\text{IO}_3^-$  în soluția analizată.

Dacă prezența ionului  $\text{IO}_3^-$  a fost stabilită cu certitudine în precipitatul sărurilor de bariu (*precipitatul II*), identificarea lui în precipitatul III poate fi omisă. Este însă obligatorie înlăturarea lui la încălzirea precipitatului cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:4.

**Identificarea ionului  $\text{Cl}^-$ .** Precipitatul IV se tratează într-o eprubetă conică cu soluție de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (10-15%) și se agită energic. Precipitatul, care poate conține AgBr, AgI și AgSCN (*precipitatul V*), se separă de soluție, se spală cu apă distilată și apoi în el se identifică ionii  $\text{I}^-$  și  $\text{Br}^-$ . La 3-5 picături de centrifugat se adaugă acid azotic până mediul devine acid. În prezența ionului  $\text{Cl}^-$  soluția se tulbură.

Pentru trecerea ionilor  $\text{I}^-$  și  $\text{Br}^-$  în soluție la precipitatul V se adaugă 4-5 picături de acid sulfuric (2 mol/l), câteva granule sau pulbere de zinc și amestecul se încălzește la baie de apă până la încetarea degajării gazului. Dacă precipitatul V conține AgSCN, acesta formează la interacțiune  $\text{H}_2\text{S}$  și HCN, care este foarte toxic, *de aceea această operație se efectuează obligatoriu în dulapul de evacuarea gazelor*. Apoi precipitatul se separă la centrifugă de soluție (soluția IV), în care pot să se conțină ionii  $\text{I}^-$  și  $\text{Br}^-$ .

**Identificarea ionilor  $\text{I}^-$  și  $\text{Br}^-$ .** La 3-5 picături de soluție de analizat (soluția IV) se adaugă câteva adaugă 2-3 picături de acid sulfuric diluat, 3-4 picături de benzen sau cloroform și, agitând soluția continuu, se adaugă cu picătura apă de clor. La început stratul de benzen se colorează în violet ( $\text{I}_2$ ), apoi culoarea dispare ( $\text{I}_2$  se oxidează până la  $\text{IO}_3^-$ ). Adăugarea în continuare a apei de clor în prezența ionului  $\text{Br}^-$  este însoțită de colorarea stratului de benzen în galben-oranj (are loc oxidarea  $\text{Br}^-$  până la  $\text{Br}_2$ ).

Ionul  $\text{I}^-$  poate fi identificat și cu nitritul de potasiu în prezența amidonului (vezi Reacții de identificare a anionilor din grupele a II-a și a III-a, p.3).

**d) Separarea anionilor din grupa a III-a și identificarea lor.** La 1-2 ml de soluție de analizat neutră sau foarte slab bazică (pH ~ 8) se adaugă cu picătura soluție saturată de sulfat de argint până la încetarea formării precipitatului. Centrifugatului, obținut după separarea precipitatului (soluția V), poate conține anionii grupei a III-a și  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Determinarea prezenței anionilor oxidanți din grupa a III. Pe o lamelă de sticlă se aplică o picătură de soluție de analizat (soluția V) și se adaugă o picătură de difenilamină. În prezența ionilor oxidanți ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ) soluția se colorează în albastru.

**Identificarea ionului  $\text{NO}_2^-$  și înlăturarea lui din soluție.** La 4-5 picături de soluție de analizat (soluția V) se adaugă o picătură de soluție de permanganat de potasiu (0,005 mol/l) acidulată cu acid sulfuric. În prezența ionului  $\text{NO}_2^-$  soluția de permanganat se decolorează.

Ionului  $\text{NO}_2^-$  poate fi identificat și cu iodură de potasiu. Pentru aceasta la câteva picături de soluție de analizat se adaugă 1-2 picături de soluție de KI, acid acetic (2 mol/l) până la mediu acid și 1-2 picături de soluție de amidon. În prezența ionului  $\text{NO}_2^-$  soluția se colorează în albastru. Reacția este jenată de ionul  $\text{ClO}_3^-$ .

Deoarece ionul  $\text{NO}_2^-$  împiedică identificarea ionului  $\text{NO}_3^-$ , el se înlătură din soluție dacă a fost identificat. Pentru aceasta la 7-9 picături de soluție de analizat (soluția VI) se adaugă  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solid până la saturați și soluția se încălzește la baie de apă. Plenitudinea înlăturării se verifică cu KI sau cu  $\text{KMnO}_4$ .

**Identificarea ionului  $\text{NO}_3^-$ .** La 5-6 picături de soluție, obținută după înlăturarea ionului  $\text{NO}_2^-$  (soluția VI), într-o eprubetă se adaugă 5-6 picături de soluție de NaOH (30%), puțin zinc metalic și amestecul se încălzește la baie de apă, ținând la gura eprubetei o hârtie de indicator universal umezită cu apă. În prezența ionului  $\text{NO}_3^-$  hârtia de indicator se colorează în albastru.

Ionului  $\text{NO}_3^-$  poate fi identificat și cu  $\text{FeSO}_4$ . Pentru acesta la câteva picături de soluție de analizat (soluția V) într-o eprubetă se adaugă  $\text{FeSO}_4$  solid până la saturație. Apoi cu precauție se toarnă acid sulfuric concentrat pe pereții eprubetei. În prezența ionului  $\text{NO}_3^-$  se formează un inel brun.

**Identificarea ionului  $\text{ClO}_3^-$ .** La câteva picături de soluție de analizat (soluția V) se adaugă câteva cristale de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  și  $\text{HNO}_3$  până la mediu acid. Amestecul se încălzește la baia de apă. Ionii  $\text{ClO}_3^-$ , dacă sunt prezenți, se reduc până la  $\text{Cl}^-$ , care se identifică cu  $\text{Ag}^+$ . Pentru comparare se efectuează proba nulă cu toți componenții indicați, în afară de soluția analizată.

**Identificarea ionului  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .** 8-10 picături de soluție de analizat (soluția V) într-un creuzet se evaporă până la sec, apoi reziduul se răcește și se adaugă  $\text{KHSO}_4$  solid. La amestecare hidrogenosulfatului de potasiu cu reziduul în prezența ionului  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  se simte miros de oțet.

În continuare sunt descriși unii tehnici de separare și de identificare a unor amestecuri de anioni în probe aparte.

**a) Identificarea ionului  $\text{SO}_4^{2-}$  în prezența ionilor  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .** Câteva picături de soluție de analizat se tratează cu 5-6 picături de acid clorhidric diluat. Se observă degajarea gazului  $\text{SO}_2$  și depunerea sulfului în precipitat. După separarea sulfului depus la centrifugat se adaugă 2-3 picături de soluție de clorură de bariu. Formarea precipitatului alb indică prezența ionului  $\text{SO}_4^{2-}$  în proba analizată.

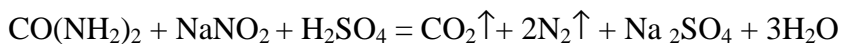
**b) Identificarea ionului  $\text{SO}_3^{2-}$  în prezența anionilor  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  și  $\text{S}^{2-}$ .** Într-o eprubetă conică se iau 5-6 picături de soluție de analizat, se tratează cu soluție de clorură de stronțiu, apoi precipitatul format, care prezintă  $\text{SrSO}_3$ , se separă prin centrifugare. Anionii  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  și  $\text{S}^{2-}$  rămân în centrifugat. Precipitatul se spală cu apă distilată și se dizolvă în acid clorhidric diluat. Dioxidul de sulf, ce se degajă, se recunoaște prin una din metodele descrise anterior.

**c) Identificarea ionului  $\text{CO}_3^{2-}$  în prezența anionilor  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  și  $\text{SO}_3^{2-}$ .** Într-o eprubetă conică la 1-2 mililitri de soluție de analizat se adaugă surplus de soluție de peroxid de hidrogen sau permanganat de potasiu, care oxidează anionii  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  și  $\text{SO}_3^{2-}$  până la  $\text{SO}_4^{2-}$ . Apoi soluția se tratează cu acid clorhidric diluat și gazul care se degajă se barbotează prin apă de var. Tulburarea apei de var sau formarea precipitatului alb indică prezența în soluție a ionului  $\text{CO}_3^{2-}$ .

**e) Identificarea ionilor  $\text{PO}_4^{3-}$  și  $\text{AsO}_4^{3-}$  în cazul prezenței concomitente.** Soluția de analizat, acidulată puternic cu acid clorhidric, se tratează cu soluție de sulfură de sodiu. Precipitatul format ( $\text{As}_2\text{S}_5$ ) se separă și în soluție se identifică ionul  $\text{PO}_4^{3-}$  cu molibdat de amoniu sau cu mixtură magneziană.

**g) Identificarea ionilor  $\text{NO}_2^-$  și  $\text{NO}_3^-$  în cazul prezenței concomitente.** Identificarea ionilor  $\text{NO}_2^-$  în prezența ionilor  $\text{NO}_3^-$  poate fi efectuată folosind proprietățile reducătoare ale nitrit-ionilor (decolorarea soluției de  $\text{KMnO}_4$ ) sau degajarea dioxidului de azot la acidularea soluției.

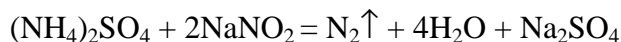
Pentru majoritatea reacțiilor de identificare a ionului nitrat ionul  $\text{NO}_2^-$  prezintă interferențe, de aceea identificarea  $\text{NO}_3^-$  poate fi efectuată numai după înlăturarea din soluție a  $\text{NO}_2^-$ . Cu acest scop la 8-10 picături de soluție de analizat se adaugă 0,2 g de uree. Amestecul obținut se agită bine, apoi se tratează cu 5-6 picături de acid sulfuric diluat. Se observă eliminarea unui gaz:



Plenitudinea înlăturării ionilor  $\text{NO}_2^-$  se verifică cu soluție de iodură de potasiu.



Pentru înlăturarea nitrit-ionilor de asemenea pot fi folosite sărurile de amoniu ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). La 5-6 picături de soluție de analizat se adaugă ~0,2 g de clorură sau sulfat de amoniu și soluția se încălzește la baia de apă. Se observă degajarea unui gaz incolor:



Este de menționat că practic în toate cazurile la descompunerea ionului nitrit are loc oxidarea lui parțială până la  $\text{NO}_3^-$ . Același proces se desfășoară și la păstrarea soluțiilor de nitriți. Din aceste motive, pentru identificarea ionilor  $\text{NO}_3^-$  după înlăturarea nitriților, se folosesc reacții mai puțin sensibile (cu cuprul metalic în mediu de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

**h) Analiza sistematică al amestecului de ioni  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ .** Identificarea ionilor enumerați, în cazul prezenței concomitente, se efectuează folosind metoda sistematică, deoarece ei încurcă reciproc reacțiile de identificare.

**Identificarea și separarea ionilor  $\text{S}^{2-}$ .** La 8-10 picături de soluție de analizat se adaugă câteva cristale de  $\text{CdCO}_3$  și amestecul se agită. Se formează precipitat de culoare galbenă ( $\text{CdS}$ ). Mai întâi se verifică plenitudinea sedimentării ionilor  $\text{S}^{2-}$ , apoi precipitatul se separă. Centrifugatul conține ionii  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

**Identificarea ionilor  $\text{SO}_3^{2-}$  și  $\text{SO}_4^{2-}$ .** La o parte de centrifugat (altă parte se păstrează pentru verificare) se adaugă soluție de clorură sau de nitrat de stronțiu. În precipitat cade  $\text{SrSO}_3$  și  $\text{SrSO}_4$ . Precipitatul se separă de soluția, care conține  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , și se spală de câteva ori cu volume mici (2-3 ml) de apă distilată.

La o parte de precipitat se adaugă câteva picături de acid clorhidric diluat și cu picătura soluție de iod (poate fi folosită și soluția diluată de  $\text{KMnO}_4$ ). Decolorarea soluției indică prezența ionilor  $\text{SO}_3^{2-}$ .

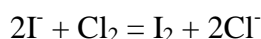
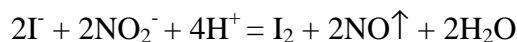
Precipitatul rămas este insolubil în acizi ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ), ceea ce indică prezența sulfatului de stronțiu.

**Identificarea ionilor  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .** La câteva picături de soluție, obținută la separarea ionilor  $\text{S}^{2-}$ , se adaugă 3-4 picături de acid clorhidric diluat (2 M) și soluția se încălzește la baia de apă. Tulburarea soluției (se obține sulf) demonstrează prezența ionilor  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

**g) Analiza sistematică a amestecului de ioni  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$**

**Identificarea ionului  $\text{I}^-$ .** La câteva picături de soluție de analizat, acidulată cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se adaugă 1-2 picături de soluție de amidon și 3-4 picături de soluție de nitrit de potasiu. Culoarea albastră a soluției demonstrează prezența ionului  $\text{I}^-$  în soluție.

Ionul  $\text{I}^-$  poate fi identificat de asemenea și cu apa de clor. La câteva picături de soluție de analizat se adaugă 2-3 picături de benzen și apă de clor. Colorarea stratului de benzen în violet demonstrează prezența ionului  $\text{I}^-$ :



**Identificarea ionilor  $\text{SCN}^-$ .** La câteva picături de soluție de analizat se adaugă 2-3 picături de soluție de clorură de fier(III). Colorarea soluției în roz (concentrație mică a ionului  $\text{SCN}^-$ ) sau roșu demonstrează prezența ionului  $\text{SCN}^-$ .

**Înlăturarea ionilor  $\text{SCN}^-$ .** La o parte de soluție de analizat se adaugă câteva picături de soluție de acid azotic (2 moli/l) și soluție de nitrat de argint. După verificarea plenitudinii sedimentării precipitatul obținut, care conține  $\text{AgSCN}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$  și  $\text{AgCl}$ , se separă, se spală cu apă distilată și se încălzește la baia de apă cu câteva picături de  $\text{HNO}_3$  concentrat. Rodanura de argint se descompune:



Precipitatul rămas, care conține halogenurile de argint, se separă prin centrifugare, se spală cu apă fierbinte și se prelucrează cu soluție de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3$  de 10-15 %. Clorura de argint se dizolvă cu formarea ionului complex  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , iar bromura și iodura de argint rămân în precipitat. Dizolvarea completa a precipitatului demonstrează lipsa bromurii și iodurii de argint în precipitatul obținut.

**Identificarea ionilor  $\text{Cl}^-$ .** Câteva picături de centrifugat, obținut la prelucrarea halogenurilor de argint cu soluție de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ , se acidulează cu  $\text{HNO}_3$  (2 moli/l). Tulburarea soluției sau formarea precipitatului alb demonstrează prezența ionului  $\text{Cl}^-$ .

**Identificarea ionilor  $\text{Br}^-$ .** Precipitatul, care conține bromură și iodură de argint, se prelucrează cu soluție de  $\text{NH}_4\text{OH}$  de 25%.  $\text{AgBr}$  se dizolvă cu obținerea ionului complex  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , iar iodura de argint rămâne în precipitat. La acidularea cu  $\text{HNO}_3$  (2 moli/l) a centrifugatului, obținut după separare, în precipitat cade bromură de argint.

Precipitatul se spală cu apă distilată și la o parte din el se adaugă 5-6 picături de apă și puțin zinc metalic pulbere. Amestecul obținut se agită 2-3 min., apoi precipitatul se separă prin centrifugare. La câteva picături de centrifugat se adaugă apă de clor și 2-3 picături de benzen. Colorarea stratului de benzen în roz-violet demonstrează prezența ionului  $\text{I}^-$  în soluția analizată.