

CUPRINS

1. LABORATORUL DE CHIMIE ANALITICĂ. NOȚIUNI INTRODUCTIVE GENERALE	9
1.1. NORME DE PROTECȚIA MUNCII ÎN LABORATOARELE DE CHIMIE.....	9
1.2. REGULI DE PREVENIRE A INCENDIILOR, EXPLOZIILOR ȘI ACCIDENTELOR DE MUNCĂ.....	11
1.3. VASE ȘI USTENSILE DE LABORATOR.....	12
MĂSURAREA VOLUMELOR	16
1.4. VASE ȘI USTENSILE DIN PORȚELAN ȘI DIN ALTE MATERIALE.....	18
CURĂȚIREA VASELOR DE LABORATOR	20
1.5. TEHNICI DE LABORATOR PENTRU REALIZAREA REACȚIILOR ANALITICE.....	22
2. CLASIFICAREA REACȚIILOR UTILIZATE	26
ÎN CHIMIA ANALITICĂ.....	26
2.1. REACȚII ANALITICE PE CALE USCATĂ.....	26
2.1.1. Reacția de colorare a flăcării becului de gaz.....	26
2.1.2. Încălzirea în tub închis.....	27
2.1.3. Încălzirea pe cărbune	28
2.1.4. Formarea perlelor	30
Tabelul 3. Identificarea substanțelor în funcție de colorația perlelor de borax	31
2.1.5. Reacția pe capacul de creuzet	31
2.1.6. Comportarea față de alcalii	32
2.1.7. Reacția heparului	32
2.1.8. Comportarea față de acidul sulfuric diluat	32
2.1.9. Comportarea față de acidul sulfuric concentrat.....	33
2.1.10. Reacția cu acid sulfuric și etanol.....	34
2.2. REACȚIILE PE CALE UMEDĂ	34
3. CLASIFICAREA REACTIVILOR ANALITICI	35
3.1. CLASIFICAREA REACTIVILOR ANALITICI DUPĂ ACȚIUNE... 	35
3.1.1. Reactivi analitici indicatori de pH.....	35
3.1.2. Reactivi analitici indicatori redox	36
3.1.3. Reactivi analitici de adsorbție.....	36
3.1.4. Reactivi analitici de complexare	37
3.1.5. Reactivi analitici de precipitare	38
3.1.6. Reactivi analitici de fluorescență.....	38
3.1.7. Reactivi analitici catalitici	39
3.2. CLASIFICAREA REACTIVILOR ANALITICI DUPĂ NATURA LOR.....	39
3.2.1. Reactivi analitici anorganici.....	39
3.2.2. Reactivi analitici organici.....	39
4. CLASIFICAREA ANALITICĂ A IONILOR	49

4.1. CLASIFICAREA CATIONILOR ÎN GRUPE ANALITICE	49
4.1.1. Grupa I analitică de cationi – Grupa acidului clorhidric	49
4.1.2. Grupa a II-a analitică de cationi – Grupa hidrogenului sulfurat.....	51
Schema de separare a cationilor din grupa a II-a analitică de cationi	53
4.1.3. Grupa a III-a analitică de cationi – Grupa sulfurii de amoniu	54
4.1.4. Grupa a IV-a analitică de cationi – Grupa carbonatului de amoniu.....	55
Schema de separare a cationilor din grupa a IV-a analitică.....	56
4.1.5. Grupa a V-a analitică de cationi	57
4.2. CLASIFICAREA ANIONILOR ÎN GRUPE ANALITICE.....	57
4.2.1. Clasificarea anionilor în grupe analitice după Bünsen	58
Schema de separare a anionilor în grupe analitice.....	58
5. GRUPA I ANALITICĂ DE CATIONI	59
5.1. REACȚII ANALITICE ALE ARGINTULUI.....	59
5.2. REACȚII ANALITICE ALE PLUMBULUI.....	66
5.3. REACȚII ANALITICE ALE MERCURULUI.....	72
6. GRUPA A II-A ANALITICĂ DE CATIONI.....	75
SUBGRUPA SULFURILOR BAZICE.....	75
6.1. REACȚII ANALITICE ALE MERCURULUI.....	75
6.2. REACȚII ANALITICE ALE CUPRULUI.....	79
6.3. REACȚII ANALITICE ALE BISMUTULUI	85
6.4. REACȚII ANALITICE ALE CADMIULUI.....	89
SUBGRUPA SULFURILOR ACIDE	94
6.5. REACȚII ANALITICE ALE ARSENIULUI	94
6.6. REACȚII ANALITICE ALE STIBIULUI	98
6.7. REACȚII ANALITICE ALE STANIULUI.....	101
7. GRUPA A III-A ANALITICĂ DE CATIONI	105
SUBGRUPA ALUMINIULUI.....	105
7.1. REACȚII ANALITICE ALE ALUMINIULUI.....	105
7.2. REACȚII ANALITICE ALE CROMULUI	108
SUBGRUPA MANGANULUI.....	112
7.3. REACȚII ANALITICE ALE MANGANULUI.....	112
7.4. REACȚII ANALITICE ALE FIERULUI	115
7.5. REACȚII ANALITICE ALE COBALTULUI	119
7.6. REACȚII ANALITICE ALE NICHELULUI	121
7.7. REACȚII ANALITICE ALE ZINCULUI	123
8. GRUPA A IV-A ANALITICĂ DE CATIONI	126
8.1. REACȚII ANALITICE ALE CALCIULUI	126
8.2. REACȚII ANALITICE ALE STRONȚIULUI.....	128
8.3. REACȚII ANALITICE ALE BARIULUI.....	130
9. GRUPA A V-A ANALITICĂ DE CATIONI	132
9.1. REACȚII ANALITICE ALE LITIULUI.....	132
9.2. REACȚII ANALITICE ALE SODIULUI	133
9.3. REACȚII ANALITICE ALE POTASIULUI	134

9.4. REACȚII ANALITICE ALE AMONIULUI.....	136
9.5. REACȚII ANALITICE ALE MAGNEZIULUI	138
10. GRUPA I ANALITICĂ DE ANIONI.....	141
10.1. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI Cl^-	141
10.2. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI ClO^-	144
10.3. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI Br^-	145
10.4. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI I^-	147
10.5. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI CN^-	150
10.6. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI SCN^-	152
10.7. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	154
10.8. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	156
11. GRUPA A II-A ANALITICĂ DE ANIONI.....	157
11.1. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI S^{2-}	157
11.2. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI NO_2^-	160
11.3. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI CH_3COO^-	162
11.4. REACȚII ANALITICE ALE HCOO^-	163
11.5. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI CNO^-	164
12. GRUPA A III-A ANALITICĂ DE ANIONI.....	164
12.1. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI SO_3^{2-}	164
12.2. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI CO_3^{2-}	166
12.3. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI BO_2^-	167
12.4. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI HPO_3^{2-}	169
12.5. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI PO_3^-	170
12.6. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	171
12.7. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI IO_3^-	172
12.8. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	173
12.9. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	174
12.10. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$	176
13. GRUPA A IV-A ANALITICĂ DE ANIONI.....	177
13.1. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI PO_4^{3-}	177
13.2. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	178
13.3. REACȚII ANALITICE ALE IONILOR $\text{CrO}_4^{2-} / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	180
13.4. REACȚII ANALITICE ALE IONILOR $\text{AsO}_3^{3-} / \text{AsO}_4^{3-}$	180
14. GRUPA A V-A ANALITICĂ DE ANIONI.....	180
14.1. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI NO_3^-	180
14.2. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI ClO_3^-	181
14.3. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI ClO_4^-	183
14.4. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	183
14.5. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI MnO_4^-	184
15. GRUPA A VI-A ANALITICĂ DE ANIONI.....	185
15.1. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI SO_4^{2-}	185
15.2. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI F^-	187

15.3. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI SiF_6^{2-}	188
16. GRUPA A VII-A ANALITICĂ DE ANIONI	188
16.1. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI SiO_3^{2-}	188
17. ANALIZA GENERALĂ DE CATIONI ȘI ANIONI	189
17.1. ANALIZA PRELIMINARĂ.....	190
17.2. ANALIZA CATIONILOR	193
17.3. ANALIZA ANIONILOR	202
BIBLIOGRAFIE	205

1. LABORATORUL DE CHIMIE ANALITICĂ. NOȚIUNI INTRODUCTIVE GENERALE

1.1. NORME DE PROTECȚIA MUNCII ÎN LABORATOARELE DE CHIMIE

Deoarece în laboratoarele cu profil chimic se execută o gamă foarte variată de lucrări, folosindu-se în acest scop substanțe cu proprietăți fizico-chimice diferite, printre care substanțe agresive din punct de vedere chimic, inflamabile, explozive sau chiar toxice, precum și condiții speciale de lucru (presiune, vid, temperatură etc.), se impune luarea unor măsuri în vederea evitării accidentelor.

Principalele tipuri de accidente care se pot produce în laboratoarele chimice sunt: intoxicațiile, arsurile, traumatismele, electrocutările, exploziile etc. Aceste accidente pot fi evitate cu succes, dacă se respectă condițiile de lucru prescrise la executarea lucrărilor, condiții care trebuie în mod obligatoriu respectate și însușite prin instructaje temeinice. Răspunderea pentru nerespectarea acestor prescripții generale cu caracter normativ, după ce instructajul a fost făcut, revine fiecărei persoane în parte.

1. Instruirea personalului și studenților

Studenții care efectuează lucrări în laboratoarele de chimie, trebuie instruiți în domeniul protecției muncii și a pazei contra incendiilor, instructaj care trebuie să facă referire la noțiunile teoretice și practice aplicate în laborator:

- noțiunile teoretice înglobează capitolele și paragrafele speciale predate în cadrul diferitelor discipline, precum și cunoștințele de igienă și legislația muncii prevăzute pentru susținerea colocviului de practică productivă;
- instruirea practică se face pe grupe sau subgrupe, de către cadrul didactic care conduce lucrările de laborator, în prima ședință a fiecărui ciclu de lucrări.

După instruire și verificarea cunoștințelor, se va consemna într-un proces verbal numele și prenumele celor instruiți și ale cadrului care a efectuat instructajul, proces verbal semnat de toți participanții la instruire.

2. Reducerea surselor de nocivități

Pentru a diminua cât mai mult posibil producerea de nocivități, trebuie să se evite:

- căldura excesivă și radiațiile calorice excesive;
- umiditatea excesivă;
- fumul, gazele nocive, vaporii de solvenți, substanțele iritante sau mirositoare;
- curenții puternici de aer.

Manipularea vaselor și aparatelor de laborator în timpul experiențelor, trebuie să evite producerea intoxicațiilor și arsurilor.

Principalele reguli care trebuie respectate în laboratorul de chimie sunt:

- nu este permisă aplecarea asupra vaselor în care fierb lichide, mai ales caustice;
- absorbția lichidelor în pipetă, mai ales a celor caustice, se va face prin intermediul unui tub de cauciuc și, eventual, un vas de siguranță;

- ochii trebuie apărați în timpul experiențelor care produc stropi sau explozii, cu ajutorul ochelarilor de protecție, aceștia purtându-se și la lucrările care folosesc vidul;
- pulberile de orice natură, care viciază aerul prin natura procesului tehnologic, prin circulație, manipulări, descărcări, încărcări etc., trebuie evacuate prin aspirație forțată.

3. Securitatea muncii în laboratoarele de chimie

Pentru prevenirea accidentelor ce pot avea loc în laboratoarele unde se manipulează substanțe chimice (agresive, toxice, corozive, inflamabile și explozibile) se vor lua măsuri de:

- protecție, indiferent de gradul de pericol;
- înlăturare a posibilităților de accidentare prin schimbarea etichetelor sau utilizarea de ustensile contaminate;
- verificarea etanșeității utilajelor și de funcționare a aparatelor de măsură și control;
- interzicerea apropierii de amestecurile explozive a flăcării deschise sau alte surse de căldură;
- depozitarea cu atenție a substanțelor solide pulverulente care prezintă pericol de autoaprindere și explozie, cât și a acumulării lor în diverse locuri în cursul desfășurării procesului tehnologic.

4. Lucrările cu vasele și aparatele de laborator

Vasele și aparatele de laborator trebuie să fie bine întreținute și verificate înainte de întrebuințare. Totodată este obligatoriu ca:

- fiecare vas cu substanțe chimice să poarte o etichetă cu conținutul său;
- înainte de deschidere, tuburile și fiolele de sticlă sudate, conținând substanțe chimice, să fie răcite în prealabil;
- după terminarea lucrărilor, toate vasele să fie golite și spălate.

La încălzirea vaselor și aparatelor de laborator se va manifesta o grijă deosebită pentru a asigura:

- încălzirea cu precauție a vaselor de sticlă cu pereți subțiri, agitându-se continuu;
- încălzirea uniformă, pe toată suprafața a unui lichid dintr-o eprubetă (nu se va încălzi eprubeta la fund), iar poziția ei va fi înclinată într-o parte (nu spre cel care încălzește sau spre vecini);
- încălzirea pe sită cu azbest a baloanelor și paharelor mari cu lichid și nu direct în flacără;
- protejarea contra spargerii și împrăstierii cioburilor de sticlă în cazul vaselor în care se poate dezvolta o presiune.
- Manipularea vaselor și aparatelor de laborator în timpul experiențelor, trebuie să evite producerea intoxicațiilor și arsurilor.

5. Lucrările cu surse deschise

Pentru efectuarea în bune condiții a lucrărilor de laborator cu substanțe toxice sub formă de pulberi, vapori, gaze, soluții etc., care pot pătrunde în aerul din încăperi, este necesar ca:

- să se realizeze în nișe special amenajate, închise, decongestionate de aparate, utilaje sau reactivi care nu participă la experiență, fiind interzisă băgarea capului sub nișă;
- în timpul lucrărilor să se evite formarea în aerul încăperilor a gazelor inflamabile, amestecurilor explozive etc., iar aprinderea gazelor inflamabile se va face cu multă precauție;

- întrebuințarea rețelei de gaze în laboratoare se face cu deosebită precauție, în acest sens, deschiderea becurilor cu gaze să se facă treptat, având în prealabil flacăra adusă la gura becului, iar la părăsirea laboratorului, chiar pentru un timp scurt, să se stingă becul, lampa sau aparatul de încălzire;
- când se observă scurgeri de gaze să se stingă becurile, să se deschidă ferestrele, iar la terminarea lucrărilor să se verifice închiderea tuturor becurilor de gaz;
- consumul de gaze comprimate în lucrările de laborator trebuie făcut cu mare atenție; într-o încăpere nu se poate afla mai mult de un tub încărcat cu același gaz, iar consumul gazelor se va face exclusiv cu reducătoare de presiune, prevăzute cu manometre;
- în cazul producerii unei mari cantități de gaze sau vapori toxici, se deschid imediat ferestrele, se părăsește încăperea cu respirația reținută și nu se intră decât după completa aerisire a încăperii.

6. Lucrările cu lichide inflamabile și volatile

Experiențele în care sunt întrebuințate lichide inflamabile și volatile, cum sunt alcoolul, benzenul eterul etc., trebuie efectuate cu mare atenție, respectându-se cu strictețe următoarele reguli:

- pe mesele de lucru nu se vor așeza cantități prea mari de lichide inflamabile și volatile, ele se vor păstra în vase închise, evitându-se vărsarea lor pe mese, pardoseală sau chiuvetă;
- lichidele inflamabile și volatile nu se vor păstra sau folosi în apropierea focului. În caz de aprindere, se acoperă imediat cu o pătură sau cu nisip, se stinge becul de gaz și se scot vasele cu lichide inflamabile;
- încălzirea lor nu se va face direct în vase deschise, ci pe baie de apă, într-un balon cu condensator cu reflux;
- dacă se varsă o cantitate de lichid inflamabil, se sting becurile, se întrerup încălzitoarele electrice și se deschid ferestrele.

1.2. REGULI DE PREVENIRE A INCENDIILOR, EXPLOZIILOR ȘI ACCIDENTELOR DE MUNCĂ

1. Înainte de aprinderea gazului în încăpere, se vor verifica mai întâi robinetele de gaz, pentru a nu exista vreunul deschis sau defect.
2. Aprinderea gazului se va face cu chibrit, care apoi se va stinge înainte de a fi aruncat la gunoi.
3. Aprinderea focurilor și traversarea laboratoarelor cu hârtii aprinse este cu desăvârșire interzisă.
4. În încăperile în care se lucrează cu gaze inflamabile (metan, hidrogen etc.) nu sunt permise flăcările deschise.
5. În laboratoare este interzisă acumularea substanțelor inflamabile; ele se vor păstra numai în cantități minime necesare, în sticle închise și în locuri ferite de contactul cu focul.
6. Nu se va lucra cu substanțe inflamabile în apropierea focului.
7. În caz de incendiu se vor pune în funcțiune extintoarele din laborator și se vor folosi păturile și lăzile de nisip.
8. În caz de incendiu care nu poate fi stins prin forțe proprii, se vor chema imediat pompierii și se va anunța conducerea laboratorului.

9. Cu substanțele toxice se va lucra obligatoriu sub nișă.
10. Manipularea substanțelor toxice se va face numai de către cadre calificate, folosind mănuși de cauciuc, ochelari de protecție etc.
11. Păstrarea substanțelor toxice se face în dulapuri închise.
12. La distilări în vid, lucrări cu sodiu etc., se vor folosi ochelari de protecție.
13. Nu se vor arunca la canal metale alcaline, amidură de sodiu, mercur, acizi concentrați etc.
14. Manipularea aparatelor și recipientelor sub presiune se va face numai de către personal special instruit în acest sens.
15. Folosirea unsoarelor la garniturile tuburilor de oxigen este interzisă. Pericol de explozie! Tuburile de oxigen trebuie prinse de console cu cleme speciale.
16. Manipularea aparatelor electrice nu se va face cu mâinile umede, iar împământarea lor este obligatorie.
17. În fața meselor unde sunt instalate aparate electrice, se va așterne un covor de cauciuc sau de vinilin.
18. Când se execută operații mai periculoase, nu este permis niciodată ca cineva să fie singur în laborator.
19. Studenții și personalul nou angajat nu au voie să înceapă să lucreze fără a li se face un instructaj prealabil, semnând procesul verbal încheiat în acest sens sau fișa individuală.
20. Trusa de prim ajutor trebuie să fie întotdeauna completă.
21. În caz de accidente de muncă se va chema salvarea.
22. Înainte de plecare din laborator, ultimul va închide toate robinetele de gaz și apă și va deconecta aparatele electrice.

1.3. VASE ȘI USTENSILE DE LABORATOR

Eprubete simple sau eprubete gradate (figura 1), sunt utilizate pentru realizarea reacțiilor pe cale umedă.

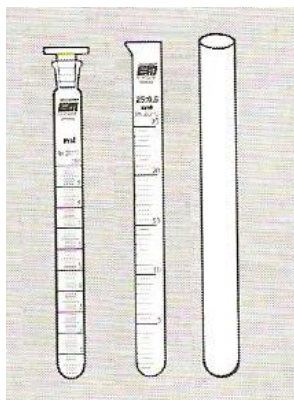


Figura 1. Eprubete gradate și simple

Pahare cilindrice cu cioc sau ***pahare Berzelius*** (figura 2), sunt utilizate pentru precipitare și pentru transvazarea precipitatului în timpul filtrării.

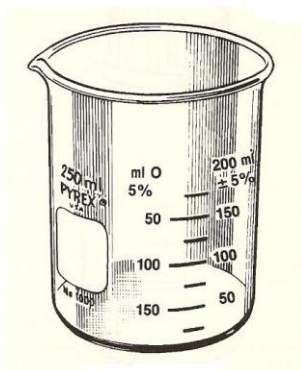


Figura 2. Pahar Berzelius

Flacoane conice, tip **Erlenmeyer** (figura 3) de 250 – 500 mL, folosite pentru colectarea soluțiilor filtrate și pentru determinările volumetrice.

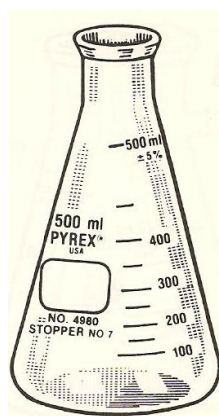


Figura 3. Pahar Erlenmeyer

Baghetele de sticlă (figura 4) lungi de 15 – 20 cm, cu diametrul de 3 – 5 mm. Baghetele trebuie să depășească cu aproximativ 7 cm înălțimea paharului și să fie rotunjite la capete, pentru a nu zgâria pereții paharului.



Figura 4. Baghetă de sticlă

Pisetă sau stropitor, de obicei baloane de sticlă sau plastic cu fund plat (figura 5), de diferite capacități (250 – 1000 mL) pentru apă distilată rece sau fierbinte, pentru soluții de spălare cu compoziții diferite în funcție de determinarea gravimetrică care se efectuează. Pisetele se folosesc pentru aducerea precipitatelor pe hârtia de filtru sau în creuzetul filtrant și spălarea lor și pentru multe alte operații.

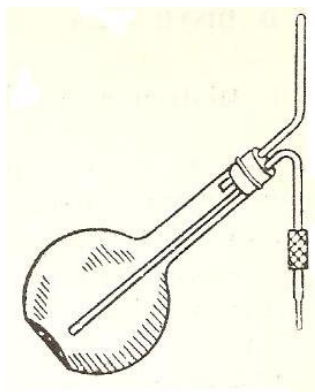


Figura 5. Pisetă din sticlă

Pâlnii de sticlă cu diametrul superior de aproximativ 6 cm și unghiul dintre pereții pâlniei de 60° se utilizează pentru filtrare sau pentru trasvazarea lichidelor dintr-un vas în altul. Tubul de scurgere al pâlniei trebuie să fie îngust (3 – 4 mm în interior) și cu o lungime mai mare decât înălțimea conului pâlniei. Așa-numitele „pâlnii pentru analiza cantitativă” au tubul de scurgere de 2 – 3 ori cât înălțimea conului pâlniei, iar puțin mai jos de vârful conului au o gătușă. Aceste pâlnii sunt cele mai recomandate, ușurând filtrarea și economisind timp. Pentru separarea amestecurilor de lichide nemiscibile se utilizează „pâlniile de separare”, care pot fi folosite și ca „pâlnii picurătoare”.

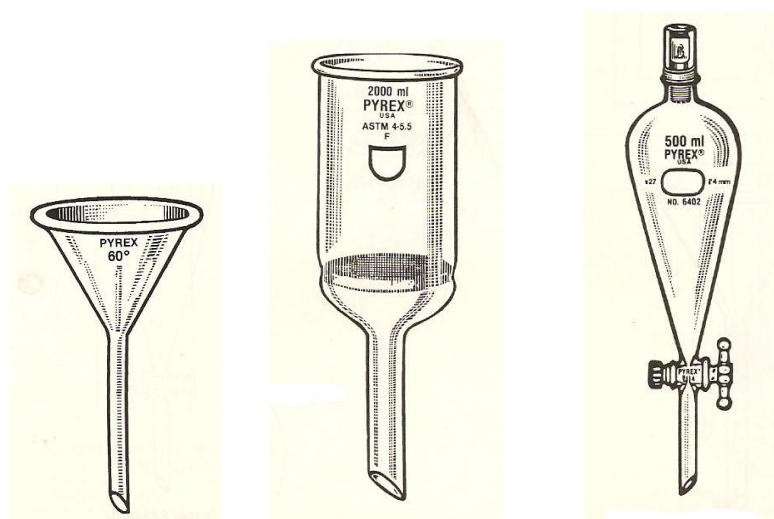


Figura 6. Pâlnii: pâlnie simplă, pâlnie masă filtrantă, pâlnie de separare

Pentru filtrare, ca masă filtrantă, se utilizează **hârtie de filtru calitativă**, în coli și **hârtie de filtru cantitativă**, în rondele de diferite diametre, cele mai obișnuite fiind cele cu diametrul de 9 și 11 cm.

Pachetele sau cutiile de hârtie de filtru au benzi diferit colorate după mărimea porilor și fabrica respectivă. De exemplu:

- hârtia de filtru cu **bandă albastră** - are porii foarte mici, fiind indicată pentru precipitate foarte fine, cum ar fi BaSO_4 ;
- hârtia de filtru cu **bandă albă** - are porii de mărime mijlocie și este cel mai des întrebuințată;
- hârtia de filtru cu **bandă neagră** - are porii mai mari și se întrebuințează pentru precipitatele gelatinoase, cum ar fi $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Trompa de apă (figura 7) este un dispozitiv de sticlă sau de metal, care servește pentru filtrarea la vid, prin aspirație, sau pentru obținerea vidului. Aceasta se realizează cu un curent de apă.

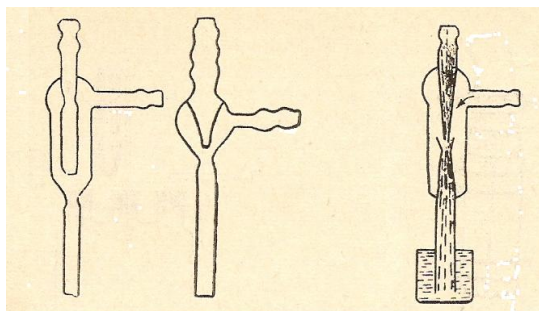


Figura 7. Trompe de apă

Exsicatorul de sticlă (figura 8) cu placă de porțelan ce se fixează în interiorul lui cu ajutorul unor dispozitive speciale, sau prin simplă sprijinire pe marginea interioară, se utilizează pentru uscarea substanțelor. Cea mai potrivită dimensiune a exsicatorului este de 15 – 16 cm pentru diametrul interior. Placa de porțelan are 4 – 5 găuri circulare, de mărime potrivită, pentru așezarea creuzetelor. În exsicator se introduc creuzete de porțelan calde. Prin răcirea lor în exterior se produce un ușor vid, astfel că se va deschide capacul exsicatorului prin alunecare. Marginile capacului exsicatorului trebuie unse cu o unsoare specială pentru realizarea unei cât mai bune etanșeități și totodată permite deschiderea ușoară prin apăsare și alunecare a capacului. În partea de jos a exsicatorului, pentru a menține atmosfera interioară cât mai uscată posibil, se pun substanțe care absorb vaporii de apă. De obicei se întrebuințează clorura de calciu anhidră, oxid de calciu, anhidridă fosforică, acid sulfuric concentrat, hidroxid de sodiu sau de potasiu (când sunt vapori acizi). Oricare ar fi substanța deshidratantă, atmosfera din exsicator nu devine total uscată, totdeauna tensiunea de vapori ajunge la un anumit echilibru în raport cu substanța absorbantă. Unele exsicatoare sunt dotate cu dispozitive de realizare a vidului interior.

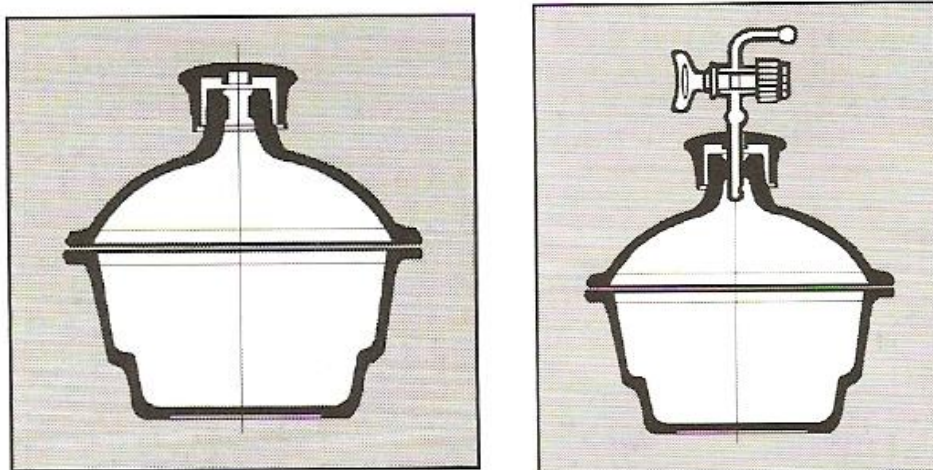


Figura 8. Exsicatorul simplu și exsicatorul vidat

MĂSURAREA VOLUMELOR

Vasele de măsurat volume se pot împărți în două clase:

1. **vase gradate pentru umplere**, al căror semn indică volumul pe care îl măsoară;
2. **vase gradate pentru golire**, al căror semn indică până unde se va umple vasul, ca apoi, la golire să măsoare volumul indicat de gradația corespunzătoare.

Această diferență între cele două tipuri de vase volumetrice constă în faptul că la golire, o parte din lichid aderă la pereții vasului, deci volumul vasului pentru golire este mai mare decât volumul lichidului pe care îl măsoară, la golire, în timp ce vasele pentru umplere este evident că volumul lichidului pe care-l măsoară este identic cu volumul vasului.

Pe fiecare vas se află gravată capacitatea, precum și temperatura de etalonare, de forma: 500 mL U 20° sau 500 mL G 20°, adică vasul are o capacitate de 500 mL și este gradat pentru umplere la 20°C sau, în cazul celălalt, pentru golirea aceluiași volum. Vasele întrebuițate în volumetrie sunt confecționate din sticlă cu o rezistență chimică mare și stabilă la variații de temperatură, în scopul realizării unei stabilități suficiente a soluțiilor.

Baloanele cotate sunt vase pentru umplere, au fundul plat, gât lung și dop rodat. Pe gâtul balonului se marchează un semn circular care indică limita de umplere pentru volumul scris pe balon. Baloanele cotate se întrebuițează pentru prepararea soluțiilor de o concentrație anumită și exactă. Baloanele cotate se folosesc pentru pregătirea soluțiilor titrate, plecând de la substanțe titrimetrice. În acest scop, substanța cântărită se introduce în balon, apoi se adaugă apă. După dizolvare se așteaptă puțin pentru egalizarea temperaturii, mai ales pentru acele substanțe a căror dizolvare este însoțită de absorbție sau de degajare mai mare de căldură. Se aduce apoi cu apă aproape de semn, apoi dacă deasupra semnului sunt picături de apă, acestea se iau cu o hârtie de filtru înfășurată sul, după care se completează cu apă până la semn cu ajutorul unei pipete, având grijă să nu se mai ude gâtul. Se astupă balonul și, prin răsturnare de câteva ori, se omogenizează conținutul.

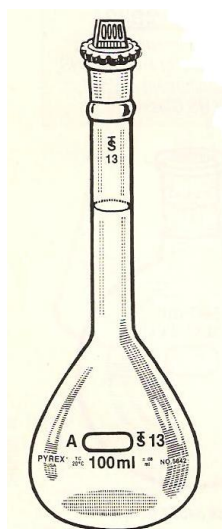


Figura 9. Balonul cotat

Cilindri gradați (figura 10) sunt vase pentru umplere, mult mai puțin precise decât baloanele cotate și de aceea se folosesc numai pentru măsurători aproximative. Aceștia au diverse capacități: de 10, 25, 100, 250 mL etc.

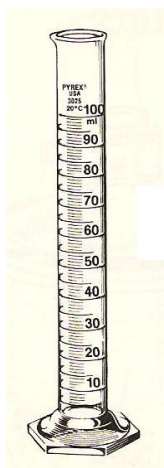


Figura 10. Cilindrul gradat

Pipetele (figura 11) sunt vase pentru golire și sunt de două categorii:

- pipete fără gradații intermediare, cu care se poate măsura volumul înscris pe aceasta;
- pipete cu gradații intermediare, care pot măsura și volume mai mici decât cel înscris și sunt gradate în mililitri și în fracțiuni de mililitru.

Pentru a măsura cu pipeta un anumit volum, se introduce vârful pipetei în lichid și se aspiră până când lichidul depășește gradația. Se astupă repede, cu degetul arătător umezit în prealabil, se șterge vârful pipetei cu hârtie de filtru și apoi se lasă să se scurgă lichidul până când marginea inferioară a meniscului este tangentă la semn. Se aduce apoi pipeta cu vârful atingând peretele interior al vasului în care urmează să se introducă lichidul măsurat și se lasă să se scurgă liber. După 15 – 20 secunde se trage încet vârful de-a lungul vasului, fără a se sufla lichidul care a rămas.

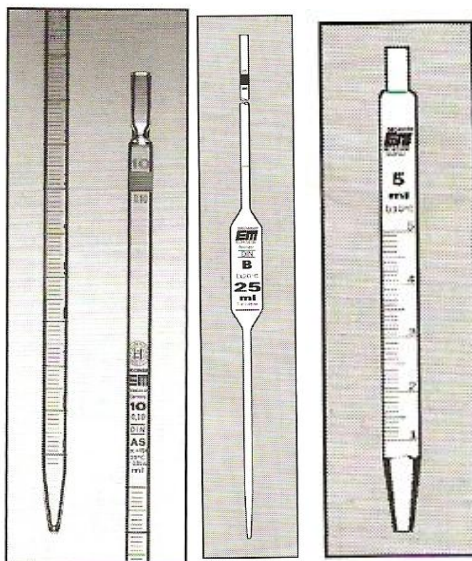


Figura 11. Pipete de diverse forme

Biuretele (figura 12) sunt vase pentru golire, alcătuite dintr-un tub gradat, care la partea inferioară are un dispozitiv cu ajutorul căruia se poate închide sau regla curgerea lichidului.

În timpul lucrului, biuretele se fixează vertical în stativ și după umplere până peste semn, prin deschiderea robinetului sau al dispozitivului pe care îl are, se scurge lichidul, până când meniscul inferior va fi tangent la gradație (pentru lichide incolore), iar pentru cele colorate până când meniscul superior va fi tangent la gradație.

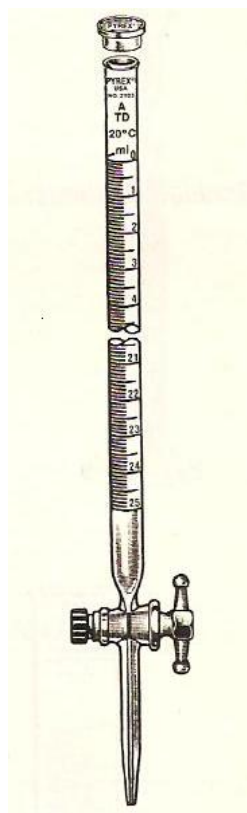


Figura 12. Biureta

1.4. VASE ȘI USTENSILE DIN PORȚELAN ȘI DIN ALTE MATERIALE

Creuzetele din porțelan (figura 13) sunt folosite pentru arderea filtrului, calcinarea precipitatului și cântărirea lui. Creuzetele sunt de diferite mărimi, de formă joasă și largi, de formă înaltă și mai înguste.

Pentru precipitatele ce trebuie arse în curent de gaze, de exemplu în curent de hidrogen, se întrebuintează creuzete Roose, cu capac găurit, pentru introducerea tubului prin care se aduce gazul. Creuzetele Roose au formă înaltă și sunt confecționate din porțelan poros, nesmălțuit sau smălțuit numai pe jumătatea superioară.

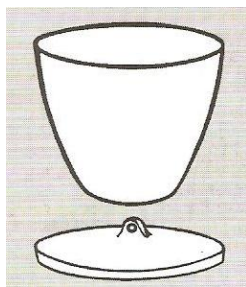


Figura 13. Creuzet și capac

Creuzetele Gooch sunt creuzete din porțelan, cu fund găurit cu multe găuri mici. Ele au o rondelă mobilă de porțelan, prevăzută de asemeni cu găuri mici. Între fundul creuzetului și rondelă se pune un strat de azbest, iar deasupra rondelii un al doilea strat de azbest. Aceste creuzete sunt foarte rar întrebuințate astăzi.

Capsule de porțelan (figura 14) sunt folosite pentru multe operații cantitative, deoarece porțelanul smălțuit este mai rezistent decât sticla, față de soluțiile alcaline. În capsule se va face mai ales evaporarea soluțiilor alcaline și amoniacale.

La determinarea elementelor alcaline, pentru îndepărtarea sărurilor de amoniu prin volatilizare, se pot întrebuința și **capsule de cuarț sau de platină**.

Acolo unde nu se pot întrebuința vase sau ustensile din alte materiale (sticlă, porțelan, cuarț etc.), se întrebuințează vase și ustensile confecționate din *platină*. Platina are avantajul unui punct ridicat de topire (1773°C), are rezistență mecanică și suportă variații mari și rapide de temperatură (șocuri termice), fiind rezistentă și față de mulți reactivi. De exemplu, descompunerile și evaporările cu acid fluorhidric nu se pot face decât în vase de platină, deoarece sticla sau porțelanul sunt corodate puternic de acidul fluorhidric, din SiO_2 și silicați rezultând produsul volatil SiF_4 . Vasele de platină se pot folosi și pentru anumite dezagregări, calcinări etc.

În locul vaselor de sticlă sau porțelan, se pot folosi în special *creuzete și capsule de cuarț*. Vasele de cuarț sunt transparente ca sticla sau lăptoase din cauza unor bule mici de gaz conținute în masa cuarțului.

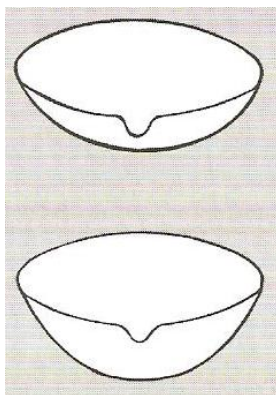


Figura 14. Capsule de porțelan

Creuzetele și capsulele de nichel, argint sau aur sunt stabile la soluții alcaline sau topituri alcaline. În cazuri mai rare se utilizează și *creuzete de oțel* pentru dezagregări prin topire alcalină a minereurilor cu sulfuri. În timpul dezagregării, creuzetul se corodează puternic și, în acest caz, nu poate fi dozat fierul din minereuri.

Cleștele pentru creuzete, (figura 15) confecționat din nichel, oțel inoxidabil, alamă sau aluminiu, este folosit la manipularea creuzetelor curate și uscate. Pentru creuzete de platină, vârful cleștelui trebuie să fie îmbrăcat în foiță de platină, sau se poate folosi un clește de nichel.

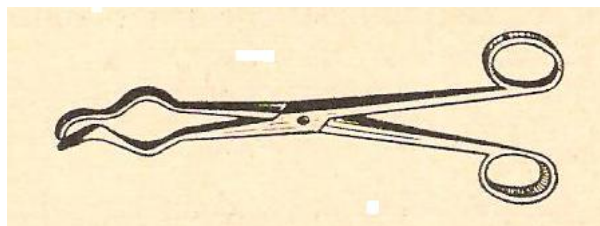


Figura 15. Clește pentru creuzete

Becurile de gaz (figura 15) sunt de mai multe modele, Bunsen, Teclu sau Meker. Există și dispozitive speciale, cu care se pot obține flăcări mai mari sau mai mici, mai late sau în cruce, în formă de rozetă etc.



Figura 15. Becuri de gaz

Pentru evaporarea încetă a soluțiilor se întrebuițează **băi de apă sau de vapor**. Cele mai practice sunt cele cu nivel constant de apă.

CURĂȚIREA VASELOR DE LABORATOR

Înainte de a fi folosite pentru noi determinări cantitative, vasele trebuie să fie perfect curate. Curățirea se face prin spălare cu apă sau alți solvenți potriviți (acizi diluați sau concentrați, hidroxid de amoniu, cu alcool, acetonă etc.).

Sticla, porțelanul, cuarțul etc. se curăță ușor de urmele de grăsime cu un amestec de acid sulfuric concentrat și bicromat de potasiu sau de sodiu, numit și amestec cromic. În timpul curățirii, vasul conținând amestec cromic se rotește astfel încât amestecul să atingă toată suprafața interioară a vasului. Acest amestec acționează ca un agent oxidant și îndepărtează astfel grăsimea prinsă pe suprafața sticlei sau a porțelanului. Curățirea se face mai repede la cald, iar dacă vasul de curățat nu se poate încălzi (pipete, biurete etc.), atunci se lasă să stea cu soluția cromică la rece, mai multe ore sau peste noapte. Înainte de a se folosi amestecul cromic, vasele se vor spăla cu apă de la robinet și apoi cu apă distilată, spre a îndepărta mai ales clorurile sau bromurile și alte eventuale combinații care, sub acțiunea amestecului cromic, ar dezvolta clor, brom etc. După ce vasele au fost spălate cu amestec cromic, se spală bine cu multă apă de la robinet, apoi cu apă distilată, și după ce s-a scurs și ultima picătură de apă, se lasă să se scurgă cu gura în jos pe un stativ cu bețișoare

din lemn sau cu gura în sus, într-un loc cald sau în etuvă. În nici un caz paharele nu trebuie șterse în interior cu cârpa, ci cel mult pe dinafară. Pentru a putea aprecia dacă un vas de sticlă este perfect curat, trebuie spălat pe dinafară cu multă grijă. Pe pereții interiori ai vasului curat, mai ales pipete, biurete, baloane cotate, nu trebuie să rămână picături de apă după ce s-au uscat în parte.

Uscarea cu alcool și eter nu este prea recomandabilă mai ales pentru vasele gradate, deoarece totdeauna aceste lichide lasă urme de grăsimi pe pereții vaselor care, ulterior, nu mai sunt complet umeziți de soluții.

Amestecul cromic se prepară astfel: se dizolvă 25 g bicromat într-un flacon de sticlă conținând 50 mL apă caldă; se răcește repede flaconul cu apă de la robinet și nu se iau în considerare cristalele fine separate la răcire, ci se adaugă încet și sub agitare acid sulfuric tehnic concentrat, până la 500 mL. În loc de 25 g de bicromat de sodiu se pot folosi 15 g CrO_3 . Dacă amestecul cromic se diluează cu multă apă, se formează un precipitat roșu CrO_3 , care poate fi din nou dizolvat prin adăugare de acid sulfuric concentrat. Amestecul cromic folosit repetat își schimbă culoarea spre verde când nu mai este oxidant, datorită reducerii $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ la Cr^{3+} .

Pentru același scop, în loc de amestec cromic, se întrebuițează și o *soluție alcalină de KMnO_4 sau o soluție de KMnO_4 acidulată cu acid sulfuric*. La spălare cu amestec permanganat de potasiu și acid sulfuric, vasele de curățat nu trebuie să aibă urme de lichide organice (benzină, sulfură de carbon, alcool etc.), deoarece se pot produce explozii.

Pentru spălarea vaselor de sticlă sau de porțelan se mai pot întrebuița, fie numai *acizi tari concentrați*, fie *soluții alcoolice de hidroxizi alcalini*, *soluții apoase de săpun sau detergenți etc.*, toate la rece sau la cald.

Baloanele și flacoanele conice se pot spăla și astfel: se introduc bucățele de hârtie poroasă și nisip cu puțină apă (soluție de săpun, acid clorhidric etc.), se astupă și se scutură bine. Apoi, se aruncă conținutul și se spală cu apă. Procedând astfel se folosește concomitent puterea de absorbție a celulei și capacitatea de dizolvare a acizilor sau alcaliilor. Se mai utilizează și *curățirea cu aburi*, introducând în vasul respectiv vapori de apă timp mai îndelungat.

Curățirea creuzetelor de porțelan sau de cuarț se poate face prin fierbere cu acizi tari sau prin topire cu puțin piro-sulfat de potasiu.

Creuzetele filtrante, ca și cele obișnuite, se curăță în funcție de natura precipitatului care se află în creuzet, după ce cea mai mare parte din acesta se îndepărtează cu o spatulă. Astfel halogenurile de argint se dizolvă în soluție de KCN sau se reduc la Ag metalic cu Zn și H_2SO_4 diluat și apoi se spală cu apă, iar Ag se dizolvă în acid azotic; $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ se fierbe cu HCl; BaSO_4 cu acid sulfuric concentrat, fosfomolibdatul de amoniu cu amoniac; sulfurile insolubile în acizi se tratează cu apă regală sau cu brom și CCl_4 etc. După aceea creuzetele se fierb cu apă distilată, iar cele filtrante se spală prin aspirație la trompă cu apă fierbinte.

Obiectele din platină se curăță mai întâi mecanic prin frecare cu apă și carbonat de bariu sau cu nisip fin de mare cu granule rotunjite. După aceasta se încălzește cu HCl care nu conține HNO_3 sau cu HNO_3 care nu conține HCl, ca să nu dea apă regală, care dizolvă platina. Dacă aceasta nu este suficient, atunci reziduul se topește fie cu Na_2CO_3 , fie cu KHSO_4 (care trece în $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$), cu borax sau cu amestec de borax și Na_2CO_3 . Masa topită se aruncă în cea mai mare parte, iar ceea ce rămâne prins de pereți se dizolvă în apă caldă. Se spală bine cu apă, se șlefuieste cu nisip umed cu granule fine, rotunjite, se spală din nou cu apă și se calcinează. Șlefuirea este necesară, deoarece cu cât suprafața platinei este mai lucioasă, cu atât va fi mai puțin atacată de diferiții reactivi chimici și cu atât mai ușor se va îndepărta topirea din creuzet. Când creuzetul sau capsula de platină s-a deformat, pereții se pot îndrepta cu ustensile din lemn.

1.5. TEHNICI DE LABORATOR PENTRU REALIZAREA REACȚIILOR ANALITICE

Obiectivul analizei calitative este acela de a identifica ionii prezenți într-o probă de analizat.

Procedura uzuală constă în a se lucra cu o soluție conținând toți ionii unei anumite grupe analitice (o soluție „cunoscută”). Pentru o probă necunoscută care conține unul sau mai mulți ioni ai grupe respective, se realizează reacțiile de identificare și se compară cu cele pentru soluția „cunoscută”. Apariția anumitor reacții și absența altora vor permite să se determine care ioni sunt prezenți în proba „necunoscută”. O astfel de identificare a ionilor necesită proceduri de lucru foarte riguroase. Pe măsură ce se realizează analizele în laborator, se constată că anumite proceduri se utilizează cu regularitate. În cele ce urmează se vor descrie cele mai utilizate dintre acestea și se vor prezenta câteva practici de laborator care ajută la consolidarea experienței de laborator.

Echipamente si tehnici de laborator

Cu câteva excepții, echipamentul necesar pentru analiza calitativă este același cu cel utilizat în laboratoarele de chimie generală.

Întreținerea echipamentului

Este esențial ca toate echipamentele de sticlă să fie perfect curate înainte de utilizare. Este recomandat ca eprubetele curate, baghetele și echipamente similare să fie păstrate într-un stativ, pe parcursul desfășurării ședinței de laborator. Când sunt mai multe vase murdare, acestea se spală toate odată.

Este recomandat ca spălarea să se facă cu detergent și apă și apoi clătirea cu apă demineralizată. Această operație se efectuează la sfârșitul fiecărei ședințe de laborator.

Etichetarea și păstrarea probelor

Pentru a se evita confuziile sau pierderea accidentală a probelor se recomandă marcarea eprubetelor cu marker sau cu etichete. Marcarea este importantă mai ales când se păstrează o probă pentru o perioadă mai lungă de timp. În acest caz, recipientul trebuie bine închis, pentru a se evita contaminarea probei sau evaporarea solventului.

Prelevarea și pregătirea probei

Proba de analizat reprezintă porțiunea din materialul de analizat pe care se aplică procedeele experimentale în vederea obținerii rezultatului. Ea se obține diferit în funcție de material și de scopul în care se efectuează analiza.

Analiza în scop științific, *analiza structurală*, se execută pe probe aduse la un grad avansat de puritate.

Analiza în scop tehnic, *analiza de rutină*, se execută pe o *probă medie*, obținută din materialul de analizat. Aceasta trebuie să aibă o compoziție identică, din punct de vedere calitativ și cantitativ, cu compoziția medie a materialului de analizat.

În cazul substanțelor solide, proba medie se obține prin prelevarea unor porțiuni din diferite regiuni ale materialului de analizat; acestea se supun omogenizării, mărunțirii, cernerii și reducerii cantității în etape succesive, astfel încât, în final, compoziția calitativă și cantitativă a probei obținute să fie reprezentativă pentru întregul material de analizat și să permită efectuarea tuturor determinărilor necesare.

Aducerea probei într-o formă care poate fi analizată

Aplicarea oricărui procedeu de analiză este precedată de etapa aducerii probei într-o formă convenabilă efectuării determinărilor (*pretratare*). În funcție de metodele care urmează a fi utilizate și de cantitatea analiților din probă, se poate recurge la *dizolvare*, *dezagregare*, *preconcentrare*, *modificarea stării de agregare etc.*

Deoarece metodele care au la bază reacții chimice se realizează cel mai adesea în soluție, ne vom referi în continuare la aducerea probei în soluție prin dizolvare și dezagregare.

Dizolvarea este rezultatul unui complex de fenomene la care participă solutul și solventul, dependent de structura acestora: se desfac legăturile existente între particulele de solut ca și cele dintre moleculele de solvent și se formează noi legături între particulele de solut și cele de solvent.

Solubilitatea se determină pe o mică porțiune din proba de analizat (0,1 – 0,5 g) în prezența a 5 – 10 mL solvent, eventual la încălzire.

Solvenții frecvent utilizați la dizolvare sunt:

A. Apa demineralizată

Pentru prepararea soluțiilor se utilizează apa demineralizată sau apa distilată. Niciodată nu se utilizează apa de la robinet ca și reactiv.

B. Solvenții organici (alcooli, derivați halogenați ai hidrocarburilor, hidrocarburi)

Aceștia trebuie să exercite un efect rapid de dizolvare asupra întregii cantități de probă. În unele cazuri, se recurge la amestecuri de solvenți.

La determinarea solubilității probei de analizat, *solvenții se folosesc în* următoarea ordine: apă, solvenți acizi, solvenți bazici sau amestecuri dezagregante solide. Aducerea în soluție a probei cu ajutorul reactivilor acizi sau bazici este cunoscută sub numele de dezagregare.

La dizolvarea în apă a *electroliților reali* (săruri, baze tari și unii oxizi – caracterizați prin rețea alcătuită din ioni pozitivi și negativi), are loc eliberarea ionilor din rețea sub formă hidratată. Soluțiile acestor electroliți sunt bune conducătoare de electricitate deoarece la dizolvare are loc distrugerea rețelei cristaline și ionii eliberați se pot mișca liber.

La dizolvarea *electroliților potențiali* (acizi, alte substanțe covalente) ionizarea se produce prin ruperea legăturilor covalente și formarea perechilor de ioni. Constanta dielectrică mare a apei determină fenomenul de disociere, desfacerea perechilor de ioni în ioni liberi. Soluțiile apoase ale acestor electroliți conduc curentul electric ca urmare a fenomenelor de ionizare și disociere.

Foarte multe probe prezintă dezavantajul de a nu fi solubile în apă sau în solvenți comuni; de exemplu, unii oxizi și silicați metalici, polimeri cu masă moleculară mare, probe de țesuturi animale etc. Trecerea analiților din aceste probe în forme solubile necesită tratarea probei cu acizi sau baze tari, cu agenți oxidanți sau reducători.

Dezagregarea se execută *pe cale umedă* – cu reactivi în stare lichidă și *pe cale uscată* – când proba și agentul dezagregant sunt aduși în topitură la 300 – 1000°C. Agentul dezagregant se utilizează, de obicei, în cantități de aproximativ zece ori mai mari decât masa probei.

De regulă, folosirea agenților dezagreganți la aducerea probei în soluție crește dificultatea analizei prin introducerea unor specii chimice străine care pot interfera determinările, fiind necesare operații suplimentare pentru îndepărtarea acestora.

Dezagregarea acidă pe cale umedă reprezintă o modalitate curentă de dizolvare. Se folosesc acizi minerali, de obicei în soluții apoase de diferite concentrații, la rece și la cald.

Acidul clorhidric de densitate 1,125 g/mL (cca. 25 %) sau de densitate 1,19 – 1,20 g/mL (37,23 – 39,11 %) formează cloruri solubile; prezintă avantajul că este volatil și excesul poate fi ușor îndepărtat prin evaporare.

Acidul azotic de densitate 1,18 – 1,19 g/mL (29,30 – 30,88 %) sau de densitate 1,41 – 1,42 g/mL (67,50 – 69,80 %) formează nitrați solubili în apă. Se descompune la încălzire și se poate îndepărta prin evaporare. Deoarece manifestă și acțiune oxidantă, de cele mai multe ori, este necesară îndepărtarea excesului de acid prin evaporare la sec și transformarea nitraților în cloruri, prin tratare cu acid clorhidric concentrat.

Acidul sulfuric de densitate 1,84 g/mL (95,60 %) este o substanță fixă, cu punct de fierbere ridicat (cca. 340°C), al cărui efect de dizolvare se datorează și temperaturii ridicate la care se poate lucra. Dizolvă fluorurile insolubile și fluorsilicații. Are, de asemenea, acțiune deshidratantă și oxidantă asupra substanțelor organice și servește la îndepărtarea acestora din probă.

Apa regală este un amestec de trei părți acid clorhidric concentrat (densitate 1,19 g/mL) și o parte acid azotic concentrat (densitate 1,41 g/mL).

La tratarea probei cu apă regală se obțin cloruri solubile. Excesul de reactiv se poate îndepărta prin evaporare.

Pentru dezagregarea diferitelor substanțe se mai pot folosi: acid percloric, amestec de acid fluorhidric și acid sulfuric etc.

Dezagregarea acidă pe cale uscată se realizează în prezența KHSO_4 sau a piro-sulfatului de potasiu $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. De asemenea substanța de analizat se amestecă cu o cantitate de dezagregant de zece ori mai mare, apoi este introdusă într-un creuzet și se încălzește până la topire amestecului.

Dezagregarea alcalină folosește hidroxizii alcalini, boraxul, metaboratul de litiu, carbonații alcalini etc. la dizolvarea unor silicați, sulfati, fluoruri naturale etc.

Dezagregarea alcalină oxidantă se practică în prezența carbonatului de sodiu în amestec cu nitrat de potasiu sau peroxid de sodiu, care au rol oxidant. Servește la dezagregarea oxizilor puternic calcinați, a minereurilor de arsen, a unor aliaje.

Dezagregarea alcalină reducătoare utilizează amestecuri formate dintr-un agent dezagregant alcalin și o substanță cu funcție reducătoare, de exemplu KCN.

Dezagregarea alcalină prin sulfurare se efectuează în prezența unui amestec de sulf și carbonat de sodiu. La topirea amestecului rezultă polisulfura de sodiu care dizolvă sulfuri de arsen, de stibiu, de staniu etc.

Încălzirea soluțiilor

Adesea este necesar să se încălzească soluțiile. Această operație se realizează de obicei pe o baie de apă, care constă într-un pahar de 100 sau 150 mL umplut cam două

treimi cu apă distilată. Nu se utilizează apa de la robinet deoarece aceasta lasă reziduuri în urma fierberii.

Paharul se așează pe o sită de azbest și se încălzește la flacăra unui bec de gaz. Dacă paharul este prevăzut cu un suport metalic pentru introducerea eprubetelor, se pot încălzi mai multe eprubete în același timp.

Pentru manipularea eprubetelor fierbinți se utilizează fie un clește special sau unul improvizat în laborator.

Răcirea soluțiilor

Pentru a răci soluția dintr-o eprubetă fie se utilizează jetul de apă de la robinet sau un pahar conținând apă cu gheață.

Evaporarea soluțiilor

Atunci când este necesar să se reducă volumul unei soluții sau chiar evaporarea acesteia aproape de sec, se utilizează o capsulă de porțelan. Dacă aceasta este prevăzută cu un mâner, încălzirea se poate realiza direct pe flacăra. Proba se încălzește ușor, la flacăra mică, pentru a se evita supraîncălzirea sau împrôscarea. Temperatura poate fi controlată prin trecerea probei de câteva ori prin flacăra, înainte de începerea evaporării propriu-zise.

Precipitarea

Pentru realizarea unei precipitări se adaugă cantitatea indicată de agent de precipitare și se agită soluția cu ajutorul unei baghete de sticlă. Se încălzește soluția pe baia de apă. Unele precipitate se formează mai lent și precipitarea completă se realizează într-un interval de timp mai mare. Când se consideră că precipitarea este completă, proba se centrifughează sau se filtrează. Înainte de îndepărtarea supernatantului se verifică dacă precipitarea a fost completă. Testul constă în adăugarea unei picături din reactivul de precipitare. Dacă precipitarea este incompletă, se va mai forma precipitat. În acest caz se mai adaugă câteva picături de reactiv de precipitare, se amestecă, centrifughează și se testează pentru precipitarea completă.

2. CLASIFICAREA REACȚIILOR UTILIZATE ÎN CHIMIA ANALITICĂ

După modul în care se execută, reacțiile sunt de două feluri:

- reacții pe cale uscată;
- reacții pe cale umedă.

2.1. REACȚII ANALITICE PE CALE USCATĂ

Se mai numesc și reacții preliminare pe cale uscată, deoarece se execută încă de la începutul analizei, direct pe sarea uscată. Această etapă a analizei oferă rezultate imediate asupra compoziției probei de analizat, informații verificate apoi de reacțiile pe cale umedă.

Din categoria reacțiilor pe cale uscată amintim: reacția de colorare a flăcării becului de gaz, încălzirea în tub închis, încălzirea pe cărbune, formarea perlelor, reacția pe capacul de creuzet, comportarea față de alcalii, comportarea față de acidul sulfuric diluat sau concentrat, la rece sau la cald, reacția cu acid sulfuric și etanol, reacția heparului.

2.1.1. Reacția de colorare a flăcării becului de gaz

În această reacție se observă culoarea pe care o imprimă flăcării incoloră a unui bec de gaz, sărurile volatile, aduse la incandescență.

Reacția se execută în modul următor:

- pe o sticlă de ceas se pune substanța de analizat;
- se adaugă, pe marginea ei, o picătură de HCl concentrat și se înclină astfel încât să vedem contactul între HCl și substanță; acidul clorhidric concentrat se adaugă în vederea transformării cationilor metalici din sare în cloruri volatile;
- se amestecă apoi sarea cu o baghetă de oxid de magneziu sau ansă de platină;
- se introduce ansa sau bagheta pe care s-a depus sare, în flacăra incoloră a unui bec de gaz;
- se observă culoarea caracteristică flăcării, culoare din care se obțin rezultate prețioase.

Pentru flacăra oxidantă, colorațiile caracteristice sunt exprimate în tabelul 1.

Lumina sodiului este absorbită de o sticlă albastră de cobalt, sau mai corect de Didin care permite punerea în evidență a K^+ ce emite o colorație violetă.

Pentru metalele care colorează flacăra în roșu sau în roșu-violet în prezența sodiului se poate confunda flacăra cu cea a calciului.

Pentru cantități mici trebuie privită flacăra printr-o sticlă albastră de cobalt pentru a elimina radiația galbenă de Na^+ .

Spre deosebire de Sr^+ , la Li^+ flacăra se colorează imediat și durează puțin, iar la Sr^+ apare greu, dar durează destul de mult.

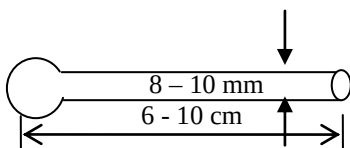
Na^+ împiedică identificare K^+ . Din acest motiv se privește flacăra prin sticlă albastră de cobalt.

Tabelul 1. Identificarea cationilor metalici în funcție de colorația flăcării oxidante a becului de gaz

Cationul	Colorația flăcării
Na^+	Galben
Ca^{2+}	Roșu-cărămiziu
Sr^{2+}	roșu-purpuriu
Li^+	roșu-carmin
K^+	Violet
Rb^+	Violet
Cs^+	Violet
In^{3+}	Violet-albăstrui
Ba^{2+}	galben-verzui
Tl^+	Verde
Cu^{2+}	verde-albastru
Bi^{3+}	verde deschis
$\text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}$	alb-albăstrui
Pb^{2+}	alb-albăstrui
$\text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}$	alb-albăstrui

2.1.2. Încălzirea în tub închis

Pentru aceasta se folosește un tub de sticlă închis la un capăt, de circa 6 –10 cm lungime și cu diametrul de 8 – 10 mm.

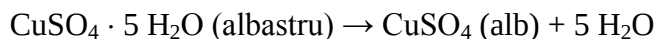


În tub se introduce substanța de analizat, iar tubul ținut aproape orizontal, se încălzește treptat în flacăra unui bec de gaz, până când tubul devine incandescent.

Se pot observa următoarele modificări:

- **apariția picăturilor de apă** pe părțile reci ale tubului: aceasta arată posibilitatea existenței apei de umectare, a apei de cristalizare, a apei combinate chimic sau a apei rezultate din procesele de descompunere.
- **formarea unor sublimat sau oglinzi metalice:**
 - *Sublimat albe:* As_2O_3 , Sb_2O_3 , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , SeO_2 , săruri de amoniu, diverși compuși organici cu azot etc.;
 - *Sublimat negru:* I_2 , Sb_2S_3 , Hg , HgS , amalgame etc.;
 - *Oglinzi metalice negre:* As , Sb , Cd , Zn , aliaje de Cd sau Zn etc.;
 - *Sublimat galben:* S , As_2S_3 , As_2S_5 , AgI .
- **modificarea culorii probe:** prin descompunere termică, majoritatea substanțelor suferă modificări de culoare. Pentru unele colorate, acestea se pot decolora:

Exemplu:



Alte substanțe pot forma reziduu negru. Aceasta poate avea două cauze: apariția la descompunere a unor oxizi de metale grele (existente în probă) sau carbonizarea unor probe organice.

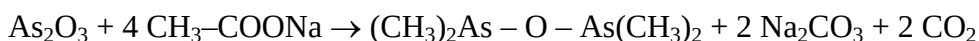
Pentru diferențierea celor două reziduuri negre se adaugă câteva cristale de KNO_3 și se continuă încălzirea. În cazul probelor organice, cărbunele existent se aprinde arzând cu flacără vie, culoarea dispărând.

- **degajarea de produși volatili:** prin încălzire se pot degaja o serie de gaze incoloră sau colorate, inodore sau mirositoare (tabelul 2.).

Tabelul 2. Identificarea substanțelor în funcție de gazele degajate la încălzirea în tub închis

Culoarea	Caracteristicile	Gazul	Substanțe posibile
Gaz incolor	Inodor. Nu întreține arderea. Barbotat în soluție de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ formează un precipitat alb.	CO_2	Carbonați, oxalați, bicarbonați
	Inodor. Întreține arderea.	O_2	Substanțe oxidante
	Inodor. Arde cu flacără albastră.	CO	Acid oxalic
	Miros înțepător	SO_2	Sulfuri, sulfiți, tiosulfați
		HCl	Cloruri
		NH_3	Săruri de amoniu
Gaz verde	Miros sufocant	Cl_2	Cloruri în prezență de oxidanți
Gaz brun	Miros sufocant, lacrimogen	Br_2	Bromuri în prezență de oxidanți
	Miros sufocant	NO_2	Azotați, azotiți
Gaz violet	Miros penetrant	I_2	Ioduri în prezență de oxidanți

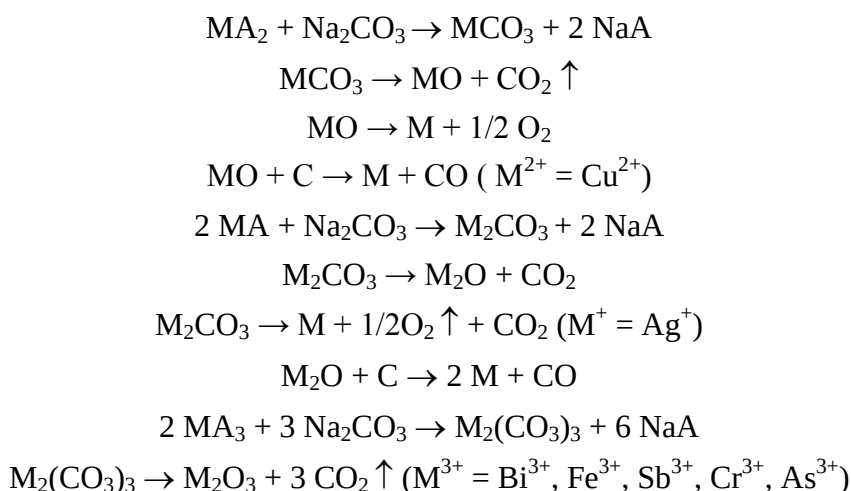
- **degajarea unui miros de usturoi** evidențiază prezența arsenului în probă. Dacă se adaugă acetat de sodiu și se continuă încălzirea mirosul devine specific, mai neplăcut și toxic, datorită formării oxidului de cacodil.



2.1.3. Încălzirea pe cărbune

Această operație se execută astfel:

- într-o bucată de cărbune se execută o scobitură cu diametrul de $\sim 0,5$ cm;
- substanța de analizat amestecată cu Na_2CO_3 se mojarăază (trituează) într-un mojar;
- se aduce apoi o porțiune din amestec în scobitura din cărbune, apoi se umectează, pentru a nu fi suflată din orificiu;
- se aduce apoi flacăra becului de gaz pe substanță cu ajutorul suflătorului de gură (tub efilat îndoit în unghi obtuz);
- după reziduu obținut și modificările suferite de amestec se pot obține informații prețioase cu privire la elementele prezente în probă. La cald se formează de obicei carbonați ai metalelor din probă, care apoi se descompun la oxizi sau metale:



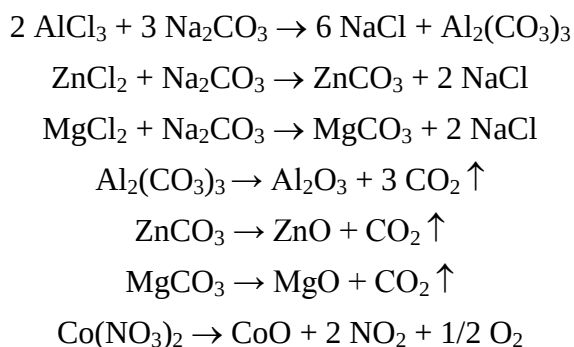
Dintre reziduurile obținute amintim:

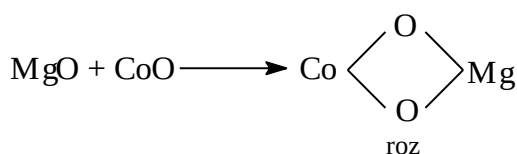
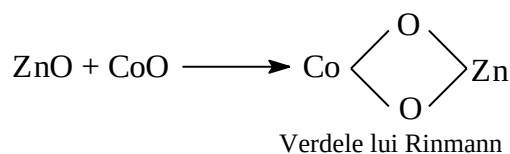
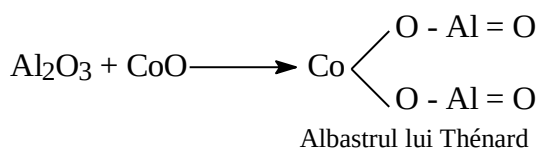
- pe cărbune rămâne un metal fără aureolă; restul metalic este apoi pisat într-un mojar pentru a observa dacă este ductil sau sfărâmicios:
 - grăunte metalic ductil (Au, Ag);
 - fluturași metalici (paiete metalice) neatrasede magnet (Pt);
 - fluturași metalici atrași de magnet (Fe, Co, Ni);
- pe cărbune se obține un rest metalic înconjurat de aureolă:
 - grăunte metalic ductil argintiu, aureolă albă (Sn);
 - grăunte metalic argintiu, sfărâmicios, aureolă albă (Sb);
 - grăunte metalic cenușiu, ductil, aureolă galbenă (Pb);
 - grăunte metalic cenușiu, sfărâmicios, aureolă galbenă (Bi);
- pe cărbune se obține aureolă fără metal:
 - aureolă albă, miros de usturoi (As);
 - aureolă galbenă la cald și albă la rece (Zn);
 - aureolă brună (Cd);
- pe cărbune se obține un reziduu colorat:
 - masă verde infuzibilă (Cr);
 - masă albă, infuzibilă care strălucește puternic în flacără, fără să se topească (Mg, Ca, Sr, Al).

Dacă peste masa infuzibilă se adaugă o picătură de azotat de cobalt și se continuă calcinarea, se pot obține colorațiile:

- albastru (albastrul lui Thénard) (Al);
- verde (verdele lui Rinmann) (Zn);
- roz (Mg).

Reacțiile care au loc sunt următoarele:





- pe cărbune rămâne o masă sticloasă. Aceasta indică prezența silicaților, fosfaților sau boraților. Dacă peste aceasta se adaugă o picătură de azotat de cobalt se obține o colorație albastră.

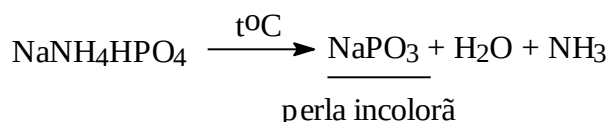
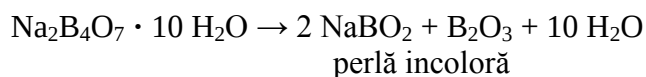
2.1.4. Formarea perlelor

Oxizii anumitor metale au proprietatea ca topiți cu borax sau cu un fosfat, să formeze sticle colorate. Culoarea acestor sticle oferă informații prețioase cu privire la prezența anumitor cationi metalici în proba de analizat.

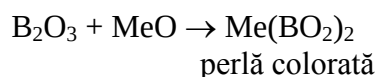
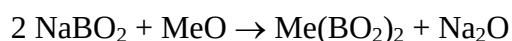
Mod de lucru:

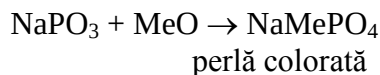
- cu ajutorul unei baghete de oxid de magneziu sau a unei anse de platină încălzite se atinge un fosfat sau boraxul care se lipește de ansă;
- se aduce sarea în flacăra becului de gaz, când se formează o perlă sticloasă incoloră transparentă, în formă de bob de mazăre.

Au loc reacțiile:

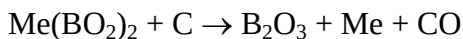


- perla se umezește, se atinge de substanța de analizat, iar apoi se încălzește din nou. Au loc următoarele reacții:





- dacă flacăra este reducătoare, cărbunele din flacăra poate produce reducerea cationului la metal, colorația perlei fiind dată de acesta:



Colorația perlei depinde atât de natura flăcării cât și de temperatură. Principalele colorații date de metale sunt prezentate în tabelul 3.

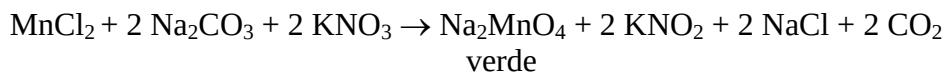
Tabelul 3. Identificarea substanțelor în funcție de colorația perlelor de borax

Elementul	Colorația perlei			
	Flacăra oxidantă		Flacăra reducătoare	
	La cald	La rece	La cald	La rece
SiO ₂ , Ti, Sn, Al, Hg	incolor	incolor	incolor	incolor
metale alcaline	incolor	incolor	incolor	incolor
Ca, Sr, Ba, Mg	incolor	Alb email	incolor	incolor
W	incolor	incolor	albastru	incolor
Pb, Bi, Cd, Sb, Zn	incolor	incolor	incoloră	cenușie
Ag	opal	netransparentă	incoloră	cenușie
Co	albastră	albastră	albastră	albastră
Cu	verde	albastră	roșie	roșie
Cr	verde	verde	verde	verde
Mn	violetă	violetă	violetă	violetă
Mo	galben	galben-verde	brună	verde
Ni	galben	galben	verde	verde
V	galben	galben	galben	roșie
Fe	roșu-brun	galben	galben-verzui	verde

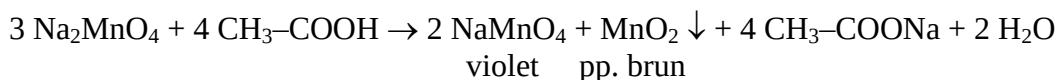
2.1.5. Reacția pe capacul de creuzet

Este caracteristică doar pentru două elemente Mn(II) și Cr(III).

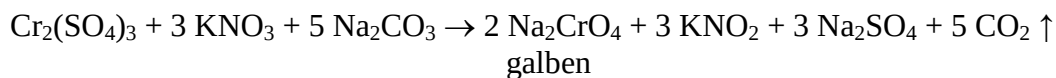
Substanța de analizat se omogenizează cu un amestec format din trei părți carbonat de sodiu și o parte azotat de potasiu, pe capacul unui creuzet, iar apoi se topește masa formată, în flacăra unui bec de gaz. Dacă topitura capătă culoarea verde, este pusă în evidență prezența manganului, iar dacă topitura capătă culoarea galbenă, este pusă în evidență prezența cromului.



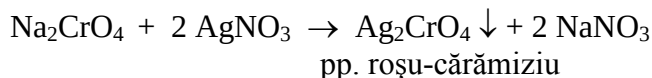
Dacă după dizolvarea în apă, peste soluția verde de manganat de sodiu se adaugă acid acetic, are loc o reacție de dismutație, cu formarea unui precipitat brun de MnO₂ și o soluție violetă de permanganat.



În cazul cromului:



Dacă după solubilizare, în soluția galbenă se adaugă azotat de argint, se formează un precipitat roșu-cărămiziu de cromat de argint.

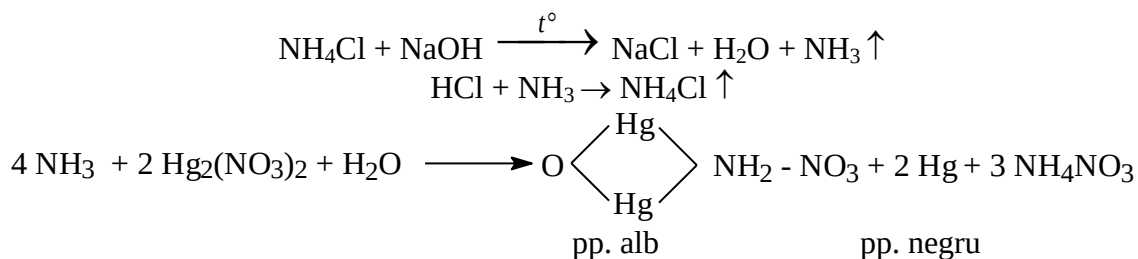


2.1.6. Comportarea față de alcalii

Peste substanța de analizat adusă într-o eprubetă, se adaugă soluție concentrată de NaOH sau KOH și se încălzește treptat, sub agitare.

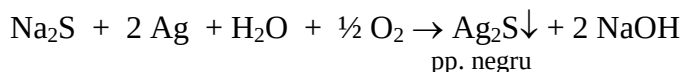
În cazul prezenței ionului amoniu are loc degajarea de amoniac, care poate fi pus în evidență fie după miros, fie cu ajutorul unei hârtii îmbibate cu turnesol (se albăstrește), fie prin apropierea dopului unei sticle de HCl concentrat, când se formează un fum alb de NH_4Cl , fie cu ajutorul unei hârtii îmbibată cu o soluție de azotat mercurios, când se formează o pată neagră de mercur metallic.

Reacțiile care au loc sunt:



2.1.7. Reacția heparului

Substanța de analizat se amestecă cu Na_2CO_3 , se încălzește pe cărbune, iar reziduul se umezește și se aduce pe o placă de argint. Apariția pe plăcuță a unei pete negre indică prezența sulfurii în substanță.



2.1.8. Comportarea față de acidul sulfuric diluat

Peste proba solidă de analizat se adaugă acid sulfuric în porțiuni mici, când se observă, încă de la început, degajarea unor gaze.

Se continuă apoi încălzirea eprubetei treptat.

Principalele gaze degajate sunt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4. Identificarea substanțelor în funcție de gazele degajate la tratarea substanței cu acid sulfuric diluat

Culoarea gazului	Caracteristica gazului	Gaz degajat	Substanța prezentă
La rece			
Gaz incolor	Inodor. Tulbură apa de Ba(OH) ₂ .	CO ₂	carbonați, bicarbonați
	Miros de migdale amare. Precipită soluția de AgNO ₃ .	HCN	cianuri
	Miros de ouă stricate. Înnegrește hârtia cu Pb ²⁺ . Separă I ₂ pe o hârtie iod-amidonată.	H ₂ S	sulfuri
	Miros de sulf ars fără separare de sulf.	SO ₂	sulfii
	Miros de sulf ars cu separare de sulf.	SO ₂	tiosulfați
La cald			
Gaz incolor	Miros de migdale amare. Precipită sol. AgNO ₃ .	HCN	fero- și fericianuri
	Miros de oțet.	CH ₃ CCOH	acetați
	Inodor. Aprinde puncte incandescente pe lemn.	O ₂	peroxizi alcalini
Gaz brun-roșcat	Miros sufocant.	NO ₂	azotiți
	Miros înțepător.	Br ₂	bromuri + oxidanți
Gaz violet	Miros specific.	I ₂	ioduri + oxidanți

2.1.9. Comportarea față de acidul sulfuric concentrat

Se execută identic cu reacția precedentă, doar că se utilizează acid sulfuric concentrat. Gazele rezultate sunt prezentate în tabelul 5.

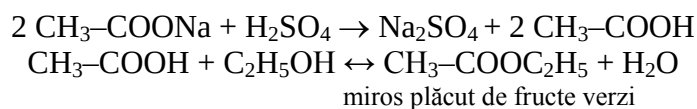
Tabelul 5. Identificarea substanțelor în funcție de gazele degajate la tratarea substanței cu acid sulfuric concentrat

Culoarea gazului	Caracteristica gazului	Gazul	Substanța prezentă
Gaz incolor	Miros înțepător. Tulbură soluția de AgNO ₃ .	HCl	cloruri
	Miros înțepător. Tulbură apa de pe o baghetă.	HF	fluoruri
	Inodor. Arde cu flacără albastruie.	CO	oxalați etc.
	Inodor. Tulbură soluția de Ba(OH) ₂ .	CO ₂	carbonați, oxalați
	Miros de migdale amare. Foarte toxic. Precipită soluția de AgNO ₃ .	HCN	cianuri, ferocianuri și fericianuri
	Miros ouă stricate. Înnegrește hârtia cu Pb ²⁺ .	H ₂ S	sulfuri, tiosulfați
	Miros de sulf ars. Albăstrește hârtia de iod-amidon, fără separare de sulf.	SO ₂	sulfii
	Miros de sulf ars. Albăstrește hârtia de iod-amidon, cu separare de sulf.	SO ₂	tiosulfați
	Miros de oțet.	CH ₃ COOH	acetați
Gaz verde	Miros sufocant.	Cl ₂	cloruri + oxidanți
Gaz brun	Miros înțepător.	HBr + Br ₂	bromuri
	Miros sufocant.	NO ₂	azotați, azotiți
	Barbotat în apă dă culoare galbenă.	CrO ₂ Cl ₂	cloruri + cromati sau bicromati
Gaz galben	Miros sufocant.	ClO ₂	clorați
Gaz violet	Miros specific.	I ₂	ioduri, iodați
	Explozie la încălzire.	Mn ₂ O ₇	permanganați

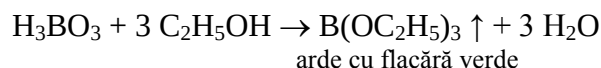
2.1.10. Reacția cu acid sulfuric și etanol

Se tratează puțină substanță cu H_2SO_4 și $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:

- apariția unui miros plăcut de fructe verzi indică prezența acetaților



- dezvoltarea de vapori care ard cu flacără verde indică prezența acidului boric:



2.2. REACȚIILE PE CALE UMEDĂ

Urmează reacțiilor preliminare sau reacțiilor pe cale uscată. Sunt reacțiile propriu zise care se execută în soluție. Spre deosebire de reacțiile pe cale uscată, care pun în evidență un număr redus de elemente, reacțiile pe cale umedă au datorită de a identifica toate elementele sistemului periodic și de a permite separarea lor mai întâi pe grupe mari, apoi pe termeni individuali.

3. CLASIFICAREA REACTIVILOR ANALITICI

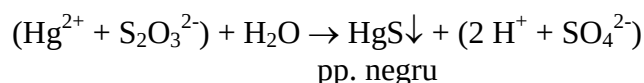
3.1. CLASIFICAREA REACTIVILOR ANALITICI DUPĂ ACȚIUNE

3.1.1. Reactivi analitici indicatori de pH

Sunt utilizați mai ales în chimia analitică cantitativă, sunt substanțe organice capabile să sufere modificări ușor perceptibile la o anumită variație a pH-ului, în jurul unei anumite valori. În general pentru fiecare indicator de pH există un anumit domeniu de pH, domeniu specificat de obicei pe eticheta indicatorului. Există și indicatori care pot avea două sau chiar trei intervale de viraj.

Exemplu:

Cu ajutorul metiloranjului se poate sesiza variația de pH dată de dizolvarea în apă a tiosulfatului mercuric:



Deoarece indicatorii singulari prezintă o schimbare a culorii pe un interval de pH, în practica analitică, atunci când este necesară punerea în evidență a unui pH fix se utilizează amestecuri de indicatori.

Exemple de indicatori de pH folosiți în chimia analitică sunt prezentate în tabelul 6.

Tabelul 6. Indicatori de pH folosiți în chimia analitică

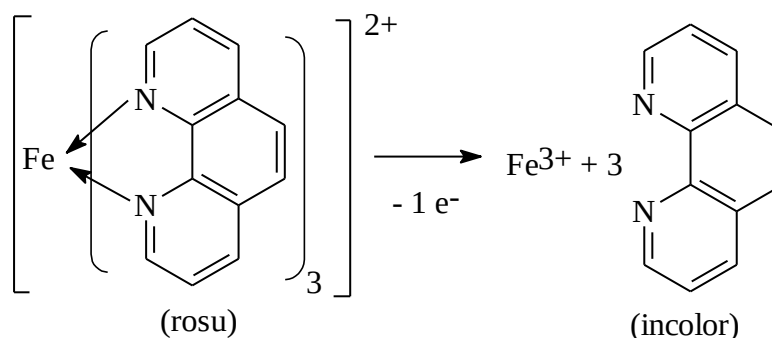
Nr. crt.	Indicatorul	c (%)	Solvent	ΔpH	Virajul culorii
1.	Metilviolet	0,1	apă	0,13 - 0,5	galben – verde
2.	Acid picric	0,1	apă	0,0 – 1,3	incolor – galben
3.	Metilviolet	0,1	apă	1,0 – 1,5	verde – albastru
4.	Tropeolin 00	0,1	apă	1,4 – 3,2	roșu – galben
5.	Metilviolet	0,1	apă	2,0 – 3,0	albastru – violet
6.	Metiloranj	0,1	apă	3,1 – 4,4	roșu – oranj
7.	Albastrul de bromfenol	0,1	alcool 20 %	3,0 – 4,6	galben – albastru
8.	Albastru de bromcrezol	0,1	alcool 20 %	3,8 – 5,4	galben – albastru
9.	Roșu de metil	0,1	alcool 60 %	3,7 – 5,7	roșu – galben
10.	Roșu de bromfenol	0,1	alcool 20 %	5,0 – 6,8	galben – roșu
11.	Albastru de bromtimol	0,05	alcool 20 %	6,0 – 7,5	galben – albastru
12.	Roșu neutral	0,1	alcool 60 %	6,8 – 8,4	roșu-galben – maroniu
13.	Tropeolin 000	0,1	apă	7,6 – 8,9	galben-verzui – roz
14.	Fenolftaleină	0,1	alcool 60 %	8,2 – 10,0	incolor – purpuriu
15.	Albastru de Nil	0,1	apă	10,1 – 11,1	albastru – roșu
16.	Tropeolin 0	0,1	apă	11,0 – 13,0	portocaliu – albastru
17.	1,3,5-trinitrobenzen	0,1	alcool 90 %	12,2 – 14,0	incolor – oranj

3.1.2. Reactivi analitici indicatori redox

Sunt substanțe organice capabile să sufere modificări ușor sesizabile odată cu schimbarea potențialului redox al soluției în care se găsesc.

Cel mai cunoscut indicator redox este difenilamina care este incoloră în mediu neutru sau reducător și devine albastră în mediu oxidant. Reactivii indicatori redox sunt cu atât mai specifici cu cât ei își schimbă culoarea la un potențial mai ridicat. Difenilamina care este oxidată la un potențial redus (0,76 V), reacționează cu foarte multe substanțe oxidante (NO_3^- , NO_2^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ etc.), deci nu este un reactiv specific.

În schimb, combinația complexă a ionului feros cu orto-fenantrolina, virează de la roșu la incolor, doar la un potențial mai mare de 1,1 V, ceea ce ne indică prezența în soluție a unor oxidanți tari (MnO_4^- , Ce^{4+} , ClO^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), capabili să oxideze ionul Fe^{2+} la Fe^{3+} , cu care o-fenantrolina nu reacționează.



Exemple de indicatori redox sunt prezentate în tabelul 7.

Tabelul 7. Indicatori analitici redox folosiți în chimia analitică

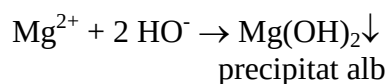
Nr. crt.	Indicatorul	E_0 (V)	c (%)	Solventul	Culoarea	
		pH = 0			forma redusă	forma oxidată
1.	Indigocarmin	0,12	0,1	apă	incolor	albastru
2.	Roșu neutral	0,24	0,1	apă	incolor	roșu
3.	Acid indigomonosulfonic	0,26	0,1	apă	incolor	albastru
4.	Acid indigodisulfonic	0,29	0,1	apă	incolor	albastru – roșcat
5.	Acid indigotrisulfonic	0,33	0,1	apă	incolor	albastru – roșcat
6.	Acid indigotetrasulfonic	0,37	0,1	apă	incolor	albastru – roșcat
7.	Albastru de Nil	0,41	0,1	apă	incolor	albastru
8.	Difenilbenzidina	0,70	0,5	H_2SO_4 20 %	incolor	violet
9.	Benzidina	0,90	0,5	H_2SO_4 20 %	incolor	albastru
10.	p-nitrodifenilamina	1,06	0,5	H_2SO_4 conc.	incolor	violet

3.1.3. Reactivi analitici de adsorbție

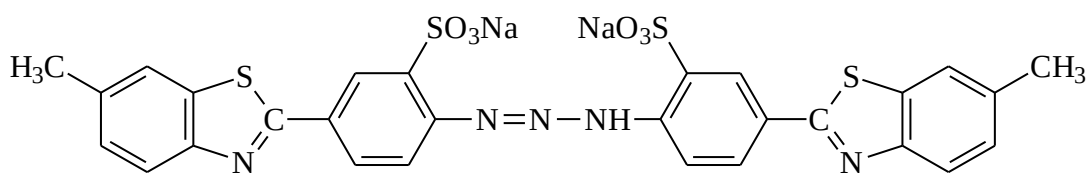
Sunt substanțe organice capabile să-și modifice culoarea sau fluorescența atunci când sunt adsorbite pe suprafața unui precipitat.

Exemplu:

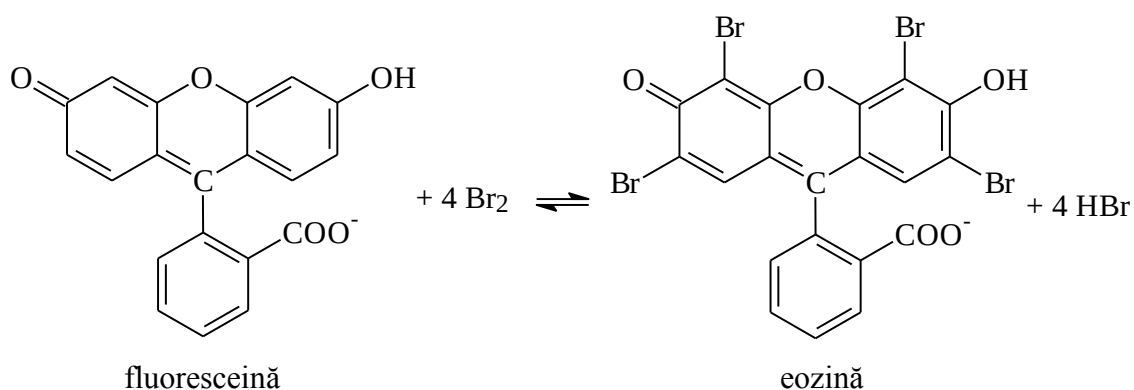
Galbenul de titan în soluția unei sări de magneziu este galben. Dacă se adaugă NaOH, magneziul se precipită sub formă de hidroxid.



Galbenul de titan se adsoarbe pe suprafața precipitatului și își modifică culoarea de la galben la roz.



Eozina își schimbă fluorescența atunci când este adsorbită pe suprafața precipitatului de AgCl.



Exemple de indicatori analitici de adsorbție sunt prezentate în tabelul 8.

Tabelul 8. Indicatori analitici de adsorbție folosiți în chimia analitică

Nr. crt.	Indicatorul	Cationul	Anionul	Virajul culorii
1.	Albastru de bromfenol	Ag^+	Cl^- , Br^- , SCN^-	verde gălbui – albastru
2.	Albastru de bromcrezol	Ag^+	Cl^-	violet – verde
3.	Roșu de Congo	Ag^+	Cl^- , Br^- , I^-	roșu – albastru
4.	Difenilamină	Ag^+	Cl^- , Br^-	verde – violet
5.	Roșu de metil	Pb^{2+}	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	galben – roșu
6.	Tropeolin 00	Ag^+	Cl^-	galben – roz

3.1.4. Reactivi analitici de complexare

Sunt substanțe de natură organică sau anorganică care conțin în molecula lor unul sau mai mulți atomi donori, generatori de liganzi, care pot forma cu cationii metalici ce conțin orbitali liberi, combinații complexe. În funcție de numărul atomilor donori liganzii pot fi clasificați în:

- liganzi monodentați (cu un singur atom donator) (anorganici sau organici);
- liganzi polidentati (di-, tri-, tetradentați etc.) (anorganici sau organici).

Exemplu de liganzi anorganici: NH_3 , SCN^- , NO_3^- , NO_2^- , H_2O , CN^- etc.

Exemplu de liganzi organici: CrO_4^{2-} , EDTA, piridină, dimetilglioximă etc.

3.1.5. Reactivi analitici de precipitare

Această clasă de reactivi cuprinde de obicei o gamă largă de substanțe organice sau anorganice, capabile să precipite un anumit component dintr-o soluție (cation, anion, substanță neutră etc.).

Exemplu de reactivi de precipitare: Cl^- , Br^- , I^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, ClO_4^- , Ag^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} etc.

3.1.6. Reactivi analitici de fluorescență

Dacă un corp care este iradiat cu o radiație luminoasă de o anumită lungime de undă, de obicei din domeniul ultraviolet, emite la rândul lui lumină cu o lungime de undă mai mare (frecvență mai mică), situată în domeniul vizibil, se poate spune că prezintă fenomenul de *luminescență*.

Dacă lumina emisă de corp durează numai atât timp cât este iradiat, fenomenul se numește *fluorescență*.

Dacă emisiile are loc și după iradiere, fenomenul se numește *fosforescență*.

Această proprietate a unei substanțe poate fi folosită în analiză.

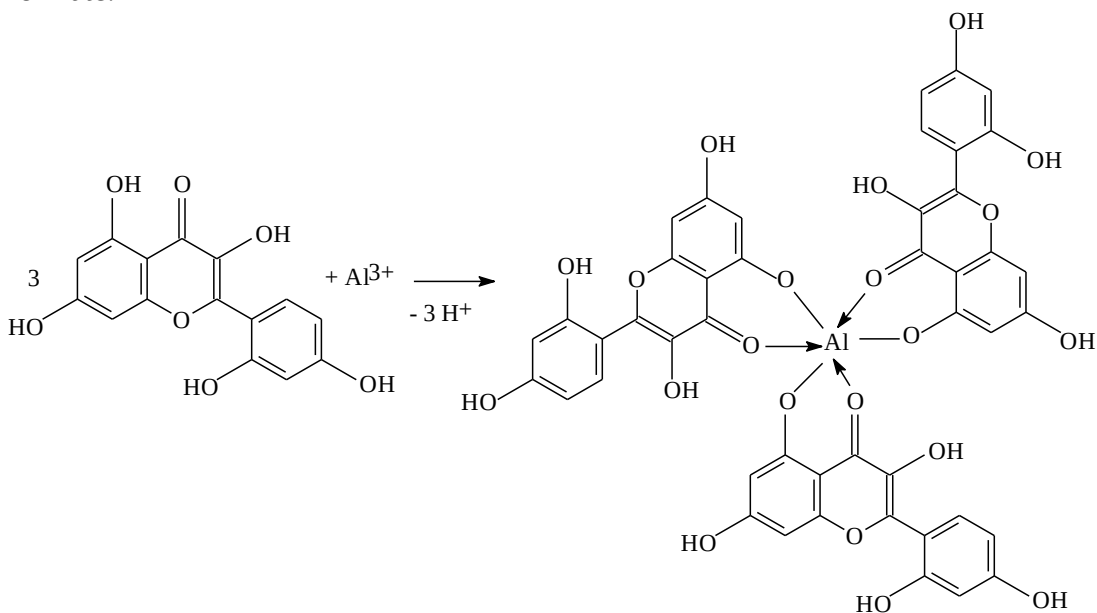
Uneori, prin modificarea compoziției unei combinații care nu prezintă fluorescență, apar combinații care prezintă fluorescență.

Astfel, acetatul dublu de zinc și uranil, $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$, nu prezintă fluorescență, în timp ce acetatul triplu de zinc, uranil și sodiu, $\text{ZnNa}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9$, prezintă fluorescență.



Pentru observarea fenomenului de fluorescență se lucrează în lumina ultravioletă a unei lămpi cu vapori de mercur.

Recunoașterea aluminiului cu morin se bazează pe fluorescența verde a combinației formate.

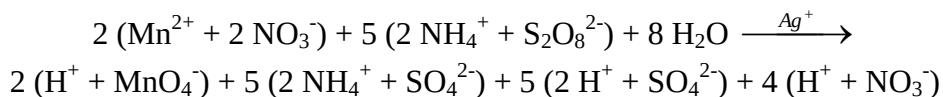


Metalele grele interferă reacția, de aceea trebuie îndepărtate în prealabil.

3.1.7. Reactivi analitici catalitici

Sunt substanțe care, introduse într-o reacție chimică, măresc viteza de atingere a echilibrului, fără a deplasa acest echilibru, substanțe care se regăsesc nemodificate la sfârșitul reacției.

Astfel, Mn^{2+} nu este oxidat de ionul persulfuric $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ decât foarte încet. În prezența Ag^+ , reacția are loc rapid.



3.2. CLASIFICAREA REACTIVILOR ANALITICI DUPĂ NATURA LOR

O altă clasificare a reactivilor este aceea făcută după natura acestora. Există astfel două categorii de reactivi: reactivi analitici anorganici și reactivi analitici organici.

3.2.1. Reactivi analitici anorganici

Sunt substanțe anorganice utilizate în analiza chimică. Exemplu: HCl , H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, AgNO_3 , BaCl_2 etc.

3.2.2. Reactivi analitici organici

Sunt cei mai utilizați în chimia analitică. Lor li se acordă o mare atenție, unii dintre ei având o mare selectivitate și sensibilitate ridicată. Ei sunt utilizați în toate metodele analitice, chiar și în analiza de urme (ultramicroanaliza, submicroanaliza).

Pentru a putea juca rol de reactiv analitic, orice substanță organică trebuie să conțină în moleculă:

- **grupări analitice funcționale** – prin care reacționează cu ionul sau componentul de analizat, formând legături chimice.

Exemplu: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$ etc.

- **grupări analitice active (donoare)** - care conțin cel puțin un atom donor, capabil să participe cu un dublet electronic la formarea legăturilor coordinative, legături generatoare de combinații complexe.

Grupările analitice active care nu participă la reacția de formare a legăturii metal-ligand, îmbunătățesc însușirile analitice ale produșilor de reacție. Astfel, gruparea dimetilamino-fenilen $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$ produce intensificarea culorii produsului de reacție, în timp ce nucleele piridinice, picolinice, chinolinice etc. produc scăderea solubilității produșilor de reacție.

În rândul grupărilor analitice active întâlnim câteva clase:

- **grupări auxochrome pozitive**, care intensifică culoarea.

Exemplu: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}- > (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}- > (\text{CH}_3)_2\text{N}- > \text{H}_2\text{N}- > \text{HO}- > \text{CH}_3\text{O}-$.

Intensitatea culorii crește odată cu creșterea numărului grupărilor auxochrome pozitive.

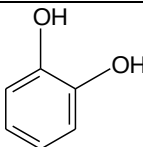
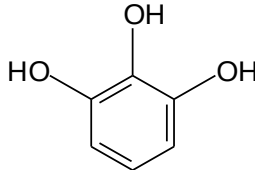
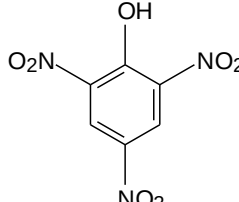
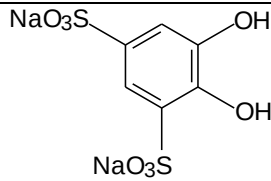
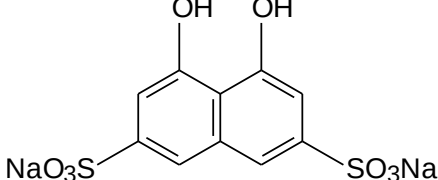
- *grupări auxochrome negative*, care diminuează intensitatea culorii.

Exemplu: ON–, O₂N–; –CO–; =CH–; –N=N–.

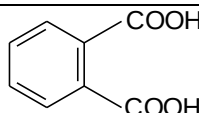
- *grupări auxochrome amfotere* cum sunt grupările vinilice și oximice.

Exemple de reactivi organici sunt prezentate în tabelul 9.

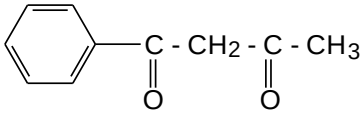
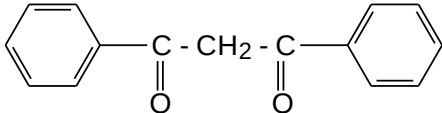
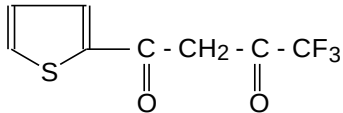
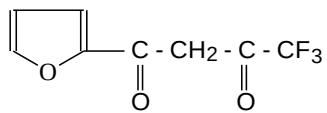
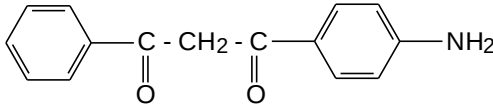
Tabelul 9. Reactivi analitici organici care conțin grupări de tip fenolic

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
	Pirocatechină (1,2-dihidroxibenzen)	Fe(III), Nb(V), Ta(V), Ti(IV), Ti(V)
	Pirogalolul (1,2,3-trihidroxibenzen)	Nb(V), Ta(V), Ti(IV), V(V), Mo(VI)
	Acidul picric (2,4,6-trinitrofenol)	K ⁺ , Bi ³⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺
	Tironul (sarea disodică a acidului 1,2-dihidroxibenzen-3,5- disulfonic)	Fe ³⁺ , Ti(IV), Mo(VI), W(VI), V(V) etc.
	Acidul cromotropic (sarea disodică a acidului -1,8-dihidrox-naftalen-3,6- disulfonic)	Ti(IV), Cr(VI), Fe(III), Ga(III) etc.

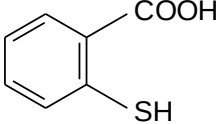
Tabelul 10. Reactivi analitici organici care conțin grupări de tip carboxilic

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
HOOC – COOH	Acid oxalic	Ca ²⁺ , Th(IV) etc.
H ₅ C ₆ – COOH	Acid benzoic	Al ³⁺ , Fe ³⁺ , V(V), Th(IV), Zr(IV) etc.
H ₅ C ₆ – CH = CH – COOH	Acid cinamic	V(V)
	Acid ftalic	Zr(IV), Th(IV) etc.

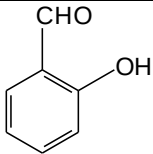
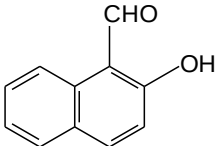
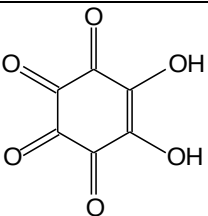
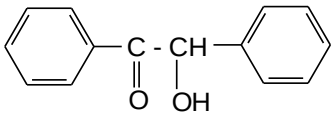
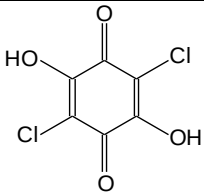
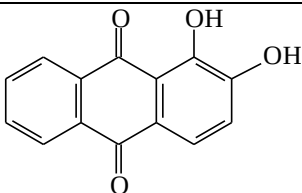
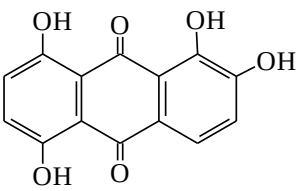
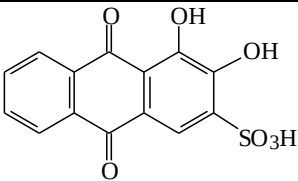
Tabelul 11. Reactivi analitici organici care conțin grupări de tip carbonilic

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
$\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_3$	Acetilacetonă	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Br}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Hf}^{4+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Th}^{4+}, \text{U}^{4+}, \text{Pu}^{4+}$ etc.
	Benzoilacetonă	
	Dibenzoilmetan	
$\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CF}_3$	Trifluoracetilacetonă	
$\text{CF}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CF}_3$	Hexafluoracetilacetonă	
	2-Tenoiltrifluoracetonă	
	2-Furoiltrifluoracetonă	
	p-amino-dibenzoilmetan	

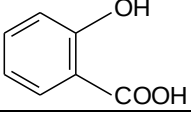
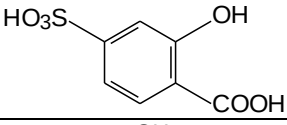
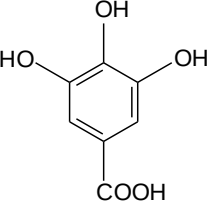
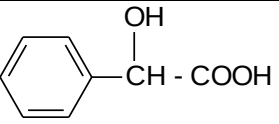
Tabelul 12. Reactivi analitici organici care conțin funcțiuni mixte cu oxigen și sulf

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
$\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	Acid tioglicolic	$\text{Ag}^+, \text{Fe}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ etc.
$\begin{array}{c} \text{O} = \text{C} - \text{SH} \\ \\ \text{O} = \text{C} - \text{SH} \end{array}$	Acid ditiooxalic	$\text{Ag}^+, \text{Fe}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ etc.
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{HO} \quad \text{SH} \quad \text{SH} \end{array}$	2,3-dimercaptanopanol	$\text{Hg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{As}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sn}^{2+}$ etc.
	Acid tiosalicilic	$\text{Fe}^{3+}, \text{UO}_2^{2+}, \text{Ru(IV)}$ etc.

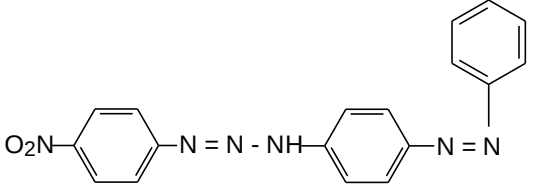
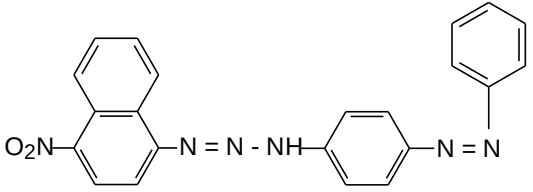
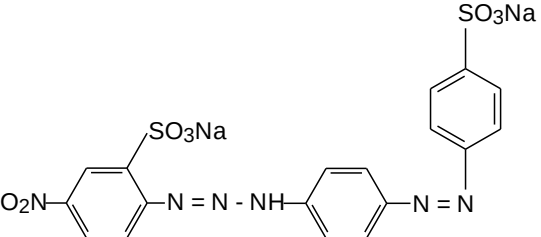
Tabelul 13. Reactivi analitici organici care conțin grupări de tip hidroxi-carbonilice

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
	Salicilaldehidă	Cu^{2+} , Sc^{3+} etc.
	β -hidroxinaftalinaldehidă	Be^{2+}
	Acid rodizonic	Ba^{2+} , Sr^{2+} etc.
	Benzoina (fenil- α -hidroxibenzilcetonă)	B(III) , Zn^{2+} , Ge(IV) etc.
	Acidul cloranilic (2,5-diclor-3,6-dihidroxichinonă)	Al^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} etc.
	Alizarina (1,2-dihidroxiantrachinona)	Be^{2+} , Al^{3+} , Ga^{2+} , In^{3+} , Zr(IV) etc.
	Chinalizarina (1,2,5,8-tetrahidroxiantrachinona)	Be^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , B(III) , Ga^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , U(VI) , Pb(II) etc.
	Alizarin S (acid-1,2-dihidroxiantrachinon-3-sulfonic)	Be^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Zr(IV) , B(III) , Th(IV) , Mo(VI) etc.
$\begin{array}{c} \text{O} = \text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OH}) \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} = \text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OH}) \end{array}$	Curcumina	Be^{2+} , Mg^{2+} , B(III) , Zr(IV) etc.

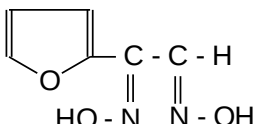
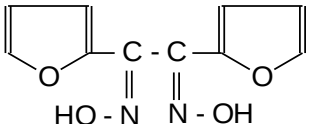
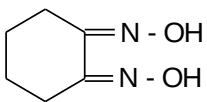
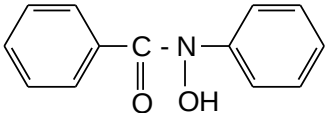
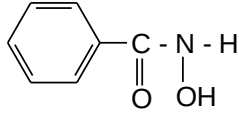
Tabelul 14. Reactivi analitici organici care conțin grupări de tip hidroxi-carboxilice

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
	Acid salicilic	Fe^{3+} , Ti(IV) , V(V) , UO_2^{2+} etc.
	Acid sulfosalicilic	Fe^{3+} , Ti(IV) , V(V) , UO_2^{2+} etc.
	Acid galic	Bi^{3+} , Sb(III) , Pb(III) , Fe^{3+} , V(V) , Mo(VI) etc.
$\text{HOOC}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Acid tartric	La^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} etc.
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	Acid citric	La^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} etc.
	Acid mandelic (acid fenil-hidroxiacetic)	Zr(IV) , Hf(IV)

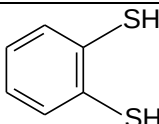
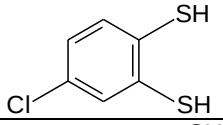
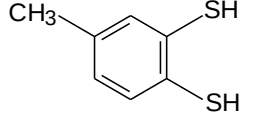
Tabelul 15. Reactivi analitici organici care conțin grupări de tip azo- și azoaminice

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
	Cadion (4-fenilazo-4'-nitrodiazoaminobenzen)	Cd^{2+} , Pd^{2+} etc.
	Cadion 2B (4-fenilazo-4'-nitrodiazoaminonaftalen)	Cd^{2+} , Pd^{2+} etc.
	Cadion IREA (acid-4-(p-sulfophenilazo)-nitrodiazoaminobenzen-2'-sulfonic)	Cd^{2+} , Pd^{2+} etc.

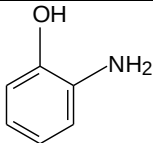
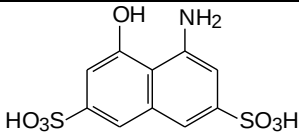
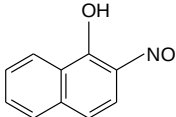
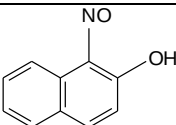
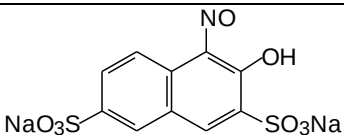
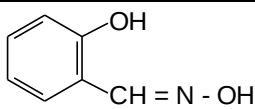
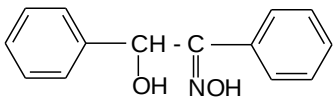
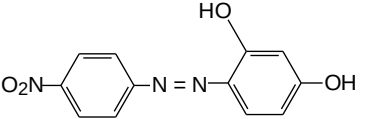
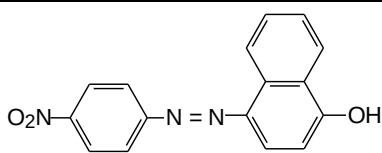
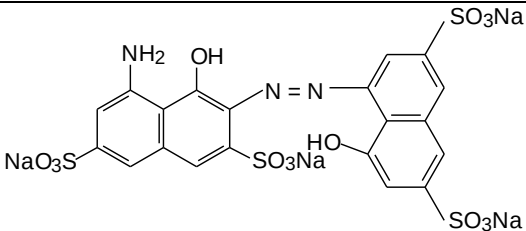
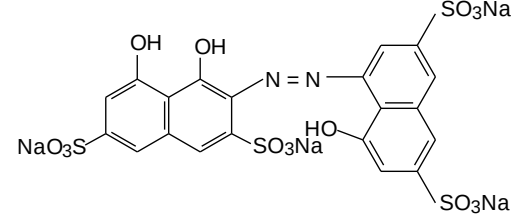
Tabelul 16. Reactivi analitici organici care conțin grupări de tip oximă

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO} - \text{N} \quad \text{N} - \text{OH} \end{array}$	Metilglioxima	$\text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Re}^{2+}$
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO} - \text{N} \quad \text{N} - \text{OH} \end{array}$	Dimetilglioxima	$\text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Re}^{2+}$
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C}_2\text{H}_5 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO} - \text{N} \quad \text{N} - \text{OH} \end{array}$	Etilmetilglioxima	$\text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Re}^{2+}$
$\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_6 - \text{C} - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO} - \text{N} \quad \text{N} - \text{OH} \end{array}$	Difenilglioxima (α -benzoildioxima)	$\text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Re}^{2+}$
	α -furylglioxima	$\text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Re}^{2+}$
	α -furildioxima	$\text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Re}^{2+}$
	Ciclohexandiondioxima	$\text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Re}^{2+}$
	N-benzoil-N-fenilhidroxilamină	$\text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Re}^{2+}$
	Acid benzohidroxic	U(V), V(V) etc.

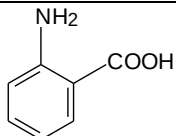
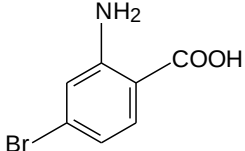
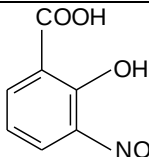
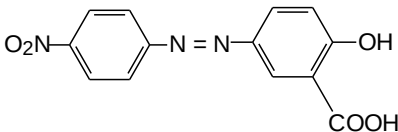
Tabelul 17. Reactivi analitici organici care conțin grupări de tip tiol

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
	Dimercaptol (1,2-ditiobenzen)	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ etc.
	4-clor-1,2-dimercaptobenzenul	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ etc.
	Toluen-3,4-ditiolul	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ etc.

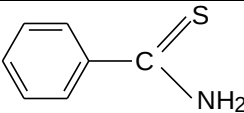
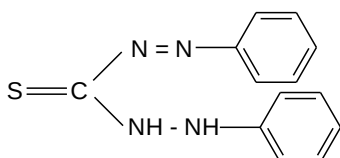
Tabelul 18. Reactivi analitici organici care conțin funcțiuni mixte cu oxigen (hidroxil) și azot

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
	o-aminofenol	Au^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} etc.
	Acidul H (acid 1-amino-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfonic)	Fe^{3+} , Au^{3+} etc.
	β -nitrozo- α -naftol	Fe^{3+} , Co^{3+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} etc.
	α -nitrozo- β -naftol	Fe^{3+} , Co^{3+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} etc.
	Sarea nitrozo R (sarea de sodiu a acidului-1-nitrozo-2-naftol-3,6-disulfonic)	Co^{3+} , Fe^{3+} etc.
	Salicilaldoxima	Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} etc.
	α -benzoinoxima	Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mo(VI) , W(VI) etc.
	Magnezon I (4-nitrofenil-azo-rezorcina)	Mg^{2+}
	Magnezon II (4-nitrofenil-azo-1-naftol)	Mg^{2+}
	Berilon I	Be^{2+}
	Berilon II	Be^{2+}

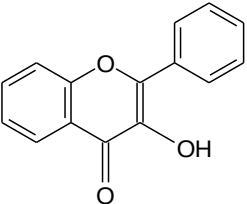
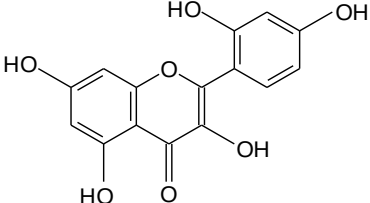
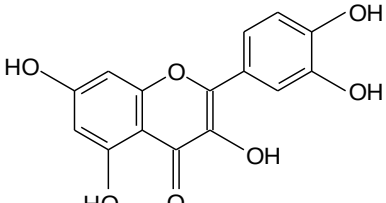
Tabelul 19. Reactivi analitici organici care conțin funcțiuni mixte cu oxigen (carboxil) și azot

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	Glicocolul (acid α -aminoacetic)	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} etc.
	Acid antranilic	Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} etc.
	Acid 5-bromantranilic	Zn^{2+}
	Acid 3-nitrozosalicilic	Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} etc.
	Acid p-nitrobenzenazosalicilic	Zr(IV) , Hf(IV) , Th(IV) etc.

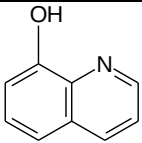
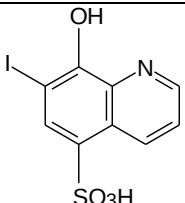
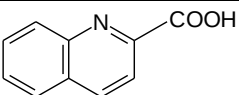
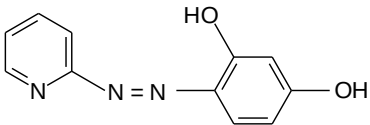
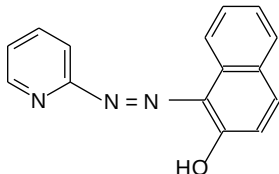
Tabelul 20. Reactivi analitici organici care conțin funcțiuni mixte cu sulf și azot

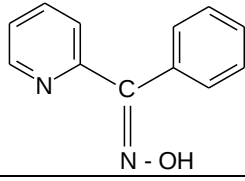
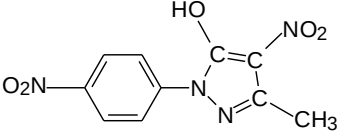
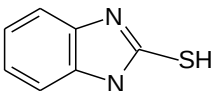
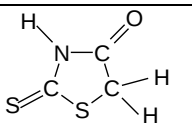
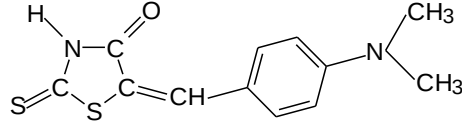
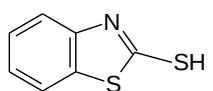
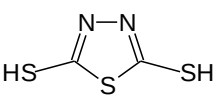
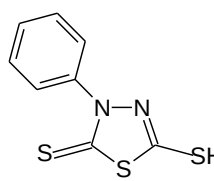
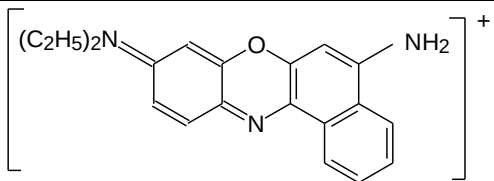
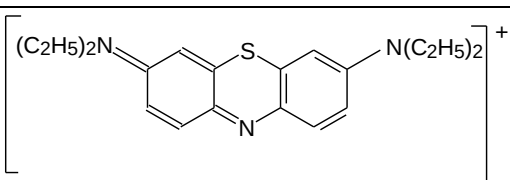
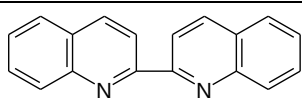
Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
$\text{H}_3\text{C}-\text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{S} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{matrix}$	Tioacetamida	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , As(III) , As(V) , Sn^{2+} etc.
	Tiobenzamida	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , As(III) , As(V) , Sn^{2+} etc.
$\text{H}_2\text{N}-\text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{S} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{matrix}$	Tiourea (tiocarbamida)	Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Os(IV)
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}_2$	Acid rubeanic (ditiooxamida)	Pt(IV) , Ru(IV) etc.
$\text{H}_5\text{C}_2-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{S})\text{SNa}$	Dietilditiocarbamatul de sodiu	Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} , Sn^{2+} , Mo(VI) etc.
	Difeniltiocarbazona (ditizona)	Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} , Sn^{2+} , Mo(VI)

Tabelul 21. Reactivi analitici organici care conțin heterocicluri cu oxigen

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
	Flavonolul (3-hidroxi flavona)	Ga^{3+} , Sn(IV) etc.
	Morinul (3,5,7,2',4'-pentahidroxi flavona)	Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Zr(IV) , Th(IV) etc.
	Quercetina (3,5,7,3',4'-pentahidroxi flavona)	Ga^{3+} , Hf(IV) , Zr(IV) , Nb(V) etc.

Tabelul 22. Reactivi analitici organici care conțin heterocicluri cu azot

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
	Oxina (8-hidroxi chinolina)	Al^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Ga^{3+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , In^{3+} , Pb^{2+} etc.
	Ferona (acid-7-iodo-8-hidroxi chinolein-5-sulfonic)	Fe^{3+} , V(V) etc.
	Acidul chinaldinic (acid 2-chinolincarboxilic)	Ag^{+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , UO_2^{2+} etc.
	P.A.R. (piridilazorezorcină)	Co^{2+} , UO_2^{2+} , V(V) , Bi^{3+} , Cu^{2+} etc.
	P.A.N. (1-(2-piridilazo)-2-naftol)	UO_2^{2+} , V(V) , Co^{3+} , Bi^{3+} , Nb(V) , Sb^{3+} , Ta(V) etc.

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
	2-piridilfenilacetoxima	Ni^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{3+} etc.
	Acid picrolonic (1-(p-nitrofenil)-3-metil-4-nitropirazolin-5-onă)	Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Th(IV) etc.
	2-Mercaptobenzimidazolul	Ru(IV) , Os(VIII) , Pd^{2+} etc.
	Rodanina (2-tioxo-4-tiazolidin-onă)	Ag^+ , Au^{3+} etc.
	p-dimetilamiono-benzilidenrodanina	Ag^+ , Au^{3+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} , Pt(IV) etc.
	Mercaptobenzthiazol	Ag^+ , Au^{3+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} etc.
	Bismutiol I	Pd^{2+} , Au^{3+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} , Ag^+ , Te^+ , Hg^{2+} etc.
	Bismutiol II	Rh^{3+} , Ru^{3+} , Ir^{4+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Os^{4+} , Ag^+ etc.
	Albastru de Nil A	$[\text{GaX}_4]^-$, $[\text{InX}_4]^-$, $[\text{TiX}_4]^-$, ($\text{X} = \text{Br}^-$, I^- etc.)
	Albastru de metilen	$[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{InBr}_4]^-$ etc.
	Cuproină	Cu^+ etc.

4. CLASIFICAREA ANALITICĂ A IONILOR

Datorită lipsei reactivilor specifici este imposibilă identificarea unui singur ion dintr-un amestec. Din acest motiv, pentru a se realiza punerea în evidență a fiecărei specii ionice dintr-un amestec, este necesară separarea fiecărui ion în parte și abia după aceea utilizarea unui reactiv analitic adecvat, reacția nemaifiind afectată de interferența celorlalți ioni.

4.1. CLASIFICAREA CATIONILOR ÎN GRUPE ANALITICE

Utilizând pe rând, pentru un amestec de cationi HCl, H₂S, (NH₄)₂S, (NH₄)₂CO₃ cationii au fost împărțiți în cinci grupe analitice.

Pentru fiecare grupă analitică sunt cunoscute una sau mai multe scheme de separare, care permit separarea până la cationi individuali.

După Fresenius și Treadwell, cele cinci grupe analitice sunt redată în tabelul 23.

Tabelul 23. Clasificarea în grupe analitice a celor mai întâlniți cationi (după Fresenius și Treadwell)

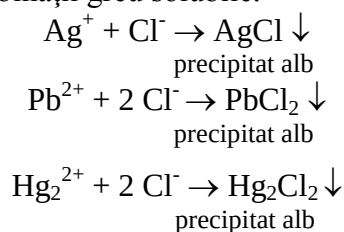
Nr. Grupă	Reactivul de grupă	Cationii din grupă
1.	HCl 2 N	Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ , (Tl ⁺ , Cu ⁺)
2.	H ₂ S pH = 0 – 0,5 (HCl)	Hg ₂ ²⁺ , Pb ²⁺ , Bi ³⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ (sulfobaze)
		As(III), As(IV), Sn ²⁺ , Sn(IV), Sb(III), Sb(V) (sulfoacizi)
3.	(NH ₄) ₂ S (NH ₄ OH + NH ₄ Cl)	Ni ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Al ³⁺
4.	(NH ₄) ₂ CO ₃ (NH ₄ OH + NH ₄ Cl)	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺
5.		NH ₄ ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺

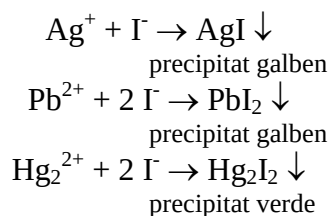
4.1.1. Grupa I analitică de cationi – Grupa acidului clorhidric

Cuprinde cationii care formează cu acidul clorhidric diluat, de concentrație 2 N, precipitate albe, greu solubile în acizi diluați. Această grupă cuprinde cationii Ag⁺, Cu²⁺, Hg₂²⁺ cu structură electronică de 18 electroni și Tl⁺, Pb²⁺ cu structură electronică de (18 + 2) electroni.

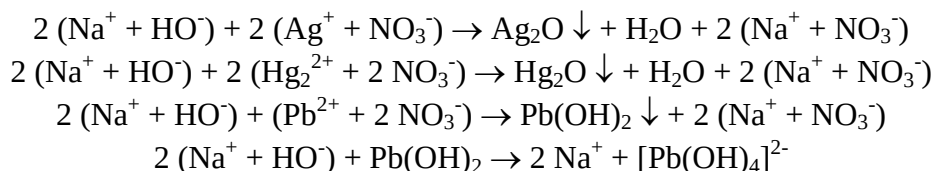
Datorită structurii lor electronice acești cationi sunt incolori și diamagnetici, având toți electronii cuplați. Cationii sunt polarizanți puternici și ușor polarizabili. Ei atrag în câmpul lor electric anionii.

Cu anionii ușor deformabili (S²⁻, I⁻, Br⁻, SCN⁻, CN⁻) dar și cu anionii mai greu deformabili (Cl⁻) formează combinații greu solubile.



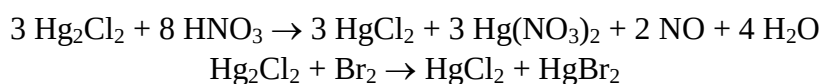
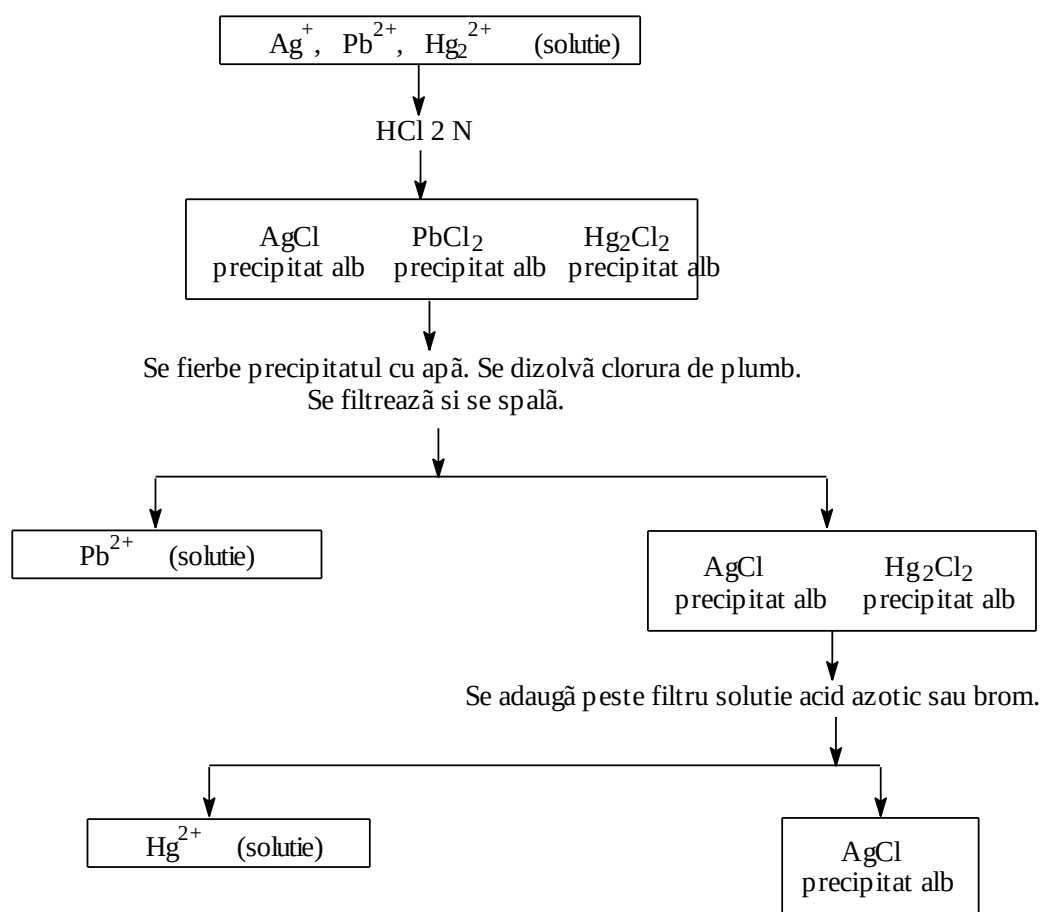


În reacție cu hidroxizii alcalini comportamentul cationilor grupei I analitice se comportă diferit. Inițial toți formează hidroxizii respectivi insolubili. Dar, în timp ce hidroxizii de argint și de mercur mercurios sunt instabili, trecând rapid în oxizii respectivi, hidroxidul de plumb are caracter amfoter, solubilizându-se în exces de reactiv.

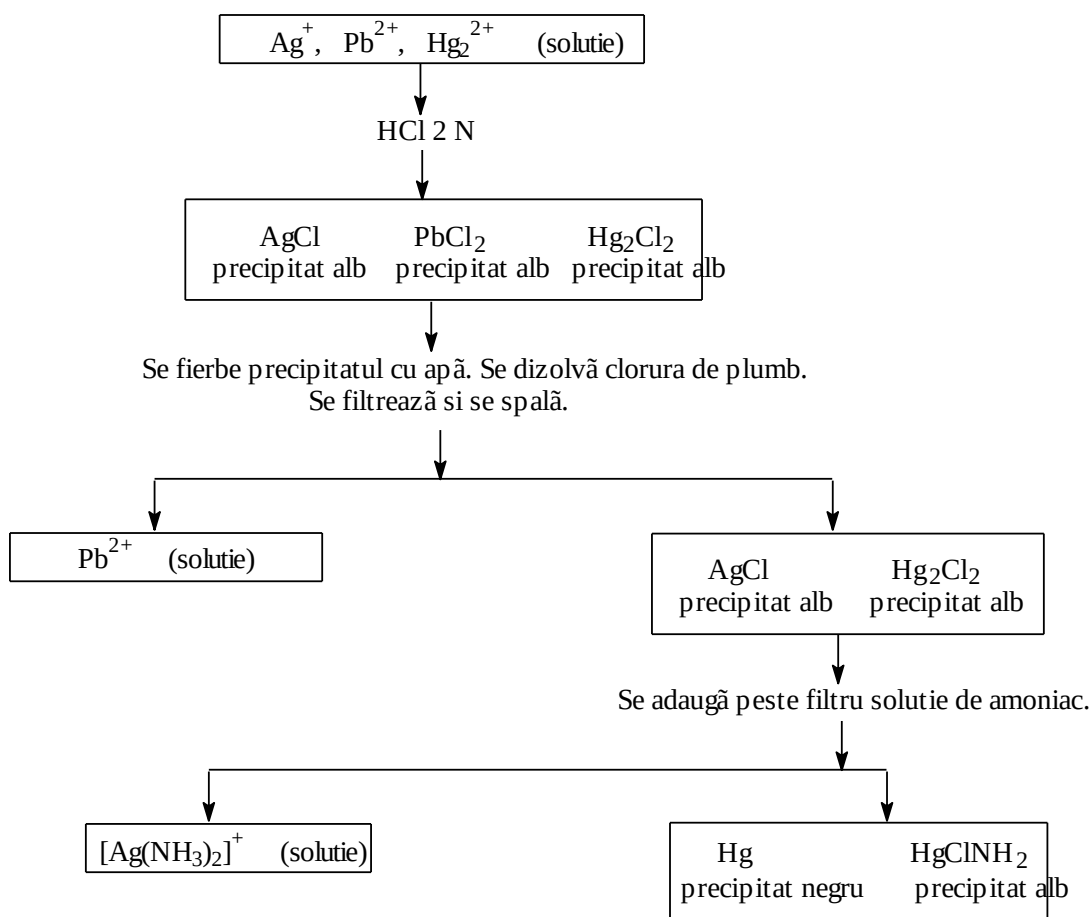


Cationii acestei grupe au reactivi comuni, dar se pot identifica pe baza colorației produșilor de reacție sau a solubilității diferite a clorurilor în apă sau amoniac. În general din această grupă se iau în considerare doar cationii cel mai des întâlniți: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} .

Schema de separare a grupei I analitice de cationi (varianta 1)



Schema de separare a grupei I analitice de cationi (varianta 2)



4.1.2. Grupa a II-a analitică de cationi – Grupa hidrogenului sulfurat

Cuprinde cationii care, după separarea cationilor grupei întâi analitice, precipită la pH acid (0 – 0,5) cu hidrogenul sulfurat.

În această grupă sunt cuprinși cationii: Bi³⁺, Pb²⁺, Sn²⁺, Sb³⁺, As³⁺ cu structură electronică de (18 + 2) electroni, Hg²⁺, Cd²⁺, Sn(IV), Sb(V), As(V) cu structură completă de 18 electroni, Cu²⁺ cu structură de 18 electroni incompletă.

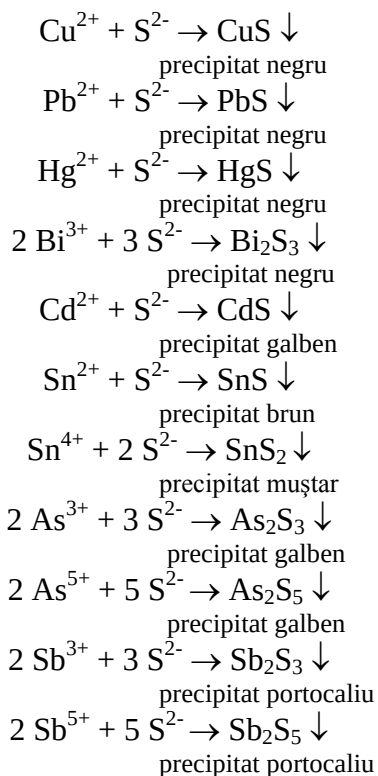
Alături de acești cationi în grupa hidrogenului sulfurat mai intră și cationi mai rar întâlniți (Ga³⁺, In³⁺, Ru³⁺, Pd²⁺, Os(IV), Ir(IV), Pt(IV) etc.) cationi asupra cărora nu ne vom opri.

Datorită razei mai mici decât a cationilor grupei I analitice, acești cationi nu precipită cu anionul Cl⁻, dar precipită cu anionul S²⁻, ușor deformabil, sulfuri greu solubile în apă, ei fiind polarizanți puternici.

Cu excepția Cu²⁺ care este singurul cation ce prezintă electroni impari, fiind colorat și paramagnetic, restul ionilor conțin doar orbitali ocupați complet cu câte 2 electroni, fiind deci incolori și diamagnetici.

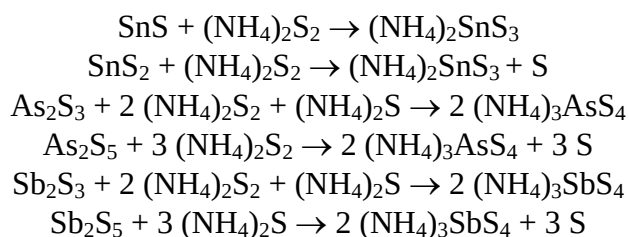
În cazul precipitării grupei a doua analitice este necesar să menținem pH-ul între 0 – 0,5, când concentrația anionului sulfură S²⁻ este de aproximativ 10⁻²² ioni-gram/Litru, concentrația fiind suficientă pentru a permite solubilizarea cantitativă a cationilor grupei a doua analitice, dar mult prea mică pentru a precipita cationii grupei a treia analitice.

Toți cationii grupei a doua analitice formează cu anionul sulfură, S^{2-} , sulfuri greu solubile, colorate:

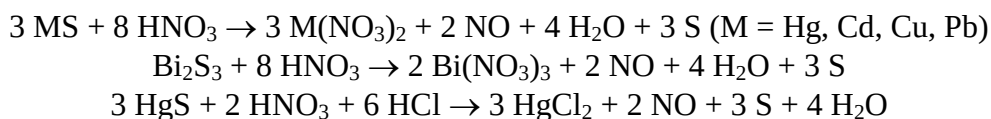


După solubilitatea în polisulfură de amoniu, aceste sulfuri se împart în două subgrupe:

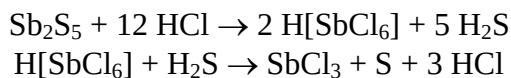
- **subgrupa sulfoacizilor** conține cationi care formează sulfuri cu caracter acid, solubile în polisulfură de amoniu (As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+})



- **subgrupa sulfobazelor** conține cationi care formează sulfuri cu caracter bazic, insolubile în polisulfură de amoniu, dar solubile în acizi. Cel mai greu solubilă este sulfura de mercur care nu se dizolvă decât în HNO_3 concentrat sau apă regală, restul solubilizându-se cu ușurință în HNO_3 2 N.

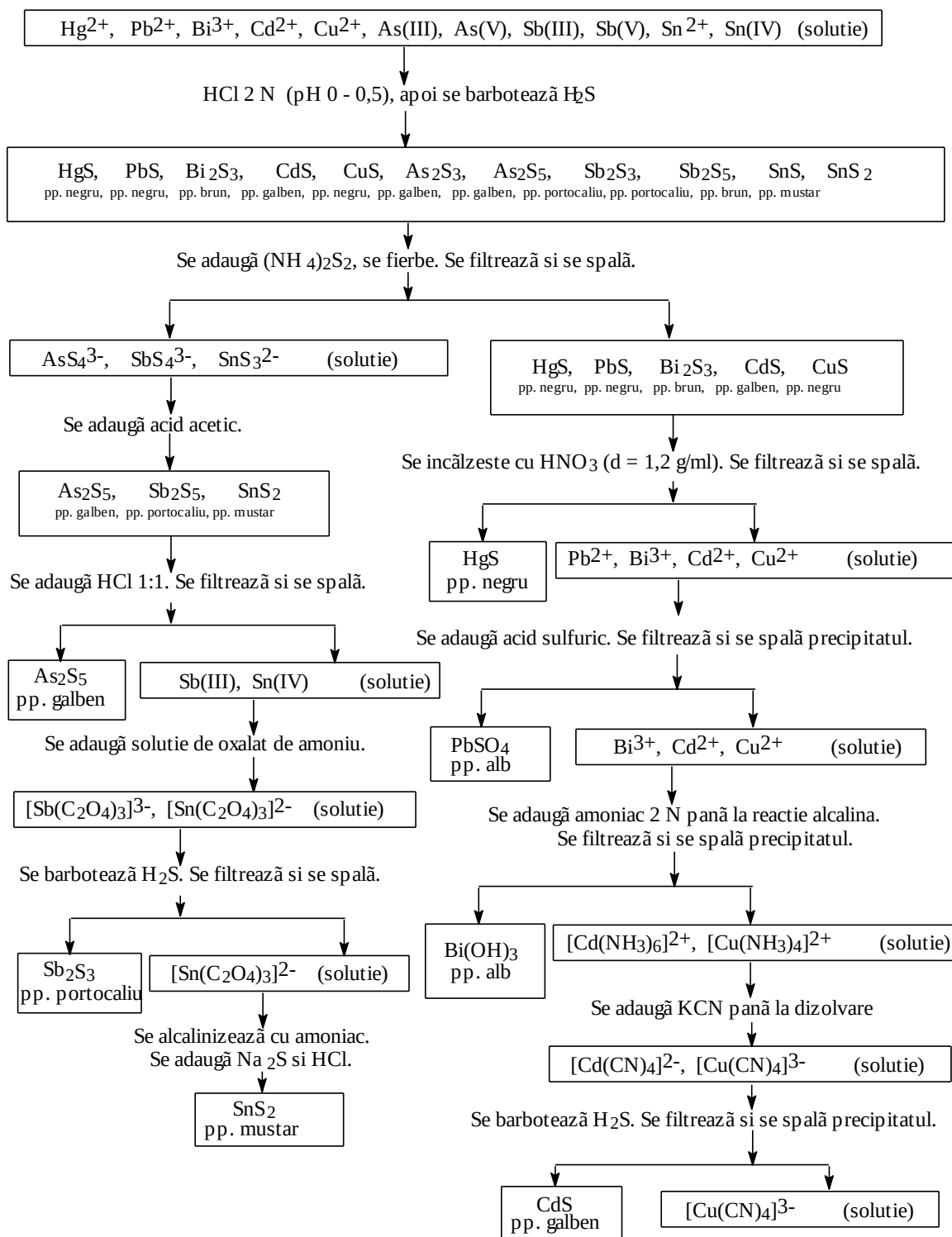


Trebuie amintită aici și reacția Sb_2S_5 cu HCl :



Reacția se regăsește în schema de separare a cationilor din grupa a II-a analitică de cationi redată ulterior.

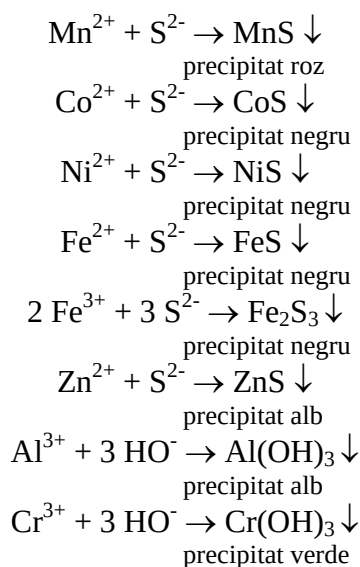
Schema de separare a cationilor din grupa a II-a analitică de cationi



4.1.3. Grupa a III-a analitică de cationi – Grupa sulfurii de amoniu

Dacă, după separarea cationilor primelor două grupe analitice de cationi, în soluția rămasă pH-ul se ajustează între 8 – 10 cu amestec tampon amoniacal (NH_4Cl și NH_4OH), iar apoi se adaugă sulfură de amoniu, se obține un precipitat constituit din sulfurile și hidroxizii cationilor grupei a III-a analitice: Al^{3+} cu configurația electronică de 8 electroni, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} cu configurația electronică de 18 electroni incompletă și Zn^{2+} cu configurația electronică de 18 electroni. Alături de acești cationi, grupa a III-a analitică mai conține și cationii elementelor din grupele IV B, V B, VI B ale sistemului periodic, asupra cărora nu ne vom opri, fiind rar întâlniți.

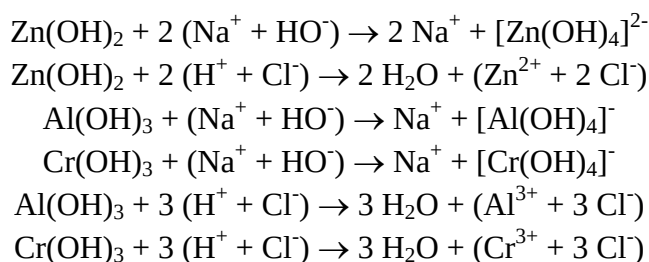
Cationii din această grupă nu pot precipita în mediu acid cu H_2S , dar pot precipita la pH alcalin, cu sulfura de amoniu. În aceste condiții, precipitatul format conține sulfurile de mangan(II), fier(II), fier(III), cobalt(II), nichel(II), zinc(II) și hidroxizii de aluminiu(III) și crom(III).



Exceptând cationii de aluminiu și zinc, toți ceilalți cationi ai grupei a III-a analitică prezintă mai multe stări de oxidare.

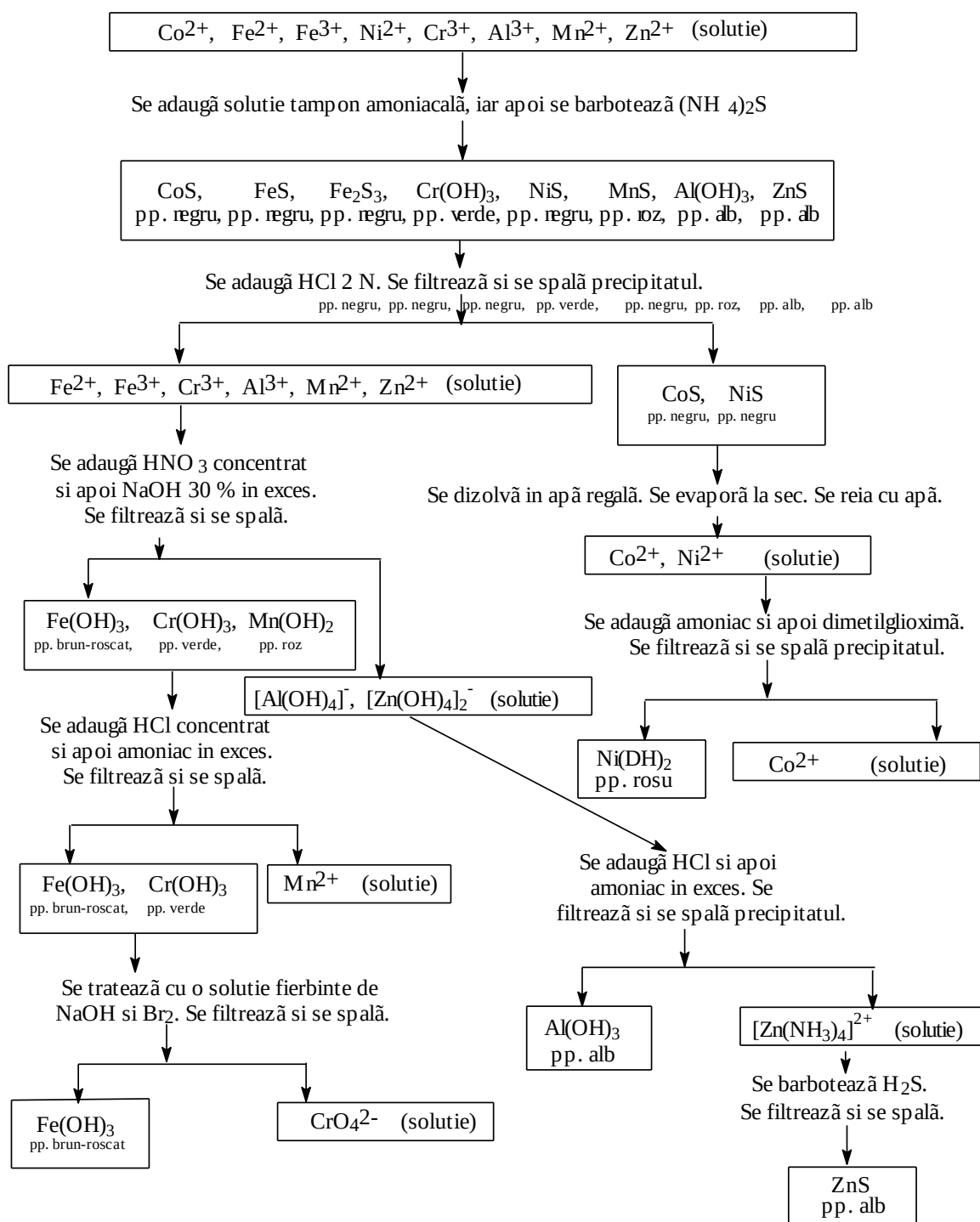
Cu hidroxizii alcalini, cationii grupei a III-a analitică de cationi formează hidroxizi greu solubili, de forma $\text{M}(\text{OH})_2$, $\text{M}(\text{OH})_3$.

Hidroxizii de zinc, crom și aluminiu prezintă caracter amfoter.



Toți cationii grupei a III-a analitice de cationi pot participa la formarea de combinații complexe.

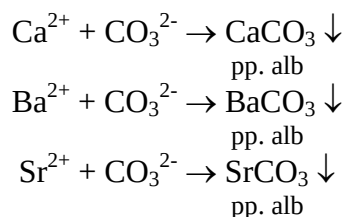
Schema de separare a cationilor grupei a III-a analitice



4.1.4. Grupa a IV-a analitică de cationi – Grupa carbonatului de amoniu

Dacă într-o soluție conținând toți cationii uzuali, după separarea cationilor primelor trei grupe analitice, se adaugă carbonat de amoniu, din soluție vor precipita cationii grupei a IV-a analitice (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+} cu configurație de 8 electroni), sub formă de carbonați insolubili în apă. Deoarece radiul este un element rar întâlnit, se vor trata cu precădere primii trei cationi.

Observație: Trebuie urmărit cu atenție pH-ul soluției, acesta trebuie să se situeze între 8 și 9, pentru a împiedica hidroliza carbonatului de amoniu, dar să nu depășească 9 deoarece, în acest caz, alături de grupa a IV-a analitică va precipita și hidroxidul de magneziu.



Având structură electronică de 8 electroni, ionii bivalenți ai elementelor din această grupă analitică sunt polarizanți slabi și greu polarizabili, ceea ce explică faptul că formează săruri incolore. Nu formează decât foarte greu precipitate, chiar și cu anionii ușor polarizabili. Cationii grupei a IV-a analitică formează totuși precipitate cu o serie de anioni voluminoși ca: SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} .

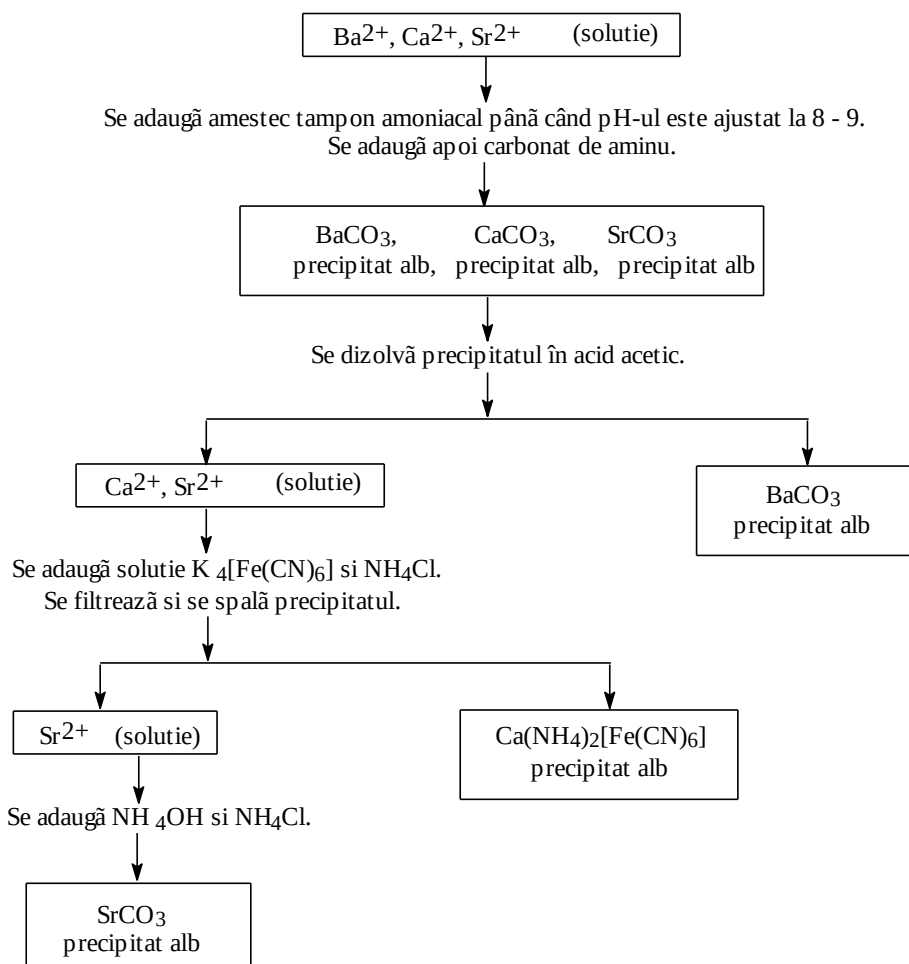
Caracteristic pentru cationii grupei a IV-a analitice este faptul că sărurile volatile ale acestor cationi colorează specific flacăra becului de gaz:

Ca^{2+} - roși cărămiziu; Sr^{2+} - roșu carmin; Ba^{2+} - galben verzui.

Cationii grupei a IV-a analitice formează hidroxizi cu caracter bazic.

Prezentăm acum schema de separare a cationilor din grupa a IV-a analitică.

Schema de separare a cationilor din grupa a IV-a analitică



4.1.5. Grupa a V-a analitică de cationi

Este grupa analitică ce nu conține un reactiv de grupă. Din această grupă fac parte cationii: Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ cu structură electronică de 8 electroni, Li^+ cu structură electronică de 2 electroni, și cationul poliatomic NH_4^+ .

Structurile electronice periferice saturate de 2 și 8 electroni caracterizează cationii polarizanți slabi și slab polarizabili. Acești cationi nu vor forma combinații greu solubile, nici chiar cu anionii ce conțin atomi ușor polarizabili de N sau S. Acești cationi nu formează nici combinații complexe, cu excepția Mg^{2+} și Li^+ , care au o ușoară tendință de a face combinații complexe și precipitate.

Cationii metalelor alcaline pot forma precipitate, dar numai cu anionii foarte voluminoși: ClO_4^- , $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ etc.

Trebuie amintit că o parte din cationii grupei a V-a analitică colorează specific flacăra incoloră a becului de gaz. Astfel:

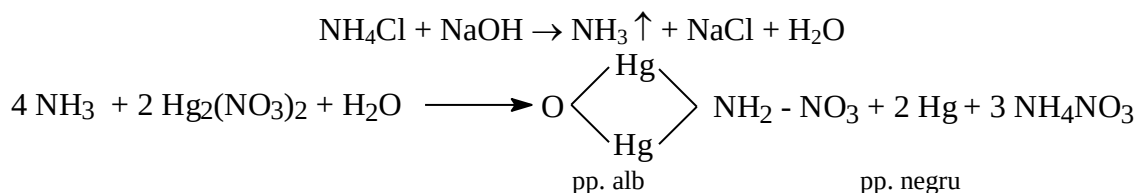
Na^+ – galben monocromatic;

Li^+ – roșu purpuriu;

K^+ – violet.

Ionul de Mg^{2+} se identifică sub formă de $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, formă sub care se și determină cantitativ.

Ionul NH_4^+ se identifică de obicei din reacția preliminară, cu soluții concentrate de hidroxizi alcalini și încălzire, când se degajă amoniac. Amoniacul se identifică ușor după miros sau cu ajutorul unei hârtii de filtru îmbibată în azotat mercurios, când se formează o pată cenușie de mercur metalic.



4.2. CLASIFICAREA ANIONILOR ÎN GRUPE ANALITICE

Datorită lipsei reactivilor de grupă, clasificarea anionilor în grupe analitice se face ținând seama de solubilitatea sărurilor lor de argint și de bariu, în apă și în acid azotic diluat.

Există mai multe încercări de clasificare a anionilor în grupe analitice. Cea mai utilizată este cea efectuată de Bünsen. Acesta clasifică principalii anioni în șapte grupe analitice de anioni.

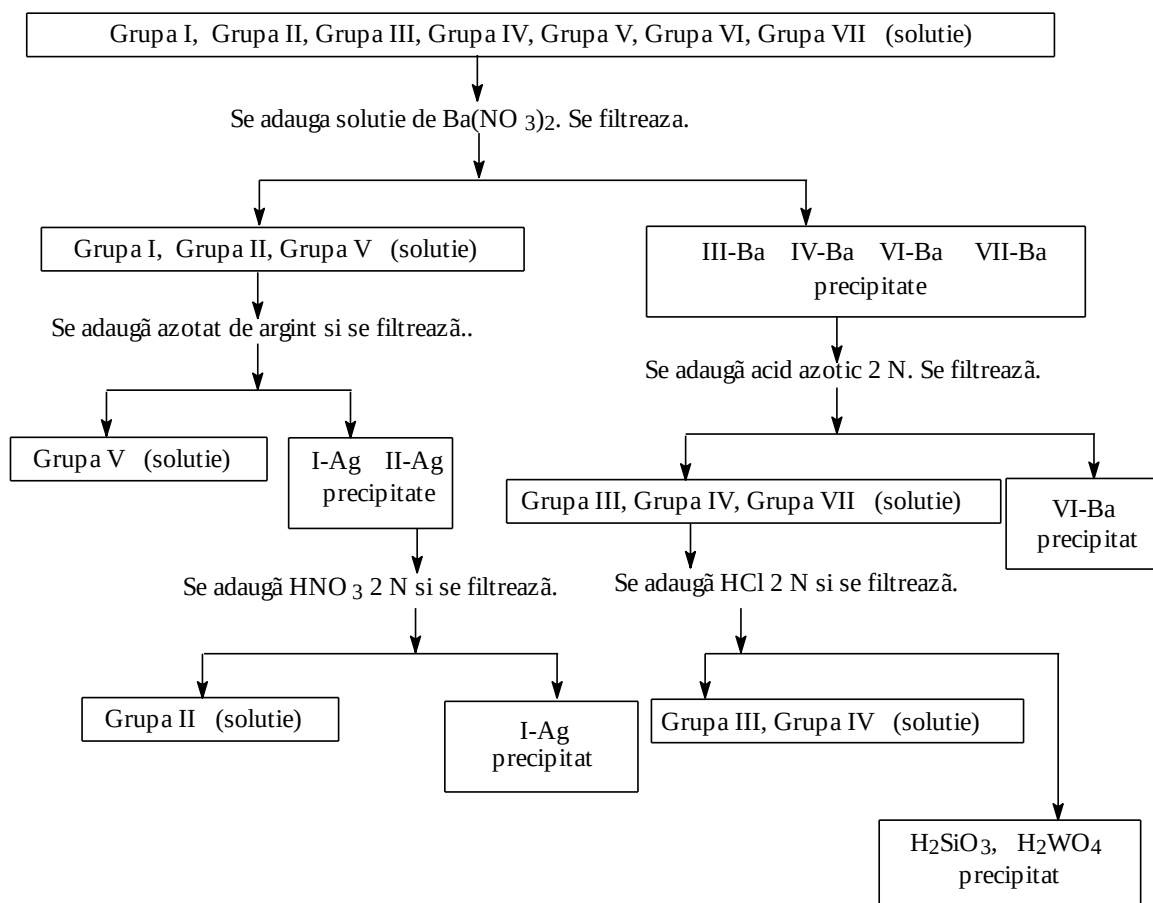
Trebuie menționat faptul că această separare este imposibil de realizat, dacă în soluție se găsesc, alături de anioni, metale grele care pot reacționa cu anionii din soluție. Separarea anionilor se realizează după transformarea lor în săruri alcaline, solubile și după îndepărtarea cationilor din soluție.

Pentru aceasta, se tratează sarea de analizat cu carbonat de sodiu, când precipită cationii bivalenți și trivalenți, dar și cei monovalenți, proveniți de la metalele grele. Precipitatul format se filtrează, iar soluția limpede, numită extract carbonic, se împarte în două porțiuni inegale. În porțiunea mai mare se adaugă acid acetic, iar în porțiunea mai mică acid azotic. Din aceste soluții se separă anionii în grupe analitice de anioni.

4.2.1. Clasificarea anionilor în grupe analitice după Bünsen

Grupa	Acizii de la care provin anionii	Caracteristicile sărurilor de argint și de bariu
I.	HCl, HBr, HI, HSCN, $H_4[Fe(CN)_6]$, $H_3[Fe(CN)_6]$	Sărurile de argint sunt greu solubile în apă și acid azotic 2 N. Sărurile de bariu sunt solubile în apă.
II.	H_2S , HNO_2 , HCOOH, CH_3COOH	Sărurile de argint greu solubile în apă, dar solubile în acid azotic 2 N. Sărurile de bariu sunt solubile în apă.
III.	H_2CO_3 , H_2SO_3 , $H_2C_2O_4$, H_3BO_3 , H_3PO_3 , acid tartric, acid citric	Sărurile de Ag^+ și Ba^{2+} sunt greu solubile în apă, dar solubile în HNO_3 2 N.
IV.	$H_2S_2O_3$, H_3PO_4 , H_3AsO_4 , H_3AsO_3 , H_2CrO_4 , $H_2Cr_2O_7$	Sărurile de argint și de bariu sunt greu solubile în apă, dar solubile în acid azotic 2 N. Sărurile de argint sunt colorate.
V.	HNO_3 , $HMnO_4$, $H_2S_2O_8$, $HClO_3$, $HClO_4$	Anionii au caracter oxidant. Sărurile de argint și de bariu sunt solubile în apă.
VI.	H_2SO_4 , HF, $H_2[SiF_6]$	Sărurile de bariu sunt greu solubile în apă și acizi diluați. Sărurile de argint sunt greu solubile în apă.
VII.	H_2SiO_3 , H_2WO_4	Sărurile alcaline sunt solubile în apă. Prin acidularea soluțiilor lor cu acid clorhidric diluat, se separă acizii liberi greu solubili în apă.

Schema de separare a anionilor în grupe analitice



5. GRUPA I ANALITICĂ DE CATIONI

Reactivul grupei I de cationi este acidul clorhidric, HCl, care, diluat și în mic exces, precipită cationii cuprinși în această grupă: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Cu^+ , Tl^+ . Având un număr mare de electroni pe ultimul strat, raza mare și sarcina mică, ionii acestei grupe prezintă o tendință de a polariza anioni ușor deformabili și de a forma numeroase combinații complexe stabile, compuși colorați și greu solubili în apă.

5.1. REACȚII ANALITICE ALE ARGINTULUI

Ag ($\mu = 107,9$ g/mol; $Z = 47$)

Argintul este element al grupei I secundare a sistemului periodic și poate forma ioni în două stări de oxidare (I, II), starea normală fiind I (formează ionul Ag^+).

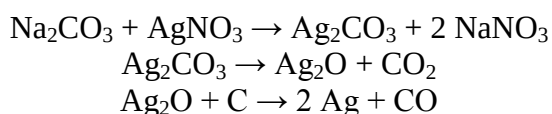
Ionului Ag^+ are raza de 1,26 Å, structură electronică periferică pseudosaturată, ceea ce îi determină acestuia un caracter polarizant și polarizabil puternic, formând numeroase combinații greu solubile, colorate, dar și combinații complexe stabile.

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

1. Reacția pe cărbune

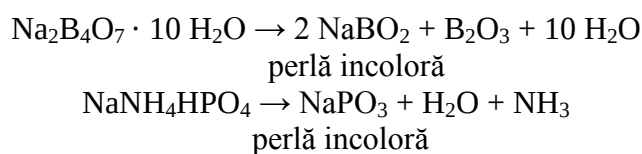
Prin calcinare pe cărbune, în amestec cu carbonat de sodiu, compușii argintului formează un grăunte metalic alb, strălucitor, maleabil, solubil în acid azotic.



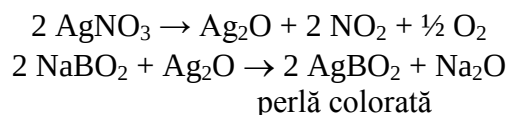
2. Formarea perlelor

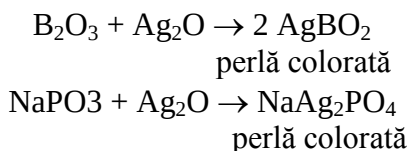
Perla de borax sau de fosfat în flacără reducătoare este cenușie, opacă, iar în flacără oxidantă este galben-pal.

La încălzirea inițială are loc formarea perlei incolore:

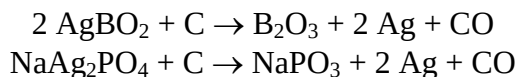


Perla se umezește, se atinge de substanța de analizat, iar apoi se încălzește din nou. Au loc următoarele reacții:





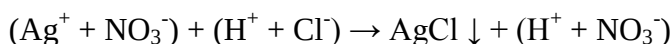
Dacă flacăra este reducătoare, cărbunele din flacăra poate produce reducerea cationului la metal, colorația perlei fiind dată de acesta:



Reacții generale

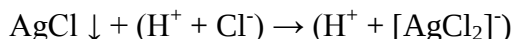
Reacțiile ionului Ag^+ în soluție

1. Acidul clorhidric, HCl, respectiv ionul Cl^- formează cu Ag^+ clorura de argint, un precipitat alb brânzos. În prezența luminii, în timp, acesta se înnegrește (are loc o reacție fotochimică), datorită reducerii la argint metalic:



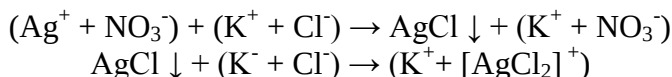
Clorura de argint este insolubilă în acid azotic, dar se solubilizează în acid clorhidric concentrat, HCl, soluții concentrate de cloruri alcaline, KCl, amoniac, NH_3 , cianuri alcaline, KCN, sulfocianuri alcaline, KSCN, tiosulfat de sodiu, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, formând combinații complexe.

2. Cu acidul clorhidric concentrat formează acidul dicloroargentic, $\text{H}[\text{AgCl}_2]$, sau combinații instabile de forma: $[\text{AgCl}_3]^{2-}$ și $[\text{AgCl}_4]^{3-}$.

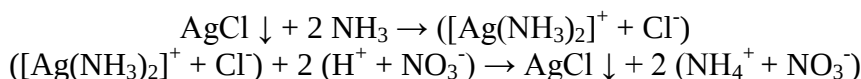


Acidul dicloroargentic, prin diluare cu apă, reprecipită clorura de argint.

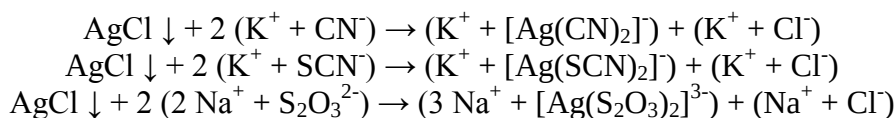
Argintul se poate precipita și cu KCl sau NaCl. În soluții concentrate, aceste cloruri solubilizează precipitatul format:



Clorura de argint se dizolvă în soluție de amoniac, formând un complex cationic, clorura de diaminoargint(I), care, la acidulare cu acid azotic, reprecipită clorura de argint:

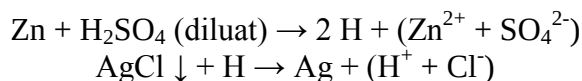


Dizolvarea clorurii de argint se poate face și în cianuri sau tiocianuri alcaline, precum și în tiosulfat de sodiu, cu formarea complexilor anionici corespunzători:

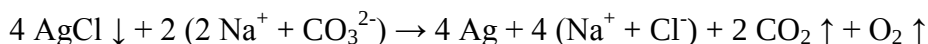


Complexul format cu tiosulfatul de sodiu este descompus prin fierbere, cu formare de Ag₂S, de culoare neagră, și sulf.

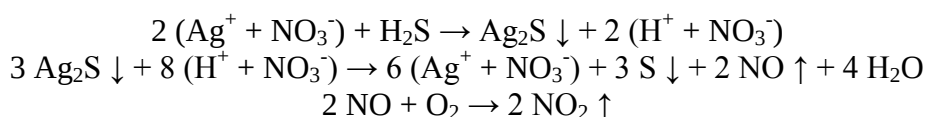
Clorura de argint se poate reduce la argint metalic cu hidrogen în stare născândă, obținut din zinc și acizi minerali:



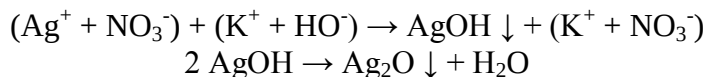
Topind carbonatul de sodiu cu clorură de argint, se obține argint metalic:



3. Hidrogenul sulfurat, H₂S, respectiv anionul S²⁻, precipită argintul sub formă de sulfură de argint, de culoare neagră, insolubilă în acid clorhidric și în soluție de amoniac, dar solubilă în acid azotic concentrat la cald:



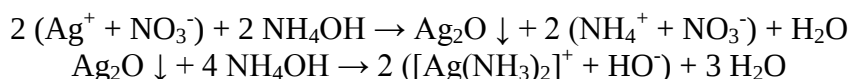
4. Cu hidroxizii alcalini, NaOH, KOH, ionul de argint formează hidroxidul de argint, un precipitat alb, foarte instabil care trece rapid în oxid de argint de culoare brună, solubil în hidroxid de amoniu, cianuri alcaline și acid azotic.



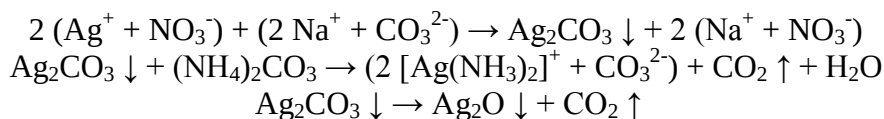
Oxidul de argint este insolubil în exces de reactiv, însă este solubil în acid azotic și amoniac:



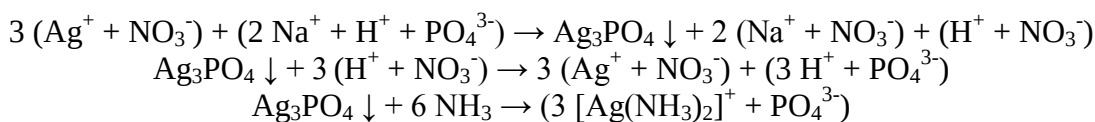
5. Hidroxidul de amoniu, NH₄OH, formează cu ionul de argint oxidul de argint, precipitat de culoare brună, solubil în exces de hidroxid de amoniu.



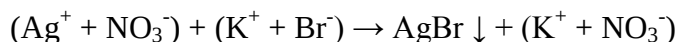
6. Carbonații alcalini, Na₂CO₃, K₂CO₃, și carbonatul de amoniu, (NH₄)₂CO₃, formează cu ionul de argint un precipitat alb de carbonat de argint. Acesta este solubil în exces de (NH₄)₂CO₃, NH₃, KCN, HNO₃, iar prin fierbere trece în oxid de argint.



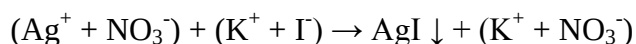
7. Fosfații alcalini, Na₃PO₄, Na₂HPO₄, reacționează cu ionul de argint formând fosfatul de argint, un precipitat de culoare galbenă, solubil în acid azotic și amoniac. Precipitarea este completă în mediu neutru.



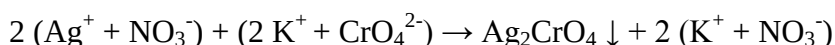
8. Bromurile alcaline, KBr, NaBr, dau precipitate colorate în galben deschis, solubile în amoniac concentrat.



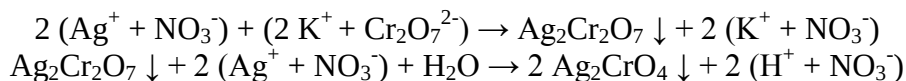
9. Iodurile alcaline, KI, NaI, dau precipitate colorate în galben închis și insolubile în amoniac.



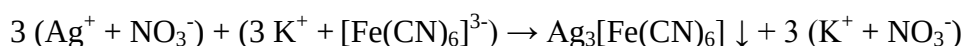
10. Cromatii alcalini, K_2CrO_4 , Na_2CrO_4 , formează cu argintul cromatul de argint, precipitat de culoare roșu-brun solubil în amoniac, acid azotic, cianură de potasiu.



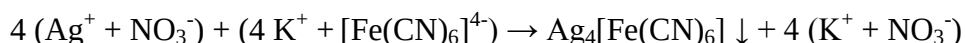
11. Cu bicromatii alcalini formează bicromatul de argint de culoare roșu-brun, care trece prin încălzire la cromat de argint.



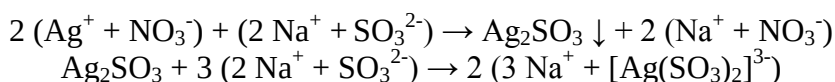
12. Argintul precipită în prezență de fericianură de potasiu, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, sub formă de fericianură de argint, de culoare portocalie, insolubilă în acid azotic diluat. În prezență de amoniac, se descompune în cianură de argint și cianură de amoniu etc. Se dizolvă doar în cianuri alcaline.



13. Argintul precipită în prezență de ferocianură de potasiu, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, sub formă de ferocianură de argint, de culoare albă, solubilă în amoniac și cianuri alcaline, insolubilă în acid azotic diluat.

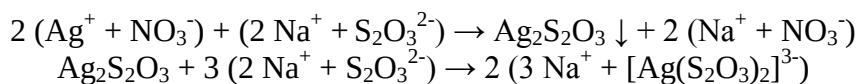


14. Cu sulfitul de sodiu, Ag^+ formează un precipitat alb cristalin, ușor solubil în acid azotic diluat și în exces de reactiv:



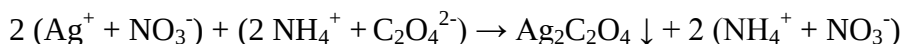
Complexul format se descompune lent, cu formare de Ag_2O sau Ag metalic, precipitate brune sau negre.

15. Cu tiosulfatul de sodiu, Ag^+ formează un precipitat alb cristalin, care în timp se îngălbenește sau se înroșește, devine brun, iar în final negru, datorită descompunerii în sulfură de argint. Se dizolvă în exces de reactiv:

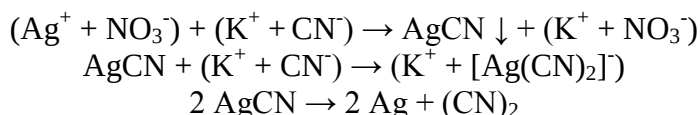


Complexul format se descompune prin încălzire în prezența acidului sulfuric diluat, cu formare de Ag_2S de culoare neagră.

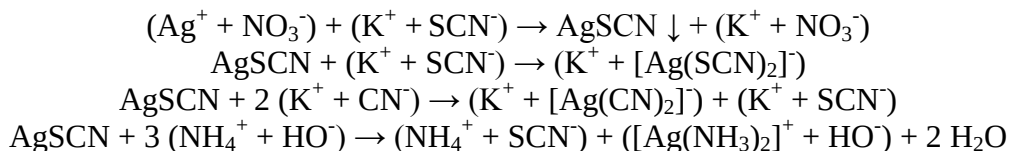
16. Cu oxalatul de amoniu, formează un precipitat alb, solubil în amoniac și acid azotic:



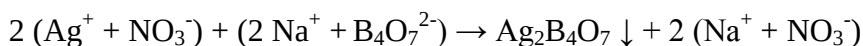
17. Cu cianurile alcaline, sărurile de argint formează un precipitat alb de cianură de argint, insolubilă în amoniac sau acid azotic diluat, dar solubilă în exces de reactiv, carbonat de amoniu, amoniac, tiosulfat. La calcinare se descompune în argint și dician.



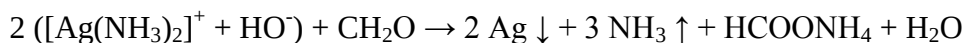
18. Cu tiocianurile alcaline, sărurile de argint formează un precipitat alb de tiocianură de argint, insolubilă în acizi minerali diluați, dar ușor solubilă în exces de reactiv, în amoniac sau în cianuri alcaline.



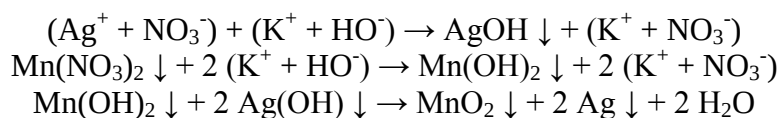
19. Cu $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, sărurile de argint formează un precipitat alb, care, la diluare sau fierbere, hidrolizează, cu separare de Ag_2O .



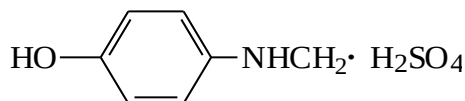
20. Aldehida formică sau tartrații, acidul formic, monozaharidele în prezență de amoniac și la cald, duc la depunerea argintului, sub forma unei oglinzi strălucitoare de argint metalic (reacția de depunere a oglinzii de argint):



21. Azotatul de mangan(II) în mediu alcalin reduce ionul de argint la argint metalic, de culoare neagră (Reacția Tananaev). În urma acestei reacții se formează și oxidul de mangan, de culoare brună. Reacția este foarte sensibilă. Se recomandă executarea ei pe hârtie de filtru.

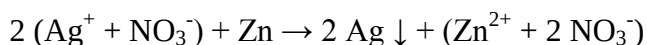


22. Ionul de argint este redus la argint metallic și de către sulfatul de monometil p-aminofenol (metol).

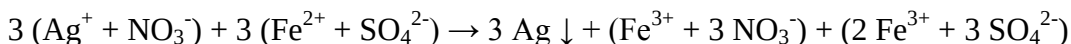


Reacția se realizează cu ajutorul hârtiei de filtru pe care se pune o picătură din soluția de analizat și se usucă. Peste aceasta se adaugă o picătură de soluție de KBr, rezultând AgBr, apoi, după puțin timp, excesul de bromură alcalină se îndepărtează prin spălare cu apă distilată. Prin adăugarea unei picături de reactiv și în prezența luminii se constată înnegrirea hârtiei de filtru, datorită depunerii argintului metallic. Reactivul se prepară prin dizolvarea unui gram de monometil p-aminofenol în 100 mL de apă distilată la care se adaugă 5 g acid citric ca stabilizator.

23. Cu zincul metallic, precipită argintul metallic:

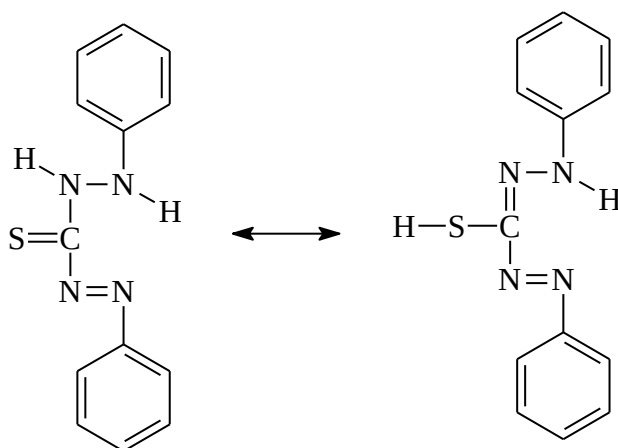


24. Sulfatul ferros reduce cationul de argint la argint metallic:

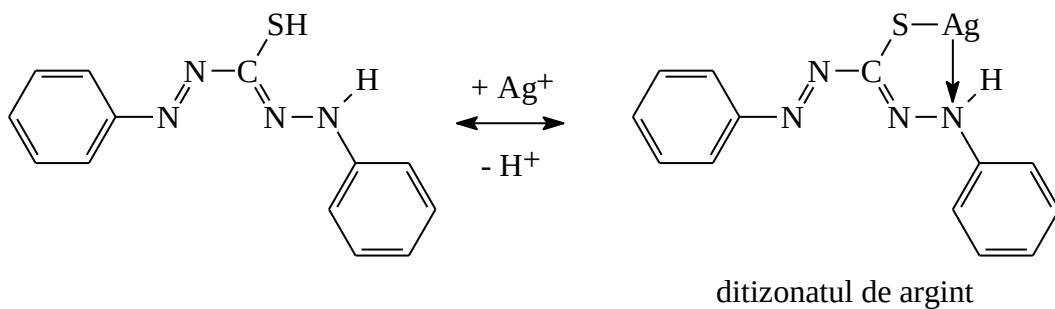


25. Ionul de argint formează combinații complexe colorate prin reacția cu diferiți compuși organici.

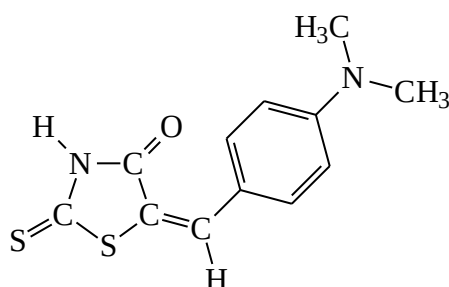
Cu ditizona (difeniltiocarbazona) formează ditizonatul de argint, precipitat de culoare galbenă, dacă reacția are loc în mediu acid, sau violet, dacă reacția are loc în mediu bazic. În mediu acid precipitatul se dizolvă în CHCl_3 și CCl_4 .



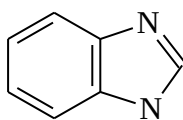
ditizona



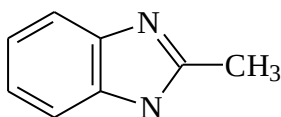
26. p-dimetilamino-benziliden-rodanina dă cu ionii de argint un precipitat sau o colorație violetă . Reacția este destul de specifică și sensibilă, putându-se realiza pe hârtie de filtru.



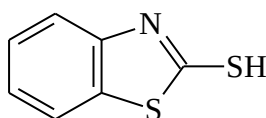
27. Cu 1,3-benzimidazolul, Ag^+ formează în precipitat greu solubil.



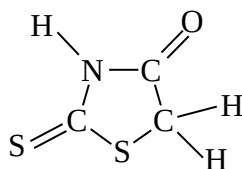
28. Cu 1,3-benzimidazolul, Ag^+ formează în precipitat greu solubil.



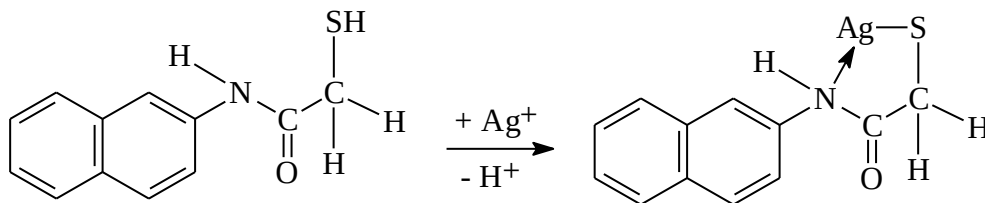
29. Cu 2-mercaptobenzotiazol, Ag^+ formează un precipitat alb, greu solubil.



30. Cu rodanina, 2-tioxo-4-tiazolidin-onă, sărurile de argint formează un precipitat galben deschis, solubil în acid azotic diluat.



31. Cu tionalida, Ag^+ formează un precipitat, solubil în acizi minerali diluați.



5.2. REACȚII ANALITICE ALE PLUMBULUI

Pb ($\mu = 207,21$ g/mol; $Z = 82$)

Plumbul, element din grupa a IV-a a sistemului periodic prezintă două stări de oxidare (II) și (IV), astfel că poate forma cationii Pb^{2+} și Pb^{4+} și anionii PbO_2^{2-} , în plumbiți) și $[\text{PbCl}_6]^{2-}$, în combinațiile complexe.

Raza ionului Pb^{2+} este de 1,21 Å.

Ionul de Pb^{2+} este un reducător slab, puternic polarizant și ușor polarizabil, formând combinații greu solubile, combinații colorate, precum și combinații complexe, cu diferiți compuși organici și anorganici. Ionul de Pb^{4+} este un oxidant puternic, în special în mediu acid, iar combinațiile sale sunt puternic hidrolizabile.

Reacții preliminare

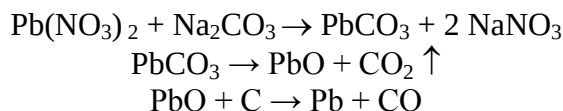
Reacții pe cale uscată

1. Reacția în flacără

Sărurile de plumb colorează flacăra în alb – albastrui foarte deschis.

2. Reacția pe cărbune

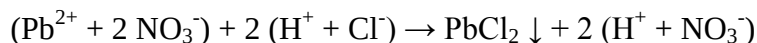
Sărurile de plumb în amestec cu carbonatul de sodiu și calcinate pe cărbune formează un grăunte metalic, ductil, înconjurat de o aureolă galbenă de oxid de plumb, care se dizolvă în acid azotic.



Reacții generale

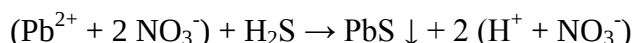
Reacțiile ionului Pb^{2+} în soluție

1. Acidul clorhidric, HCl, respectiv ionul clorură, Cl^- , formează cu ionul de Pb(II) un precipitat alb, cristalin de clorură de plumb, PbCl_2 . Se folosește HCl diluat deoarece HCl concentrat sau în exces determină dizolvarea PbCl_2 cu formare de acizi complecși:



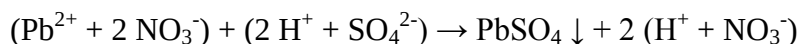
Clorura de plumb este solubilă în apă la fierbere, iar prin răcire recrystalizează PbCl_2 , sub formă de cristale albe aciculare. În apa rece are o oarecare solubilitate, astfel că precipitarea nu este practic totală și în filtrat, dacă se va barbotea H_2S , va precipita PbS , de culoare neagră. Din acest motiv ionul de Pb^{2+} se va găsi și în grupa a II – a analitică de cationi.

2. Hidrogenul sulfurat, H_2S , respectiv anionul S^{2-} precipită ionul de plumb din soluții acide sau bazice, sub formă de sulfură de plumb, PbS , de culoare neagră, solubilă în acid clorhidric concentrat și în acid azotic la cald.



Dacă se folosește o soluție care conține acid clorhidric în exces se obține inițial clorosulfura de plumb, de culoare roșie sau portocalie, care, sub acțiunea hidrogenului sulfurat, se descompune cu formarea sulfurii de plumb, de culoare neagră:

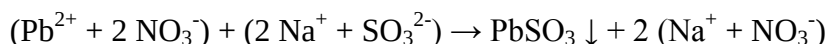
3. Acidul sulfuric, H_2SO_4 , formează cu ionul de plumb un precipitat alb de sulfat de plumb:



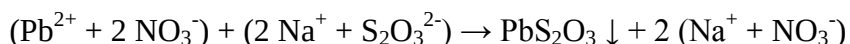
Reacția are loc în mediu hidro-alcoolic pentru a micșora solubilitatea sulfatului de plumb în apă.

Sulfatul de plumb este insolubil în acizi diluați, dar solubil în acid azotic concentrat, acid clorhidric concentrat, acid sulfuric concentrat, în hidroxizi alcalini și în soluții concentrate de săruri de amoniu ale unor acizi organici (acetat, citrat, tartrat în prezență de amoniac), precum și în hexametafosfat de sodiu.

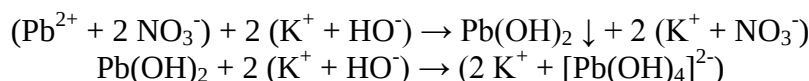
4. Sulfitul de sodiu (reacția Ivanov) determină precipitarea ionului de plumb sub formă de sulfat de plumb de culoare albă, precipitat mai greu solubil decât sulfatul de plumb. Această reacție se folosește la identificarea ionilor de plumb din apă.



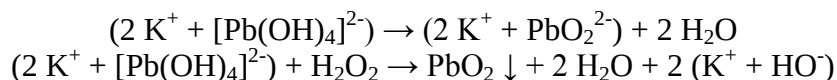
5. Tiosulfatul de sodiu determină precipitarea ionului de plumb sub formă de tiosulfat de plumb, de culoare albă. Prin fierbere se formează un precipitat voluminos de sulfat de plumb alb și sulfură de plumb neagră.



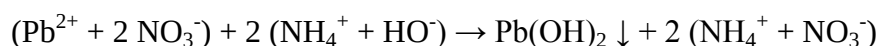
6. Hidroxizii alcalini, KOH, NaOH, precipită ionul de plumb sub formă de hidroxid de plumb de culoare albă, solubil în acizi (HNO_3), datorită caracterului său amfoter. Reactivul se adaugă în picătură deoarece, în exces, hidroxidul de plumb se dizolvă cu formare de plumbiți:



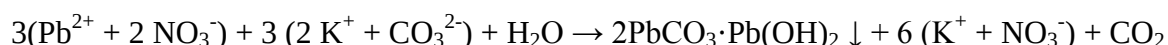
Tetrahidroxiplumbitul trece în plumbit prin deshidratare, iar prin oxidare cu H_2O_2 , trece în PbO_2 .



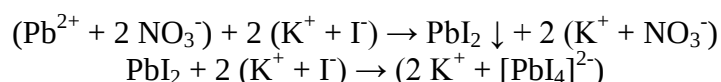
7. Hidroxidul de amoniu, NH_4OH , formează cu ionul de plumb hidroxidul de plumb, insolubil în exces de reactiv.



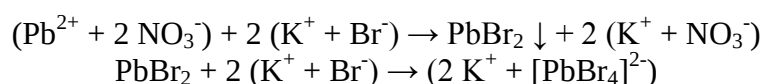
8. Carbonații alcalini, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , precipită ionii de plumb sub formă de carbonat bazic de plumb, de culoare albă, solubil în acid azotic și acetic.



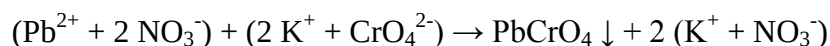
9. Iodurile alcaline, KI , NaI , precipită iodura de plumb, de culoare galbenă, în urma reacției cu ionul de plumb. Precipitatul este solubil în apă fierbinte, dar recrystalizează prin răcire, cu formarea unor foițe hexagonale galben aurii. Se dizolvă și în exces de reactiv, cu formarea complexului tetraiodoplumbic, precum și în acid clorhidric concentrat și hidroxizi alcalini.



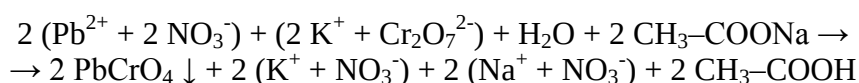
10. Bromurile alcaline, KBr , NaBr , precipită bromura de plumb de culoare albă, solubilă în acid azotic și în exces de reactiv.



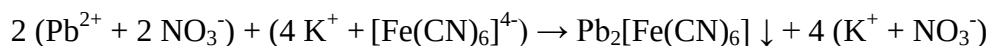
11. Cromatii alcalini, K_2CrO_4 , Na_2CrO_4 , formează cu ionul de plumb cromatul de plumb, precipitat de culoare galbenă, solubil în acizi minerali și, spre deosebire de cromatul de bariu, și în hidroxizi alcalini.



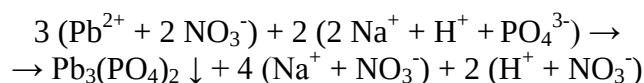
12. Bicromatii alcalini, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, formează cu ionul de plumb, în prezența acetatului de sodiu, cromatul de plumb, precipitat de culoare galbenă, solubil în acizi minerali.



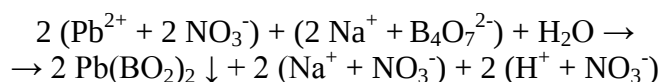
13. Ionul de plumb, în prezență de ferocianură de potasiu, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, formează fericianura de plumb, precipitat alb, insolubil în acizi diluați.



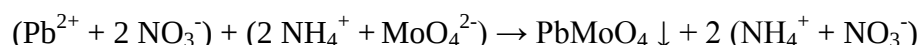
14. Fosfatul disodic formează cu ionul de plumb fosfatul de plumb, precipitat alb, insolubil în acid acetic, dar solubil în acid azotic diluat sau în hidroxizi alcalini.



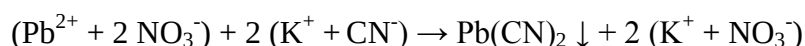
15. Cu $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, sărurile de plumb formează un precipitat alb, solubil în acid azotic diluat.



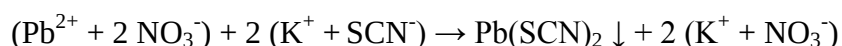
16. Molibdatul de amoniu formează cu ionul de plumb molibdatul de plumb, precipitat alb, mai greu solubil decât sulfatul de plumb sau cromatul de plumb.



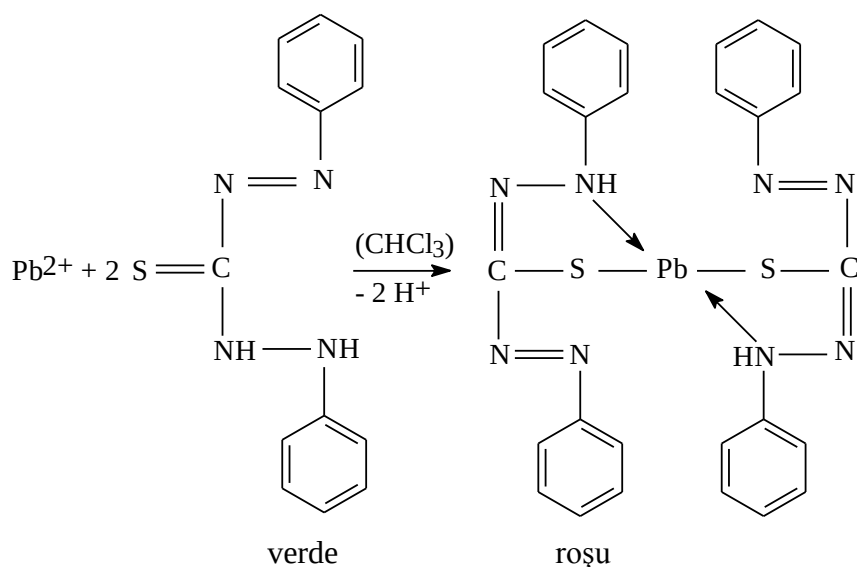
17. Cu cianurile alcaline, sărurile de plumb formează un precipitat alb, insolubil în exces de reactiv.



18. Cu sulfocianurile alcaline, sărurile de plumb formează un precipitat alb, solubil în exces de reactiv.



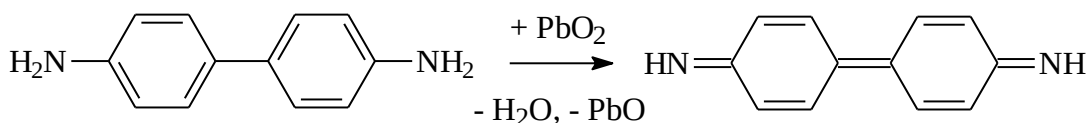
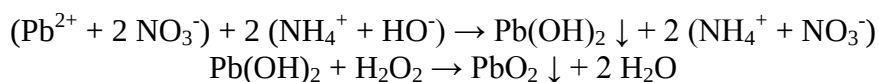
19. Ditizona (difeniltiocarbazona), solubilă în CHCl_3 și CCl_4 , este reactivul cel mai sensibil pentru identificarea ionului de plumb, cu care formează, în soluții amoniacale sau slab alcaline, un complex intern colorat în roșu cărămiziu.



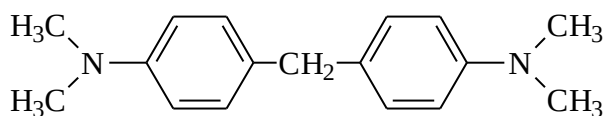
Reacția se realizează la un pH cuprins între 9 și 11. La soluția de analizat, acidulată, se adaugă treptat soluția de ditizonă dizolvată în cloroform, apoi se crește pH prin adăugare de soluție de amoniac, când rezultă ditizonatul de plumb, de culoare roșie cărămizie. Reacția este foarte sensibilă. În mediu acid ditizonatul este distrus.

20. Ionul de plumb, în prezența apei oxigenate și în mediu amoniacal, formează PbO_2 , care oxidează benzidina în soluție acetică la albastru de benzidină.

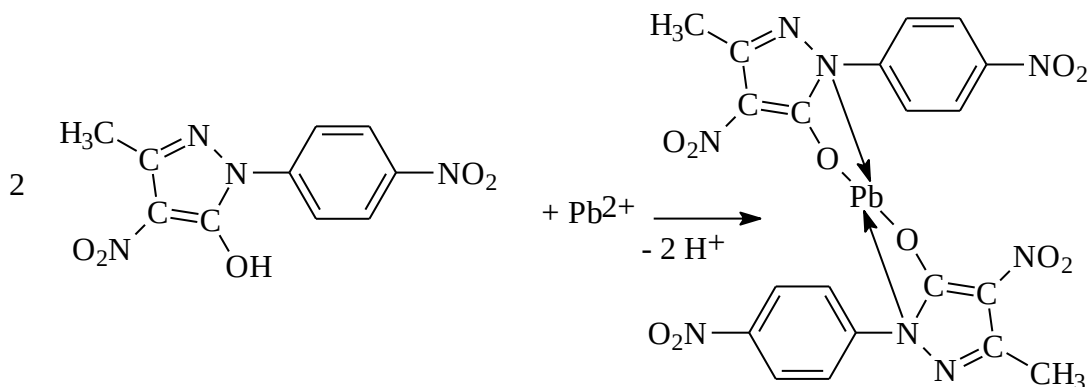
Reacția se realizează pe o hârtie de filtru pe care se pune o picătură de soluție amoniacală de apă oxigenată peste care se adaugă o picătură din soluția de analizat. Pentru a îndepărta excesul de H_2O_2 , se ține hârtia deasupra unei băi de apă în fierbere. După răcire, se adaugă câteva picături de benzidină, când rezultă o colorație albastră. Tetrametildiaminodifenilmetanul reacționează cu plumbul asemănător benzidinei.



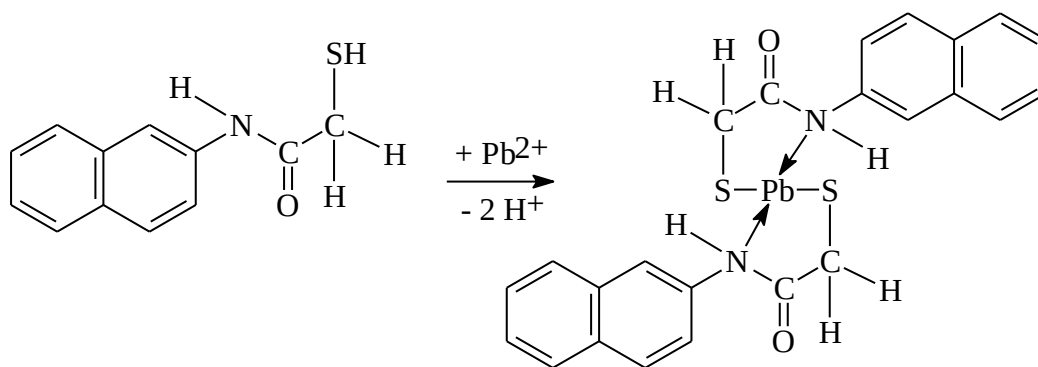
21. Tetrametildiaminodifenilmetanul, sau baza Arnold, este de asemenea oxidată de plumbul tetravalent la o combinație albastră.



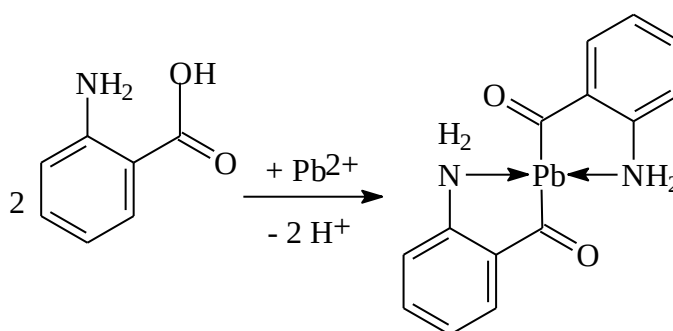
22. Acidul picrolonic, 1-(p-nitrofenil)-3-metil-4-nitropirazolin-5-onă, formează cu ionul de plumb un compus greu solubil (picrolinatul de plumb), de culoare albă.



23. Cu tionalida, Ag^+ formează un precipitat, solubil în acizi minerali diluți.

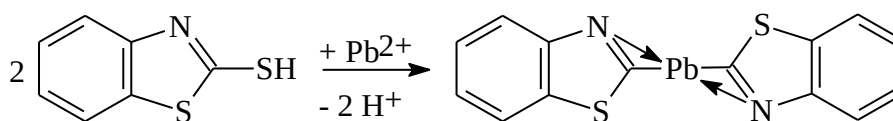


24. Acidul antranilic formează cu Pb^{2+} un precipitat alb, cristalin.

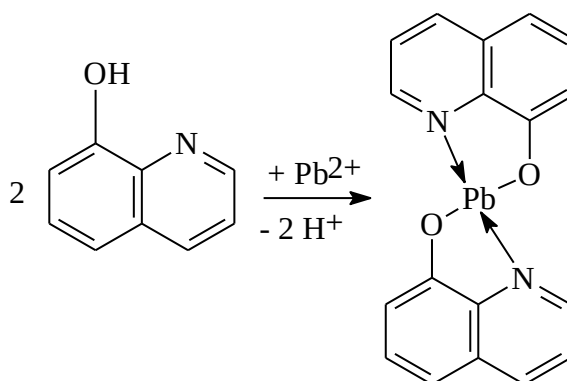


25. Cu tioureea, Pb^{2+} formează cristale aciculare, incolore, cu formula $2 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 11 \text{SC}(\text{NH}_2)_2$.

26. Cu mercaptobenzotiazolul, Pb^{2+} formează un precipitat alb.



27. Cu 8-hidroxichinolina, (oxina), cationii de plumb(II) formează un precipitat alb, cristalin.

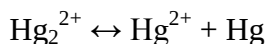


5.3. REACȚII ANALITICE ALE MERCURULUI

Hg ($\mu = 200,59$ g/mol; $Z = 80$)

Mercurul, element din grupa a II-a secundară a sistemului periodic, formează ioni mono- și bivalenți (ionul mercurous Hg_2^{2+} , având raza ionică $2,54 \text{ \AA}$ și ionul mercuric Hg^{2+} , având raza ionică $1,10 \text{ \AA}$).

Ionul mercurous este un ion complex în care cei doi atomi de mercur sunt legați covalent ($^+\text{Hg}-\text{Hg}^+$). Legătura fiind slabă, sărurile mercurouse în soluție apoasă suferă o dismutație, trecând în săruri mercurice și mercur metalic:



Mercurul formează oxizi colorați: oxidul mercurous, Hg_2O , negru și oxidul mercuric, HgO , dimorf, care se prezintă sub o formă galbenă și una roșie.

Ionii de Hg_2^{2+} și Hg^{2+} sunt puternic polarizanți și ușor polarizabili, formând combinații complexe, combinații greu solubile și combinații colorate.

Ionul Hg_2^{2+} precipită și cu acidul clorhidric diluat, formând clorură mercurousă, Hg_2Cl_2 , precipitat alb, fapt ce îl plasează în grupa I analitică, spre deosebire de ionul Hg^{2+} , care face parte din grupa a II-a analitică, grupa hidrogenului sulfurat.

Reacții preliminare

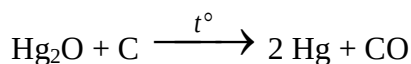
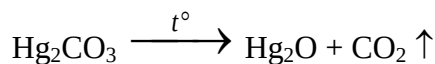
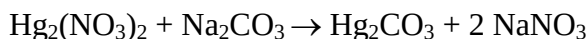
Reacții pe cale uscată

1. Reacția în tub închis

Sărurile mercurouse încălzite în tub închis dau sublimat colorat. De exemplu, clorura mercurousă sublimează formând un depozit alb cenușiu datorită descompunerii în clorură mercurică și mercur metalic.

2. Reacția pe cărbune

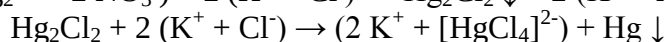
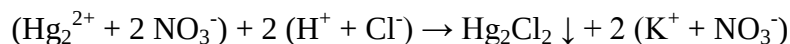
Toate combinațiile mercurouse încălzite pe cărbune, în prezența carbonatului de sodiu, se descompun cu formarea unei oglinzi cenușii de mercur metalic.



Reacții generale

Reacțiile ionului mercurous în soluție

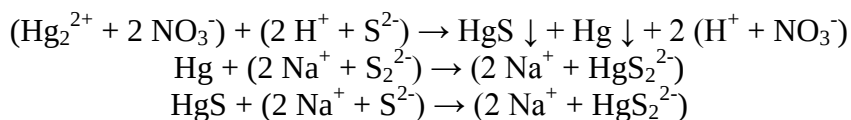
1. Acidul clorhidric, HCl , respectiv ionul Cl^- formează cu ionul mercurous, Hg_2^{2+} , un precipitat alb de clorură mercurousă, Hg_2Cl_2 , calomel, greu solubil în apă, dar solubil în acid azotic concentrat, apă regală, apă de brom, în exces de cloruri alcaline cu formarea de complecși și separarea mercurului metalic:



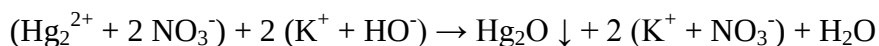
Prin adăugare de amoniac peste Hg_2Cl_2 , aceasta se dismută cu formarea de clorură amidomercurică de culoare albă și mercur metalic care determină înnegrirea precipitatului.



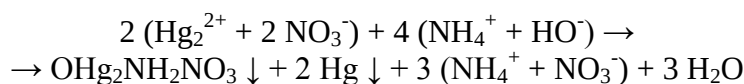
2. Hidrogenul sulfurat, H_2S , respectiv anionul S^{2-} , precipită ionul de mercur, sub formă de sulfură mercurică de culoare neagră și mercur metalic (reacție de dismutație). Precipitatul este solubil în acid azotic concentrat, apă regală, sulfuri și polisulfuri alcaline, insolubil în acid azotic diluat și polisulfură de amoniu:



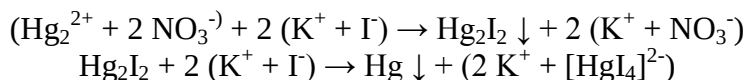
3. Hidroxizii alcalini, KOH , NaOH , precipită ionul mercurous la oxid mercurous de culoare neagră, solubil în acid azotic.



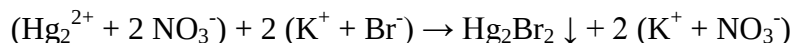
4. Hidroxidul de amoniu, NH_4OH , și carbonatul de amoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, adăugat peste azotat mercurous, formează un precipitat negru de mercur metalic și un precipitat alb de azotat oxiamidomercuric. Reacția servește pentru identificare ionului amoniu:



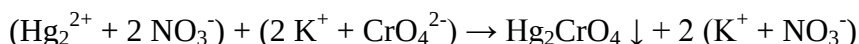
5. Iodurile alcaline, NaI , KI , formează un precipitat verde de iodură de mercur(I), (Hg_2I_2), care, în exces de reactiv, suferă reacția de dismutație, cu obținerea complexului tetraiodomercuriat de potasiu, solubil, incolor și mercur metalic cenușiu, care se depune:



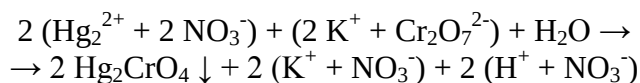
6. Bromurile alcaline, NaBr , KBr , formează un precipitat galben, greu solubil în apă:



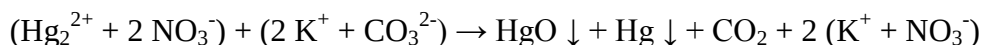
7. Cromatul de potasiu, K_2CrO_4 , la fierbere precipită cromatul mercurous de culoare roșu aprins, solubil în acid azotic concentrat:



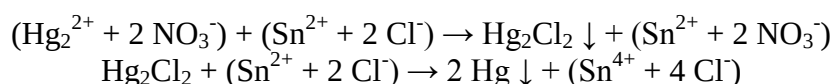
8. Bicromatul de potasiu, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, la fierbere precipită cromatul mercurous de culoare roșu aprins, solubil în acid azotic concentrat:



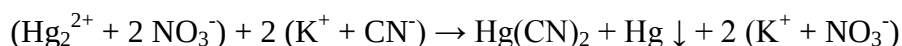
9. Carbonatul de sodiu sau de potasiu, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , la fierbere precipită carbonatul bazic de culoare galbenă, care, prin fierbere, se transformă repede într-un precipitat cenușiu de mercur metalic și oxid mercuric:



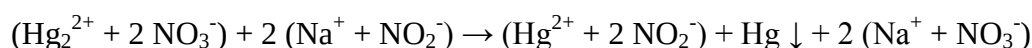
10. Clorura de staniu(II) precipită mercurul la Hg_2Cl_2 , de culoare albă, care apoi se înnegrește prin reducerea la mercur metalic:



11. Cianurile alcaline formează cianură mercurică solubilă, incoloră și mercur metalic insolubil, cenușiu.

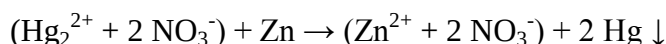


12. Azotitul de sodiu, în prezența azotatului de argint, formează mercur metalic, negru, fin divizat. Ionii de argint sensibilizează reacția.

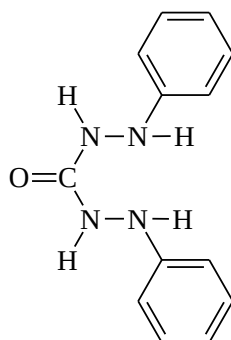


13. Tioureea, prin reacția cu ionul mercurous, formează precipitatul de sulfură mercurică și Hg metalic, de culoare neagră. Reacția are loc pe o hârtie de filtru, prin adăugarea unei picături de soluție saturată de tiouree, peste care se pune o picătură din soluția ce conține ioni mercurioși. Se obține o pată neagră.

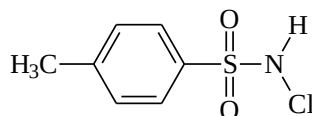
14. Reducători ca Zn, Fe, Mg reduc sărurile mercurice la mercur metalic:



15. Difenilcarbazona, 1,5-difenilcarbodihidridă, reacționează atât cu ionul mercurous, cât și cu ionul mercuric. Cu ionul mercurous formează un complex de culoare albastră sau violetă. Reacția se poate efectua și pe hârtia de filtru sau pe o placă de porțelan.



16. Cloramina T oxidează ionul mercurous la ion mercuric.



6. GRUPA A II-A ANALITICĂ DE CATIONI

Reactivul de grupă este hidrogenul sulfurat (H_2S).

Din această grupă fac parte următorii cationi: Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , care formează cu hidrogenul sulfurat în mediu acid sulfuri greu solubile în apă și acizi diluați. Precipitarea se realizează la un pH optim de 0,5.

Structura electronică și raza ionică relativ mare conferă cationilor o serie de proprietăți printre care o acțiune puternic polarizantă asupra anionilor cu atomi ușor deformabili, formând combinații greu solubile și colorate, precum și numeroși complecși stabili.

Datorită solubilității diferite ale sulfurilor cationilor, acestea se împart în două subgrupe:

- subgrupa sulfurilor bazice, tiobazelor, cuprinde ionii de Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} și Pb^{2+} (Pb^{2+} precipită parțial în grupa acidului clorhidric). Sulfurile acestor ioni au caracter bazic, sunt greu solubile în apă, insolubile în hidroxizi alcalini, sulfură și polisulfură de amoniu, solubile în acizi.

- subgrupa sulfurilor acide, tioacide, cuprinde ionii de As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} . Sulfurile au caracter acid și se dizolvă ușor în hidroxizi alcalini, sulfură și polisulfură de amoniu.

SUBGRUPA SULFURILOR BAZICE

6.1. REACȚII ANALITICE ALE MERCURULUI

Hg ($\mu = 200,59$ g/mol; $Z = 80$)

Reacții preliminare

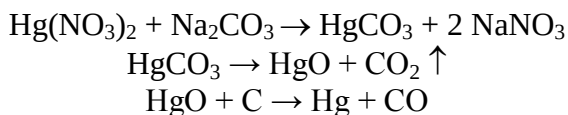
Reacții pe cale uscată

1. Reacția în tub închis

Sărurile mercurice încălzite în tub închis dau sublimare colorate. De exemplu, clorura mercurică sublimează formând un depozit alb cristalin, iodura mercurică, galbenă, care prin frecare cu bagheta trece în roșu, iar sulfura mercurică dă un sublimat negru etc.

2. Reacția pe cărbune

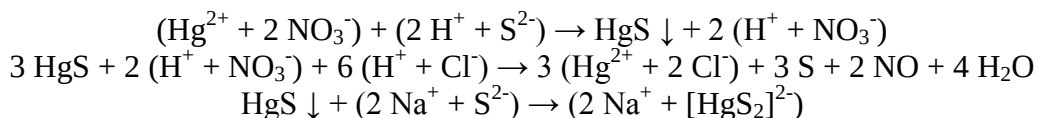
Sărurile mercurice încălzite pe cărbune în prezența carbonatului de sodiu formează o oglindă cenușie de mercur metalic.



Reacții generale

Reacțiile ionului de mercur (Hg^{2+}) în soluție

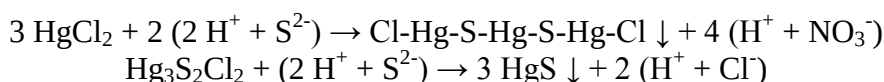
1. Hidrogenul sulfurat, H_2S , respectiv anionul S^{2-} , precipită ionul de mercur sub formă de sulfură mercurică, de culoare neagră. Precipitatul este solubil în acid azotic concentrat la cald, apă regală, sulfuri alcaline, insolubil în acizi diluați, sulfură și polisulfură.



Sulfura complexă hidrolizează complet cu apa, refăcând sulfura mercurică.

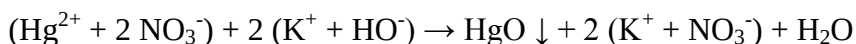


În cazul clorurii mercurice:



2. Mercurul formează precipitate colorate și cu hidroxizii alcalini, hidroxidul de amoniu, iodurile alcaline, cromatii alcalini etc.

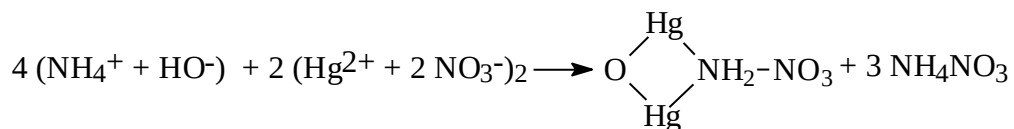
Hidroxizii alcalini, KOH , precipită ionul de mercur la oxid mercuric de culoare galbenă. Prin adăugare de cantități mici de hidroxid se formează săruri bazice de culoare roșie-brună.



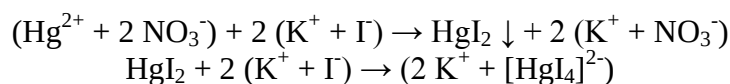
Hidroxidul de amoniu, NH_4OH , cu ionul mercuric dă un precipitat alb.



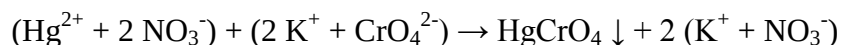
Dacă se folosește ca sare azotatul mercuric se formează azotatul oxiamidomercuric, iar dacă se folosește clorura mercurică se obține clorura amidomercurică. Prin încălzire aceasta se volatilizează fără să se topească (de aceea se numește și precipitat infuzibil).



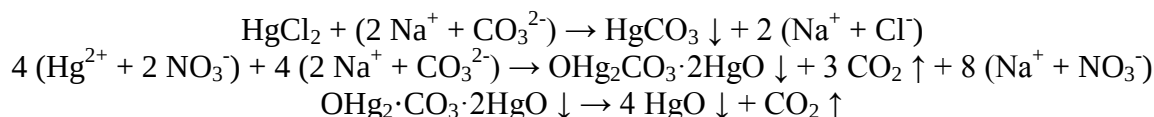
Iodura de potasiu, KI , formează un precipitat roșu-portocaliu de iodură mercurică. În exces de reactiv se solubilizează cu obținerea ionului complex tetraiodomercuric, incolor (reactiv Mayer). În mediu bazic acest complex se folosește la identificarea ionului NH_4^+ (reactiv Nessler).



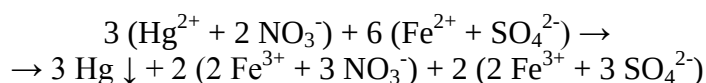
Cromatul de potasiu, K_2CrO_4 , precipită cromatul mercuric de culoare galbenă, care prin fierbere un timp mai lung trece în roșu.



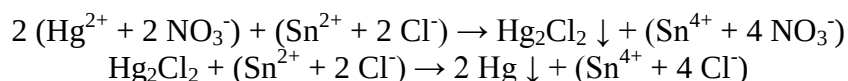
3. Carbonatul de sodiu, Na_2CO_3 , formează cu ionul mercuric un precipitat de culoare roșie-brună.



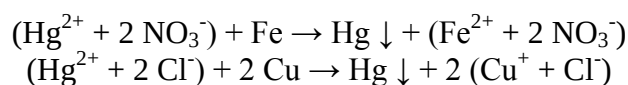
4. Sulfatul feros, FeSO_4 , reduce sărurile mercurice (cu excepția colurii, bromurii și cianurii mercurice), la mercur metallic:



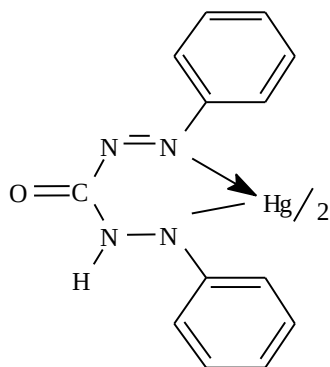
5. Clorura stanoasă, SnCl_2 , reduce ionul mercuric în două etape: întâi la mercur mercurios, apoi la mercur metallic. Tananaev recomandă sensibilizarea reacției prin adăugarea unei picături de anilină.



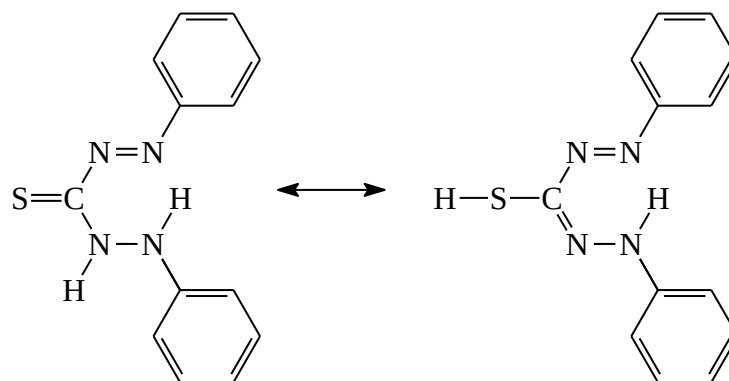
6. Metalele mai reactive, (Cu, Fe, Zn, Mg), reduc sărurile mercurice la mercur metallic, precipitat cenușiu.



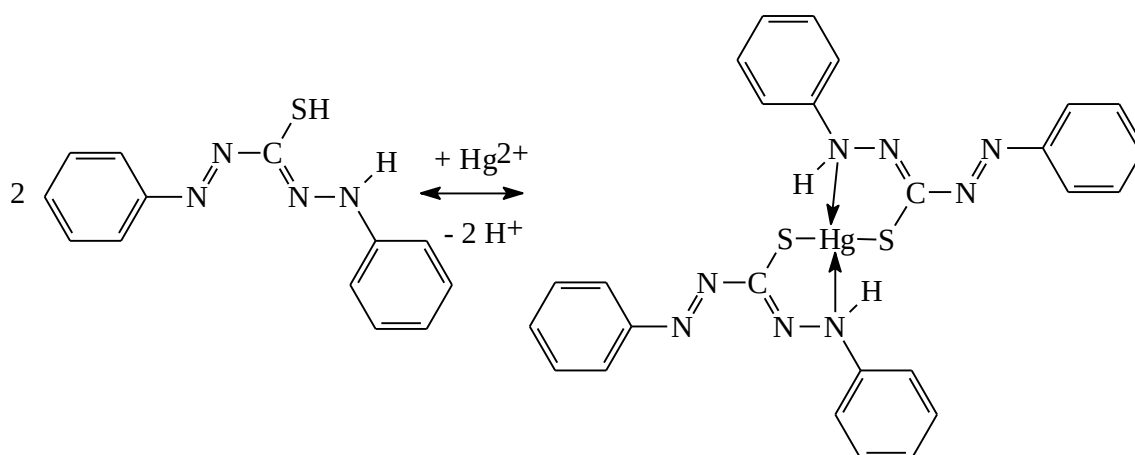
7. Difenilcarbazona în soluții neutre sau slab acide formează cu ionul mercuric un complex de culoare albastru-violet. Reacția se poate efectua pe hârtie de filtru. Ionul mercuric reacționează asemănător și cu difenilcarbazona.



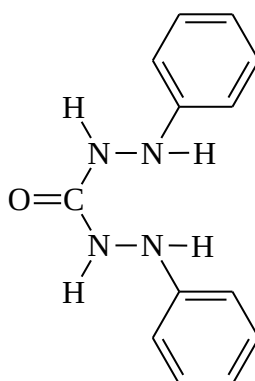
8. Cu ditizona (difeniltiocarbazona) în soluție cloroformică, în mediu acid ionul mercuric formează un complex galben-portocaliu, iar în mediu bazic roșu intens.



ditizona

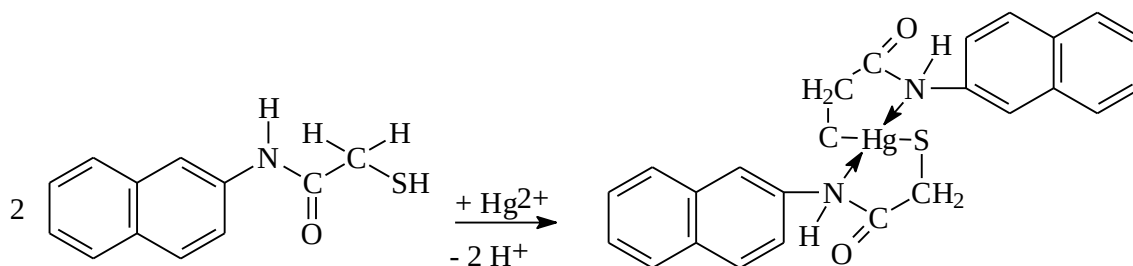


9. Difenilcarbida în soluții neutre sau slab acide formează cu ionul mercuric un complex de culoare albastru-violet.

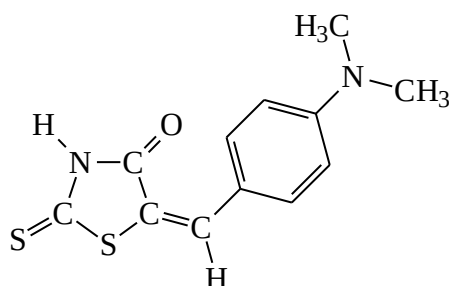


10. Albastrul de metil timol în medii slab acide ($\text{pH} \approx 6$), în prezență de urotropină, dă o colorație albastră-violet, caracteristică.

11. Tionalida formează cu cationii mercurici un precipitat alb, greu solubil în medii puternic acide.



12. p-dimetilaminobenzilidenrodanina formează cu ionii mercurici un precipitat roșu-violet, stabil în medii slab acide.



6.2. REACȚII ANALITICE ALE CUPRULUI

Cu ($\mu = 63,54$ g/mol; $Z = 29$)

Cuprul, element din grupa I-b a sistemului periodic, prezintă două stări de oxidare, (I) și (II), formând ionii: cupros, Cu^+ sau Cu_2^{2+} și cupric, Cu^{2+} . Caracterul analitic al ionului cupros îl situează în grupa I de cationi, cea a acidului clorhidric. Ionul cupric este un ion polarizant și polarizabil, de aceea formează combinații greu solubile și colorate, precum și complecși stabili.

Oxizii pe care îi formează cuprul sunt: oxidul cupros Cu_2O , roșu și oxidul cupric CuO , negru.

Reacții preliminare

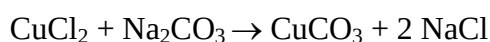
Reacții pe cale uscată

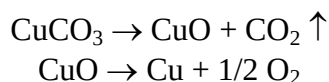
1. Reacția în flacără

Sărurile de cupru volatile colorează flacăra în verde sau albastru-verzui.

2. Reacția pe cărbune

Sărurile de cupru în amestec cu carbonatul de sodiu și calcinate pe cărbune, formează un grăunte metalic, spongios, de culoare roșie.

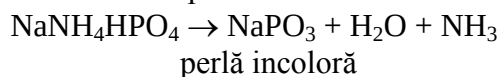
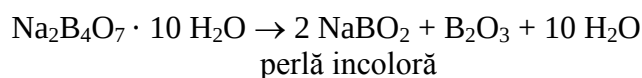




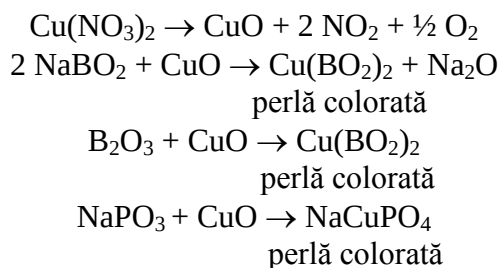
3. Reacția perlei

Sărurile de cupru formează în flacără oxidantă o perlă verde sau albastră în funcție de concentrația în sare a cuprului, mai mare sau mai mică, iar în flacără reducătoare o perlă roșie, opacă, datorită reducerii la cupru metalic.

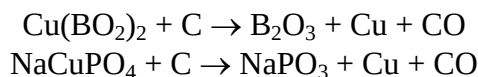
La încălzirea inițială are loc formarea perlei incolore:



Perla se umezește, se atinge de substanța de analizat, iar apoi se încălzește din nou. Au loc următoarele reacții:



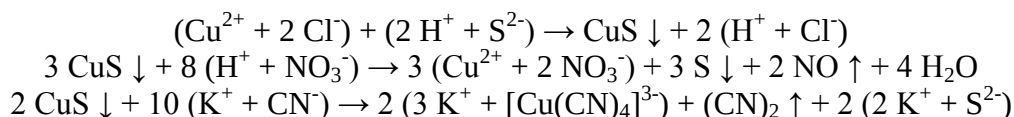
Dacă flacăra este reducătoare, cărbunele din flacără poate produce reducerea cationului la metal, colorația perlei fiind dată de acesta:



Reacții generale

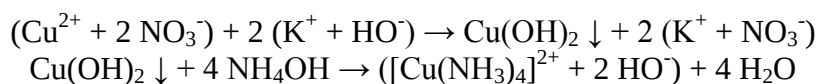
Reacțiile ionului Cu^{2+} în soluție

1. Hidrogenul sulfurat, H_2S , respectiv anionul S^{2-} , precipită ionul de cupru în mediu acid sau neutru sub formă de sulfură cuprică, de culoare neagră. Precipitatul este solubil în acid azotic diluat, la cald, acid clorhidric concentrat și cianuri alcaline.

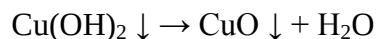


2. Hidroxizii alcalini, hidroxidul de amoniu, iodurile alcaline formează precipitate colorate cu ionul de cupru.

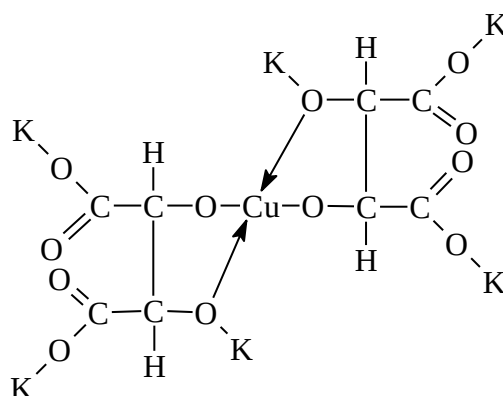
Hidroxizii alcalini, KOH , NaOH , precipită ionul de cupru la hidroxid cupric albastru, solubil în amoniac cu formarea complexului de hidroxid tetraaminocupric.



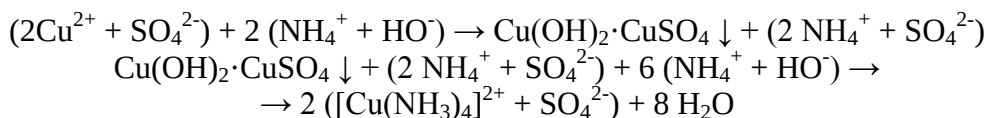
Prin fierbere, hidroxidul cupric pierde apa, trecând în oxid de cupru, de culoare neagră.



În prezența acidului tartric sau citric, hidroxizii alcalini nu precipită cuprul, dar soluția se colorează în albastru intens, ca urmare a formării unor complecși interni de forma:

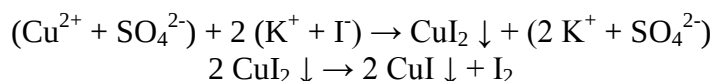


Hidroxidul de amoniu, NH_4OH , foarte diluat, formează cu sulfatul de cupru un precipitat verde, pulverulent, de sulfat bazic de cupru. Acesta se dizolvă în exces de amoniac, cu formarea sulfatului tetraaminocupric, colorat în albastru-azuriu.

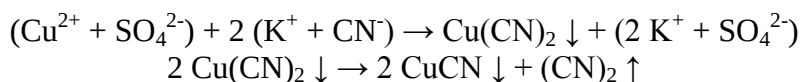


Sulfatul tetraaminocupric se descompune prin acidulare și prin acțiunea hidrogenului sulfurat, rezultând precipitatul negru de sulfură de cupru.

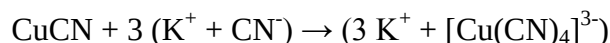
Iodura de potasiu, KI, formează cu ionul de cupru un precipitat negru de iodură cuprică, instabilă, care se dismută în iodură cuproasă albă și iod molecular, care colorează soluția în galben brun.



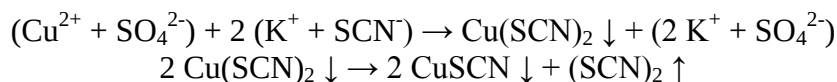
3. Cianura de potasiu, KCN, precipită ionul de cupru sub formă de cianură de cupru de culoare galbenă, care se transformă în cianură de cupru(I) albă și dician, în urma unei reacții de dismutație.



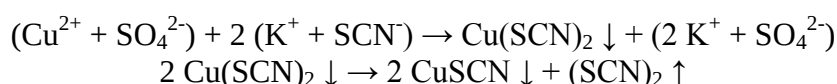
Cianura de cupru(I) este solubilă în exces de reactiv, rezultând tetracianocuproatul(I) de potasiu. Cadmiul formează un complex similar, însă este mai puțin stabil și, prin barbotare cu H₂S a soluției celor doi complecși, precipită numai sulfura de cadmiu. Astfel se poate separa cadmiul de cupru.



4. Tiocianatul de potasiu, KSCN, formează cu ionul cupric un precipitat negru, care după un timp, prin dismutație, trece în tiocianat de Cu(I), greu solubil în acizi diluați și ditiocian.

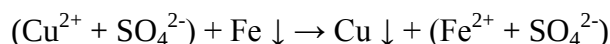


5. Ferrocianura de potasiu, K₄[Fe(CN)₆], în soluții acide sau neutre dă un precipitat roșu-brun de ferrocianură cuprică.

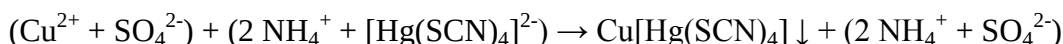


6. Fierul reduce Cu²⁺ la cupru metalic.

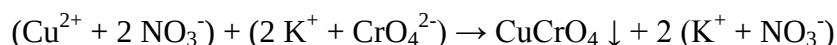
Introducând un cui de fier într-o soluție ce conține ioni de cupru se constată acoperirea cuiului cu un strat roșu de cupru metalic.



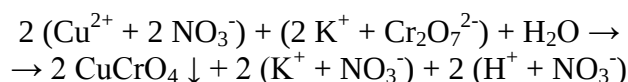
7. Tetrasulfocianomercuriatul de amoniu, (NH₄)₂[Hg(SCN)₄]₄, formează un precipitat verde-brun de tetrasulfocianomercuriat de cupru în mediu de acid sulfuric.



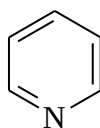
8. Cromatul de potasiu, K₂CrO₄, precipită cromatul cupric, de culoare roșie.



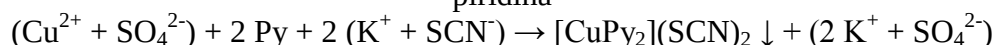
9. Bicromatul de potasiu, K₂Cr₂O₇, formează un precipitat roșu.



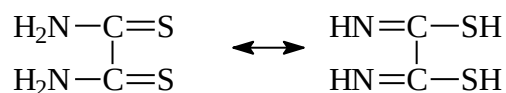
10. Piridina formează cu ionul de cupru un complex colorat în albastru intens, care, prin adăugare de tiocianat de potasiu, se transformă în precipitat verde-mazăre.



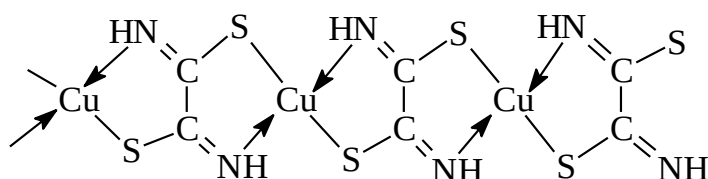
piridina



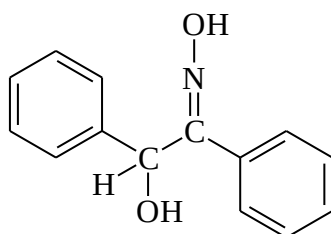
11. Acidul rubeanic precipită ionul de cupru la rubeanat de cupru, de culoare neagră. Această reacție se folosește la identificarea Cu^{2+} din soluția ce conține și ioni de Co^{2+} și Ni^{2+} . Se poate realiza pe hârtia de filtru astfel: se umețează hârtia cu soluție alcalină de acid rubeanic, se pune o picătură din soluția de analizat, acidulată cu acid acetic și se observă în centrul hârtiei apariția unei pete de culoare neagră de rubeanat de cupru, în jur formându-se un inel brun de rubeanat de cobalt, alături de un inel albastru de rubeanat de nichel.



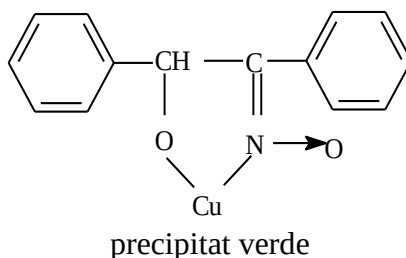
Structura combinațiilor este, probabil, de forma:



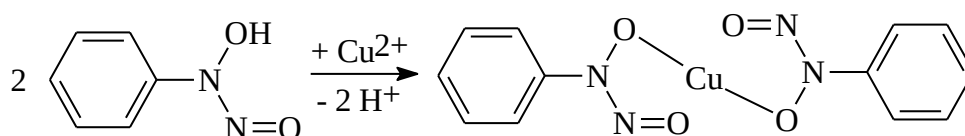
12. Benzoinoxima-cuprona realizează în soluții slab acidulate de ioni de Cu^{2+} , în prezența amoniacului, un precipitat verde de sare complexă.



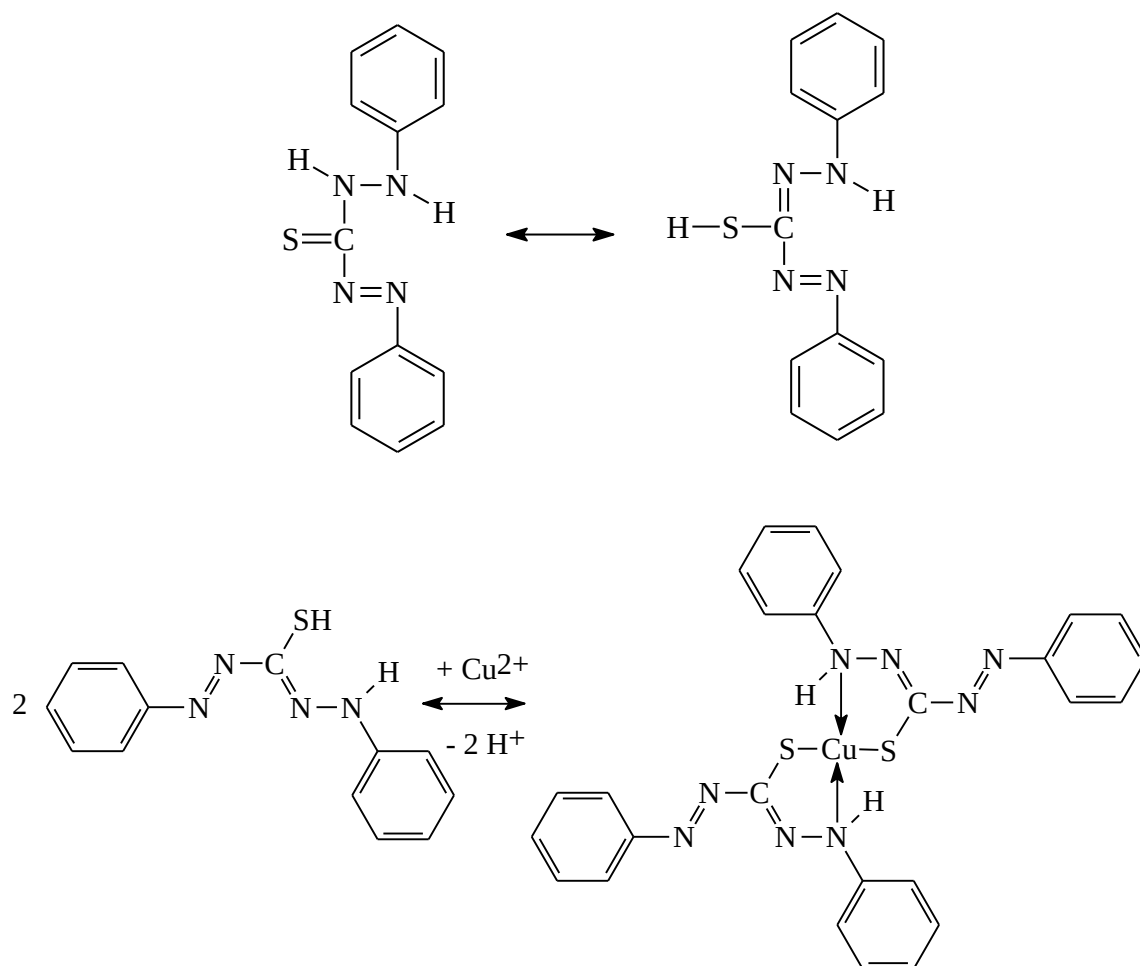
Benzoinoxima-cuprona



13. Cupferona, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{ONH}_4$, formează cu ionul de cupru un precipitat alb-cenușiu de cupferonat de cupru.

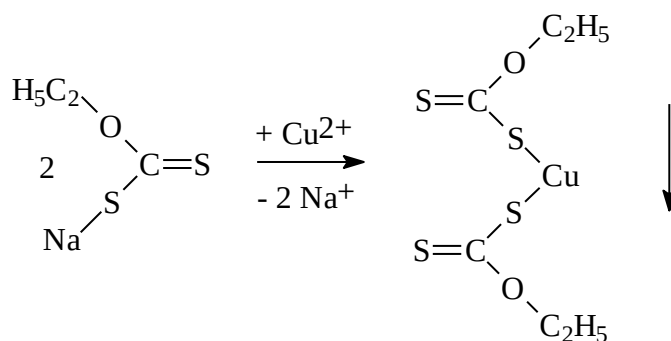
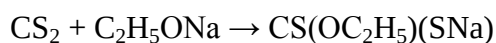


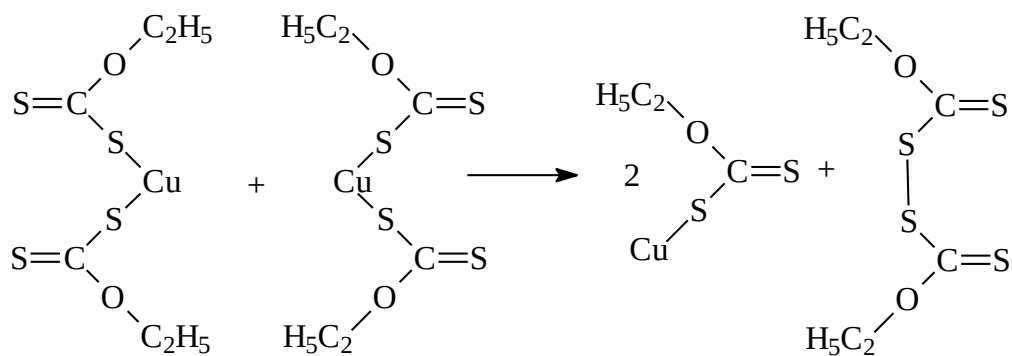
14. Ditizona, (difeniltiocarbazona), în mediu acid formează un complex colorat în violet, iar în mediu bazic roșu-brun.



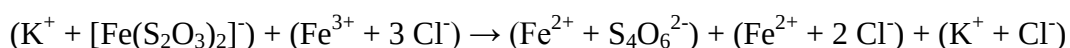
15. Xantogenații alcalini formează cu sărurile cuprice un precipitat brun (xantogenat cupric). În timp, acest precipitat devine galben, ca urmare a transformării lui în xantogenat cupros și disulfură de etilxantogenat.

Xantogenatul alcalin se prepară amestecând soluție etanolică de hidroxid de sodiu cu sulfură de carbon.

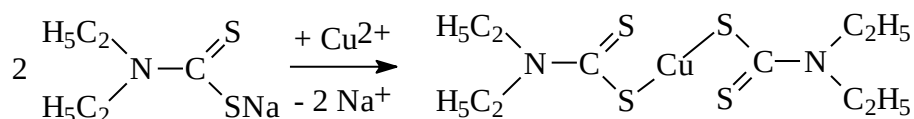




16. Ionii de cupru catalizează accelerarea reducerii ionului tiosulfatoferic violet, destul de stabil, la ioni feroși și tetratioat.



17. Cu cupralul, precipită cu ionii cuprici un precipitat brun.



6.3. REACȚII ANALITICE ALE BISMUTULUI

Bi ($\mu = 208,98$ g/mol; $Z = 83$)

Bismutul este element al grupeii a V-a a sistemului periodic, prezintă două stări de oxidare, (III) și (V), formând cationii Bi^{3+} , respectiv Bi(V) . Ionul de Bi^{3+} are o acțiune polarizantă puternică determinând formarea a numeroase combinații greu solubile și combinații complexe stabile.

Bismutul formează oxizii Bi_2O_3 și Bi_2O_5 .

Reacții preliminare

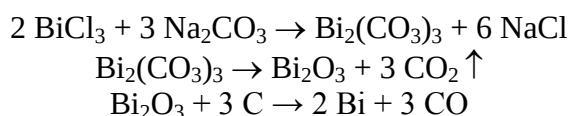
Reacții pe cale uscată

1. Reacția în flacără

Sărurile de bismut colorează flacăra incoloră a becului de gaz în verde deschis.

2. Reacția pe cărbune

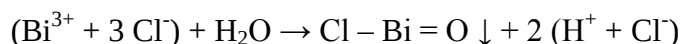
Sărurile de bismut, prin încălzire pe cărbune, în amestec cu carbonatul de sodiu, formează un grăunte metalic strălucitor și casant, înconjurat de o aureolă galbenă de Bi_2O_3 .



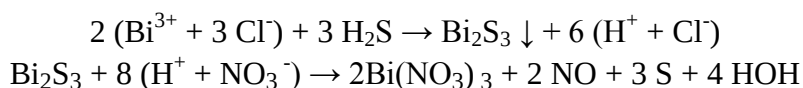
Reacții generale

Reacțiile ionului Bi^{3+} în soluție

Sărurile de bismut hidrolizează puternic în apă cu formare de săruri bazice greu solubile, de culoare albă. Pentru a se obține soluții limpezi, trebuie să se lucreze în mediu puternic acid ($\text{pH} = 0$), când se formează săruri simple.

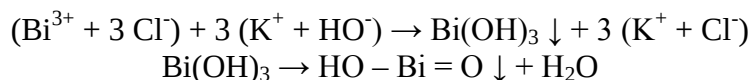


1. Hidrogenul sulfurat, H_2S , respectiv anionul S^{2-} , precipită ionul de bismut în mediu puternic acid la sulfură de bismut, de culoare brună. Precipitatul este solubil în acid clorhidric concentrat și acid azotic diluat, la cald, insolubil în sulfuri alcaline și de amoniu.

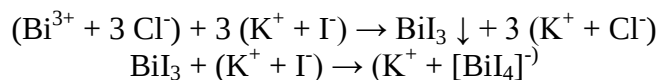


2. Hidroxizii alcalini, iodurile alcaline precipită ionul de bismut.

Hidroxizii alcalini, KOH , NaOH , formează un precipitat alb de hidroxid de bismut, care la fierbere se îngălbenește ușor, datorită trecerii la hidroxid de bismut, prin deshidratare parțială.



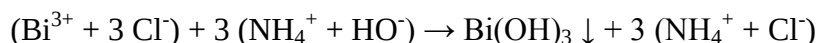
Iodura de potasiu, KI , formează un precipitat negru de iodură de bismut, solubil în exces de reactiv, cu formarea complexului tetraiodobismutit de potasiu, având culoarea galben-portocaliu.



Prin diluare, la cald, reprecipită iodura de bismut, neagră, sau iodura de bismut, portocalie.



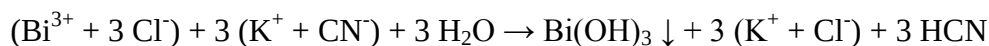
3. Cu soluția de amoniac, sărurile de bismut formează săruri bazice de culoare albă, greu solubile, cu compoziție variabilă, care, în exces de reactiv, formează hidroxidul de bismut.



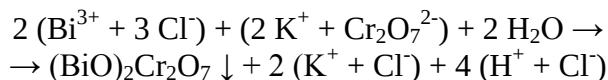
4. Cu fosfatul disodic, Na_2HPO_4 , sărurile de bismut precipită în mediu acid fosfatul terțiar de bismut, sub formă de pulbere de culoare albă.



5. Cianura de potasiu, KCN , precipită hidroxidul de bismut alb.

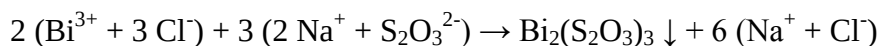


6. Cromații sau bicromații alcalini, Na_2CrO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, dau cu sărurile de bismut un precipitat galben:



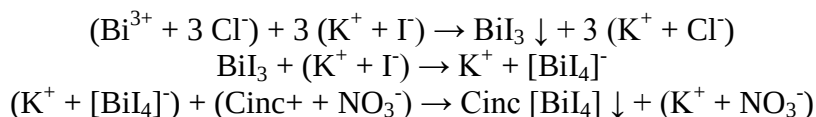
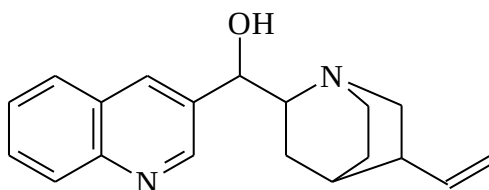
7. În mediu alcalin, oxidanții ca apa de clor, apa de brom, persulfatul de amoniu, perhidrolul, peroxizii alcalini, oxidează ionii de bismut trivalent la bismut pentavalent care formează precipitate brune de forma NaBiO_3 .

8. Tiosulfatul de sodiu, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, formează cu cationii de Bi^{3+} un precipitat alb, care, prin hidroliză, conduce la sulfură de bismut, precipitat de culoare brun închis.

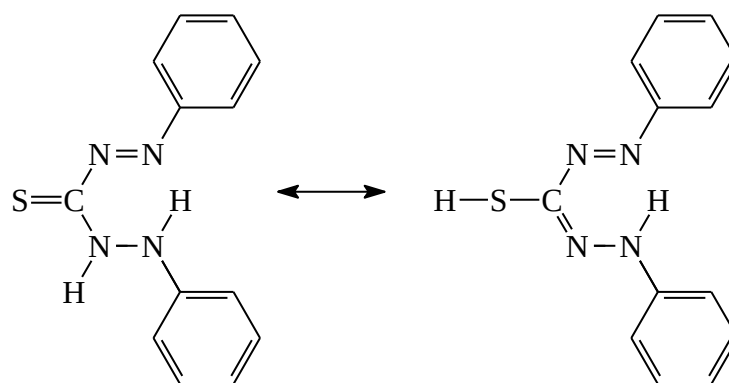


9. Cinconina formează un precipitat galben-portocaliu în prezența iodurii de potasiu și în soluție apoasă slab azotică. Precipitatul este solubil în alcool. Reacția nu se poate realiza în prezența acidului clorhidric, acidului sulfuric sau în exces de acid azotic. De obicei reacția se execută pe hârtia de filtru astfel:

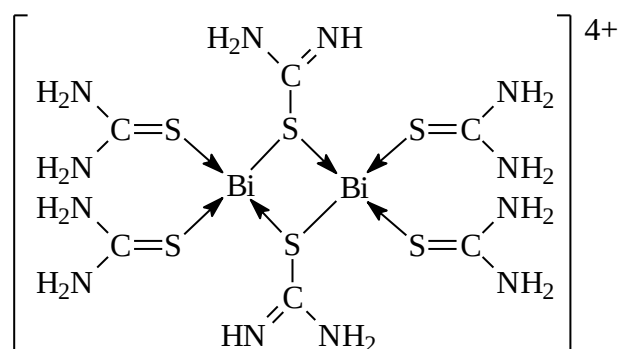
- se îmbibă hârtia cu soluție de cinconină;
- se adaugă iodură de potasiu;
- se adaugă o picătură din soluția de analizat, slab acidulată cu acid azotic. În prezența ionului Bi^{3+} se formează o pată roșie-portocalie.



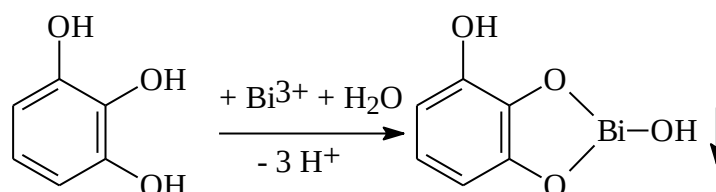
10. Ditizona, (difeniltiocarbazona), în prezența cloroformului și a sărurilor de bismut trece din verde în galben-portocaliu datorită formării complexului intern de ditizonat de bismut.



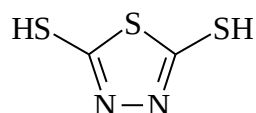
11. Tioureea formează cu ionul de bismut, în soluție de acid azotic, un complex solubil de culoare galbenă, cu următoarea structură probabilă.



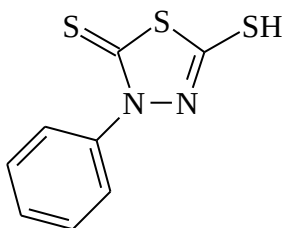
12. Pirogalolul, în prezența ionului de bismut, dă un precipitat galben, cristalin, greu solubil.



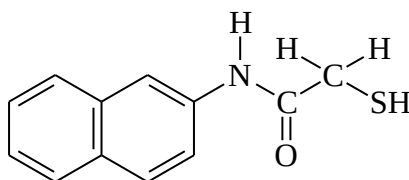
13. Bismutiulul I, (2,5-dimercapto-1,3,4-tiodiazol), formează cu Bi^{3+} , în mediu de acid azotic, un precipitat colorat în roșu.



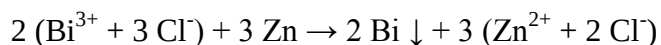
14. Bismutiulul II formează cu Bi^{3+} colorație roșie caracteristică.



15. Tionalida formează cu bismutul trivalent, în medii acide, un complex de culoare neagră.

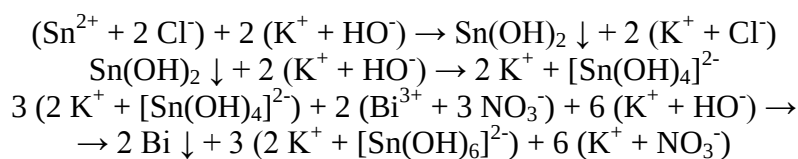


16. Metalele active, Zn, Sn, reduc sărurile de bismut la bismut metalic, de culoare neagră.



17. Reacția de reducere a ionului de bismut cu stănit alcalin este una dintre cele mai sensibile și specifice reacții de identificare a Bi^{3+} . Stănitul alcalin se prepară prin adăugarea peste soluția de clorură stanoasă de soluție de hidroxid de potasiu, picătură cu picătură, până când se dizolvă precipitatul de hidroxid de staniu.

Din această soluție se ia o probă și peste ea se adaugă soluția ce conține ionul de Bi^{3+} . Rezultă un precipitat negru de bismut metalic.



6.4. REACȚII ANALITICE ALE CADMIULUI

Cd ($\mu = 112,40$ g/mol; $Z = 48$)

Cadmiul aparține grupei a II-a B a sistemului periodic. Are o structură electronică pseudosaturată, care îi conferă ionului de cadmiu un caracter polarizant și ușor polarizabil, fapt ce determină formarea de combinații greu solubile și combinații complexe. Unele săruri de cadmiu au tendința de a forma autocomplecși: $\text{Cd}[\text{CdI}_3]_2$, $\text{Cd}[\text{CdCl}_4]$.

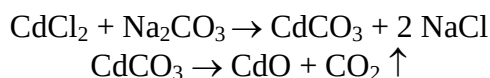
Oxizii formați de cadmiu sunt: suboxidul de cadmiu, de culoare neagră, Cd_2O , și oxidul de cadmiu, CdO , brun.

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

1. Reacția pe cărbune

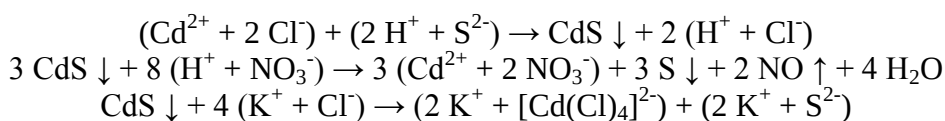
Sărurile de cadmiu, în prezența carbonatului de sodiu, calcinate pe cărbune, formează un reziduu brun, înconjurat de un inel brun de oxid de cadmiu.



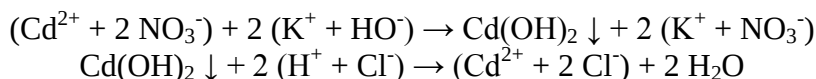
Reacții generale

Reacțiile ionului Cd^{2+} în soluție

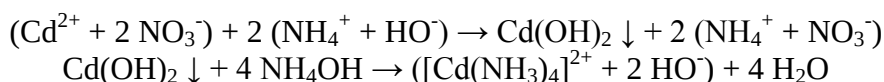
1. Hidrogenul sulfurat, H_2S , respectiv anionul S^{2-} , în mediu puternic acid, precipită ionul de cadmiu sub formă de sulfură de cadmiu de culoare galbenă, solubilă în acid azotic diluat, la cald, dar și în soluție saturată de clorură alcalină, ceea ce o diferențiază de sulfurile altor cationi.



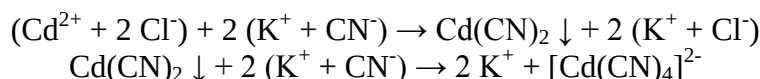
2. Hidroxizii alcalini, KOH , NaOH , precipită ionul de cadmiu la hidroxid de cadmiu, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, alb, amorf, solubil în acizi.



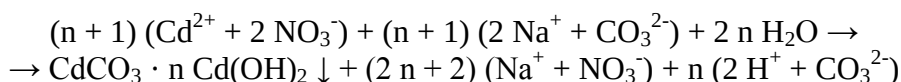
3. Hidroxidul de amoniu, NH_4OH , în prezența ionului de cadmiu, determină formarea hidroxidului de cadmiu, care, în exces de reactiv, se solubilizează, cu formarea complexului hexaaminocadmic. Dacă în această soluție se barbotează hidrogen sulfurat, precipită sulfura de cadmiu galbenă.



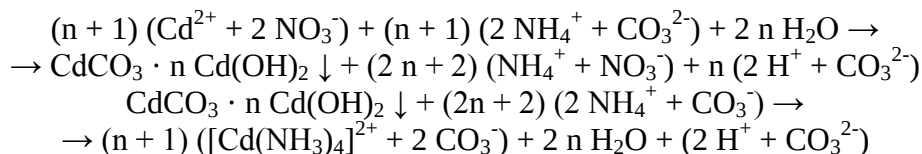
4. Cianura de potasiu, KCN , formează cu ionul de cadmiu un precipitat alb, amorf, de cianură de cadmiu, ușor solubil în exces de reactiv. Acesta nu este stabil față de hidrogenul sulfurat, astfel că, prin barbotare cu un curent de H_2S , precipită sulfura de cadmiu galbenă.



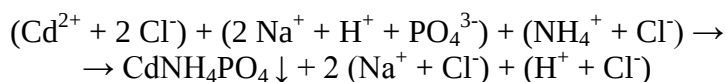
5. Carbonații alcalini, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , formează cu sărurile de cadmiu precipitate albe, insolubile în exces de reactiv, cu compoziție variabilă în funcție de condițiile de reacție.



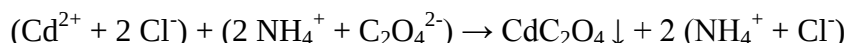
6. Carbonatul de amoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, formează cu sărurile de cadmiu precipitate albe, cu compoziție variabilă, solubile în exces de reactiv, cu formarea unui complex solubil.



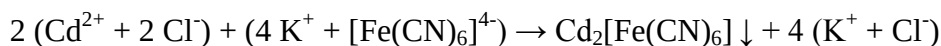
7. Cu fosfatul disodic, Na_2HPO_4 , în prezența sărurilor de amoniu, se formează un precipitat alb, solubil în acizi minerali și în acid acetic.



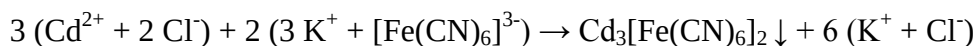
8. Cu oxalatul de amoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, în medii acetice sau clorhidrice, sărurile de cadmiu formează un precipitat alb, cristalin.



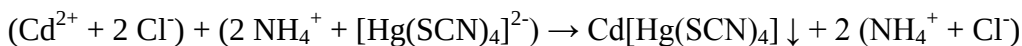
9. Ferocianura de potasiu, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, precipită ionul Cd^{2+} sub forma unui precipitat alb, solubil în acizi minerali și hidroxid de amoniu concentrat.



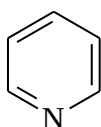
10. Fericianura de potasiu, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, reacționează cu ionii de cadmiu, dând un precipitat de forma $\text{Cd}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.



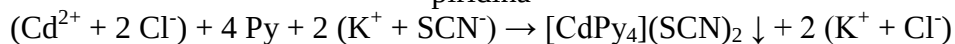
11. Cu sărurile tetratiocianomercurice, $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, ionii de cadmiu formează un precipitat alb, cristalin.



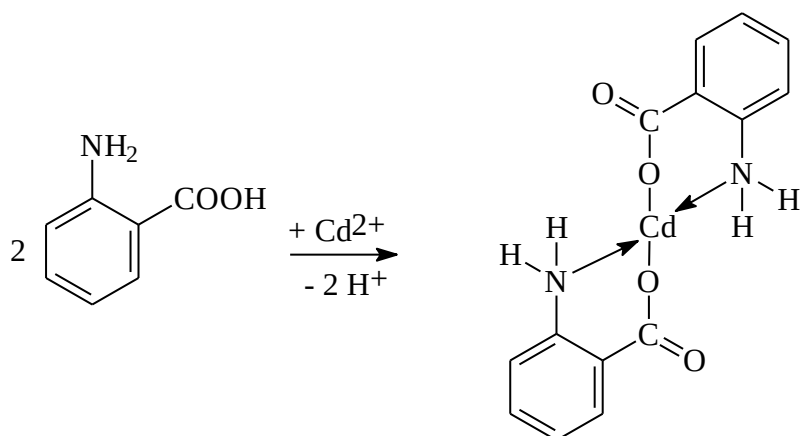
12. Piridina, (reacția G. Spacu), în prezența sulfocianurii de amoniu, formează cu ionul de cadmiu un precipitat alb, cristalin, de sulfocianură tetrapiridinocadmică, solubilă în acizi și amoniac.



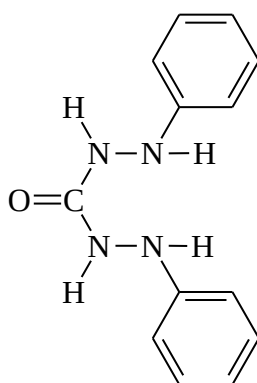
piridina



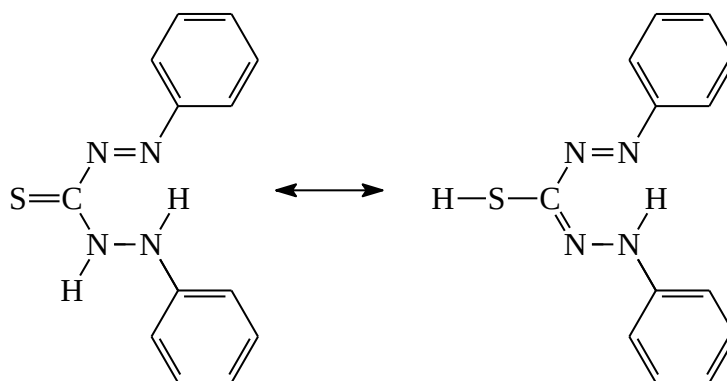
13. Cu acidul antranilic, sărurile de cadmiu formează un precipitat alb, cristalin.

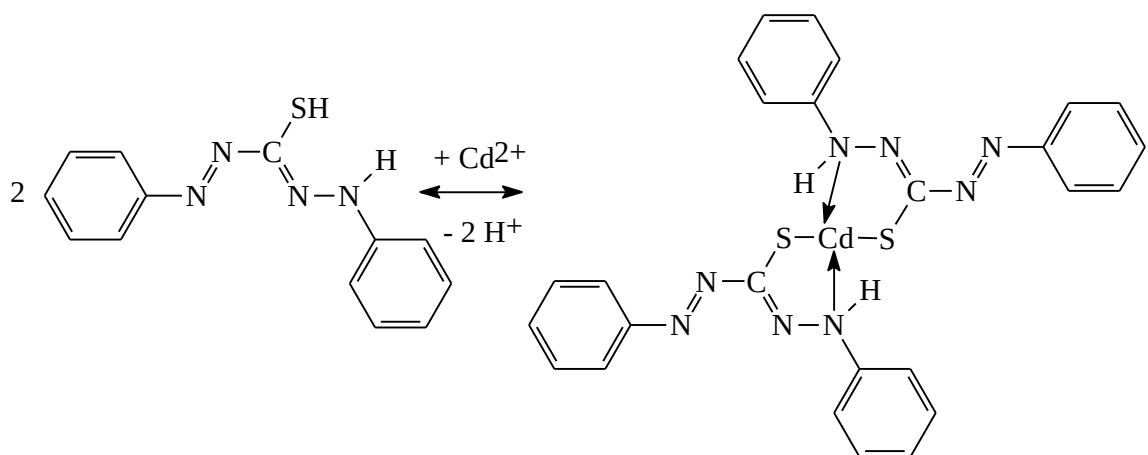


14. Difenilcarbazona în soluție alcoolică 1 % și în mediu amoniacal formează o colorație albastră-violetă. Aceasta se datorează hidroxidului de cadmiu format în prezența amoniacului, care absoarbe pe suprafața lui colorantul. Reacția poate fi efectuată pe o hârtie de filtru astfel: se pune o picătură din soluția alcoolică de difenilcarbazonă, peste care, după uscare, se adaugă o picătură din soluția ce conține ioni de Cd^{2+} și se ține deasupra unui vas cu amoniac. Sub acțiunea amoniacului se formează $\text{Cd}(\text{OH})_2$, care absoarbe colorantul, cu apariția unei colorații albastre-violete.

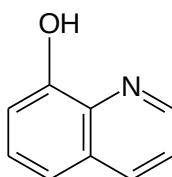


15. Ditizona, difeniltiocarbazona, formează în mediu bazic cu ionul de cadmiu un complex intern de culoare roșie.

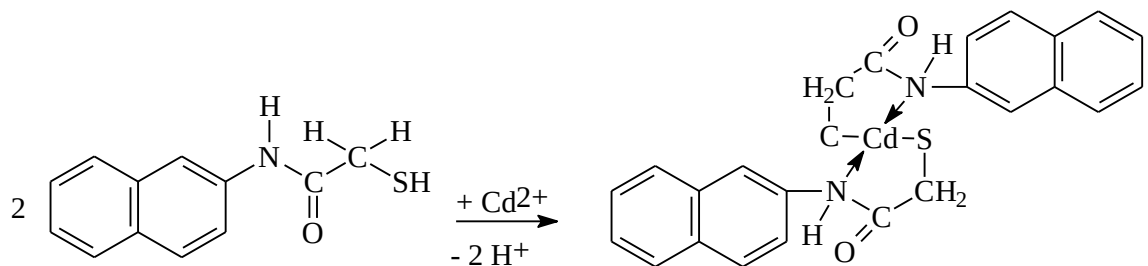




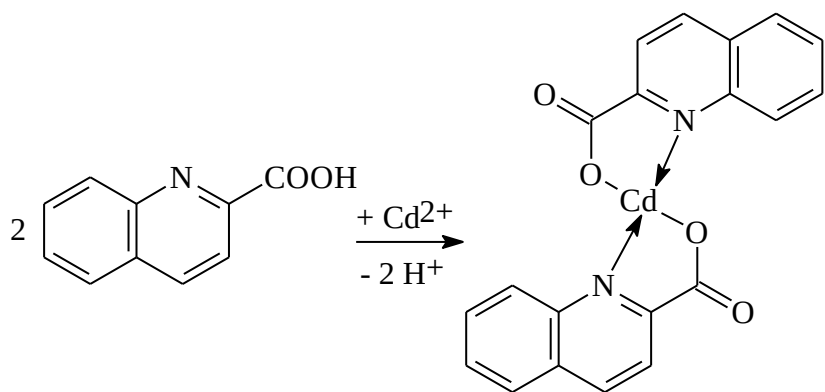
16. Orto-oxichinolina, 8-hidroxichinolina, oxina, în mediu slab acid până la slab bazic, formează un precipitat galben-portocaliu.



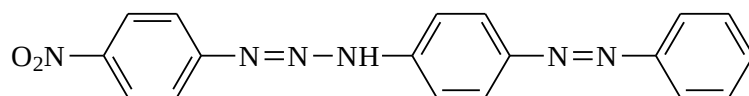
17. Tionalida, β -aminonaftalida acidului tioglicolic, în prezența ionului de cadmiu, în soluții neutre sau slab alcaline, formează un complex intern de culoare albă, greu solubil.



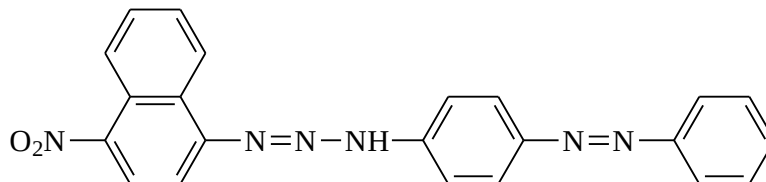
18. Acidul chinaldinic, acidul 2-chinolincarboxilic, formează cu Cd(II) un precipitat alb, cristalin, stabil în medii neutre.



19. Cu Cadionul, 4-fenilazo-4'-nitroazodiaminobenzen, Cd(II), în medii alcaline, formează un precipitat brun portocaliu.



20. Cu Cadion 2B, 4-fenilazo-4'-nitrodiazo, reacția decurge identic.



SUBGRUPA SULFURILOR ACIDE

6.5. REACȚII ANALITICE ALE ARSENULUI

As ($\mu = 74,92$ g/mol; $Z = 33$)

Arsenul face parte din grupa a V-a a sistemului periodic și poate forma cationii As^{3+} , As(V) și anionii As(III) , AsO_3^{3-} , AsO_2^- , AsO_4^{3-} .

As^{3+} și As(V) prezintă o rază ionică relativ mică și un număr mare de electroni pe ultimul strat ceea ce le conferă ionilor un caracter polarizant și ușor polarizabil determinând formarea de combinații greu solubile și combinații complexe. Anionul As(III) se găsește doar în combinații în stare solidă, în arseniurile metalice, care în soluție trece rapid în hidrogen arseniat, H_3As , datorită caracterului bazic pronunțat.

Ionii arsenului sunt incolori, iar combinațiile lor foarte toxice.

Reacții preliminare

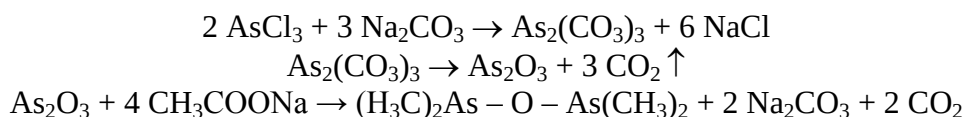
Reacții pe cale uscată

1. Reacția în flacără

Combinațiile arsenului colorează flacăra incoloră a becului de gaz în albastru pal.

2. Reacția pe cărbune

Prin calcinare pe cărbune cu carbonat de sodiu, toate combinațiile arsenului formează o aureolă albă de anhidridă arsenioasă, As_2O_3 , cu degajare de miros aliaceu, datorită reducerii parțiale la arsen metallic. Prin încălzire în continuare cu acetati alcalini, reacția devine foarte sensibilă prin formarea oxidului de cacodil, cu miros caracteristic, foarte neplăcut și toxic.



3. Reacția în tub închis

Sărurile arsenului formează în tub închis un sublimat alb sau colorat.

Prin încălzire în zona superioară de reducere a flăcării, sărurile oxigenate de arsen sunt reduse la arsen metalic, sub forma unei oglinzi de culoare neagră, lucioasă. Depunerea arsenului metalic se realizează folosind o capsulă de porțelan rece. Arsenul depus este solubil în hipoclorit, cu formare de arseniat, diferențiindu-se astfel de stibiu.

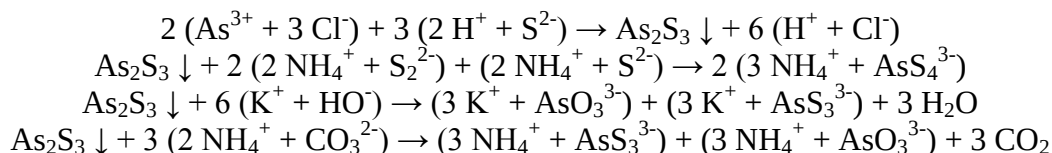
Reacții generale

Reacțiile ionilor As^{3+} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} în soluție

În mediu puternic acid, arsenul există sub formă de As^{3+} , iar în mediu alcalin sau neutru, există sub forma anionului AsO_3^{3-} .

1. Hidrogenul sulfurat, H_2S , respectiv anionul S^{2-} , în mediu acid, precipită ionul de arsen sub formă de sulfură arsenioasă de culoare galbenă, solubilă în sulfuri alcaline, polisulfură de amoniu, cu oxidarea $As(III)$ la sulfoarseniat, în hidroxizi alcalini și carbonat de amoniu, rezultând arsenit și sulfoarsenit.

Sulfura de arsen este solubilă în acid azotic concentrat formând acid arsenic, prin oxidarea $As(III)$ la $As(V)$.

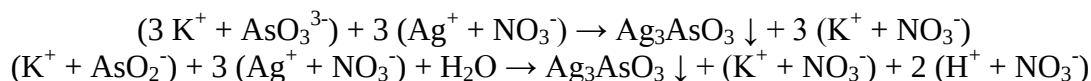


2. Clorura stanoasă, $SnCl_2$, în mediu de acid clorhidric concentrat, reduce ionul arsenios la arsen metalic, negru-brun.

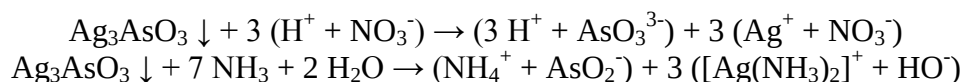


3. Azotatul de argint, $AgNO_3$, precipită arseniții la arsenit de argint, de culoare galbenă, solubil în acid azotic și amoniac.

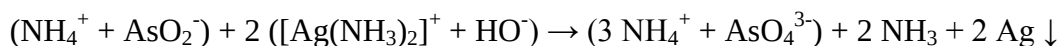
Prin fierberea soluției amoniacale de arsenit de argint se separă argintul metalic, astfel deosebindu-se de arseniatul de argint.



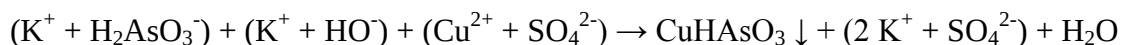
Precipitatul se dizolvă în acid azotic și în amoniac.



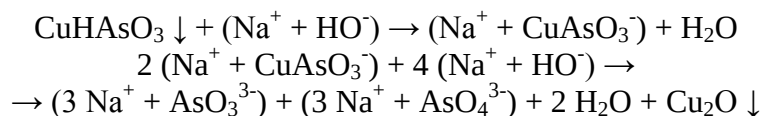
La încălzire se depune argintul metalic, în timp ce anionul arsenios este oxidat la anion arsenic.



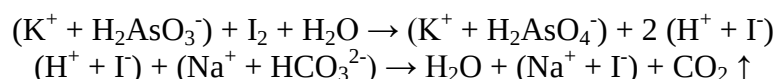
4. Sulfatul de cupru, $CuSO_4$, formează cu arseniții, în mediu slab alcalin, un precipitat verde, numit verdele lui Scheele.



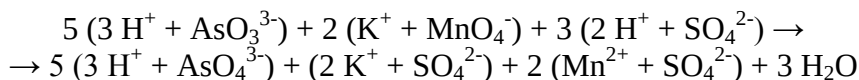
Precipitatul se solubilizează la adăugarea unui exces de hidroxid alcalin, soluția colorându-se în albastru, CuNaAsO_3 . Prin fierberea cu un mic exces de hidroxid, apare un precipitat roșu, Cu_2O .



5. Soluția de iod, I_2 , se decolorează prin oxidarea anionului arsenios la anion arsenic. Reacția are loc în prezența bicarbonatului de sodiu, care neutralizează acidul iodhidric rezultat.



6. Permanganatul de potasiu, KMnO_4 , este redus de anionul arsenios, în mediu de acid sulfuric, când are loc decolorarea soluției de permanganat.

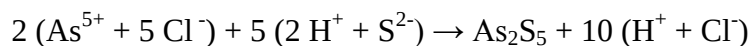


Reacțiile ionului As^{5+} în soluție

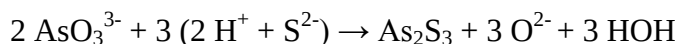
Cationul As^{5+} poate exista numai în soluții puternic acide. În soluții neutre sau alcaline va exista numai anionul arsenic AsO_4^{3-} .

Reacțiile arsenului în mediu acid (sub formă de As^{5+})

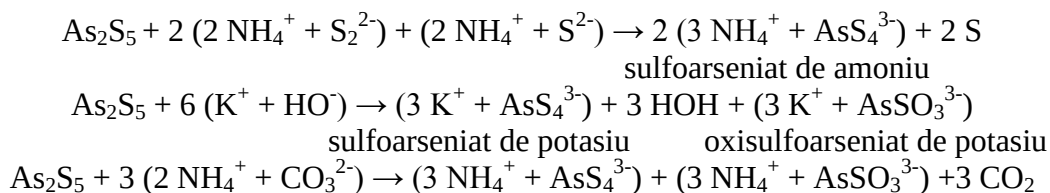
1. Hidrogenul sulfurat, H_2S , respectiv anionul S^{2-} , în mediu puternic acid precipită pentasulfura de arsen, As_2S_5 , de culoare galbenă.



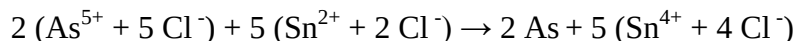
În mediu slab acid și la rece se obține un precipitat galben de sulf, în urma reducerii ionului arsenic la anion arsenios, cu oxidarea sulfurii din H_2S la S. Ulterior precipită sulfura arsenioasă.



Pentasulfura de arsen, ca și trisulfura, este solubilă în polisulfură de amoniu, în hidroxizi alcalini și carbonat de amoniu, rezultând sulfosăruri.

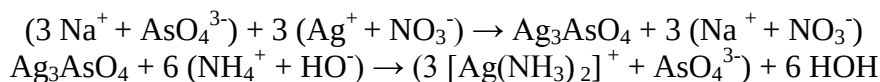


2. Clorura stanoasă, SnCl_2 , determină precipitarea arsenului metalic, brun-negru, în mediu puternic acid, la cald.

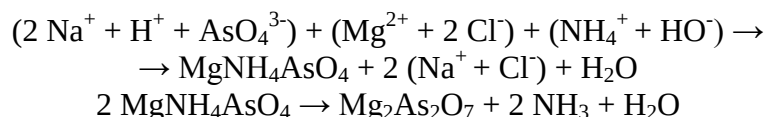


Reacțiile arsenului în mediu neutru sau alcalin (sub formă de $[\text{AsO}_4]^{3-}$)

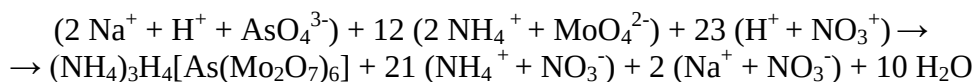
1. Azotatul de argint, AgNO_3 , în soluții neutre de arseniat, determină formarea unui precipitat brun ciocolatiu de arseniat de argint, solubil în acid azotic și amoniac.



2. Mixtura magneziană, amestec de MgCl_2 , NH_4Cl și NH_4OH , formează cu ionul arseniat un precipitat alb cristalin de arseniat dublu de magneziu și amoniu, solubil în acizi.



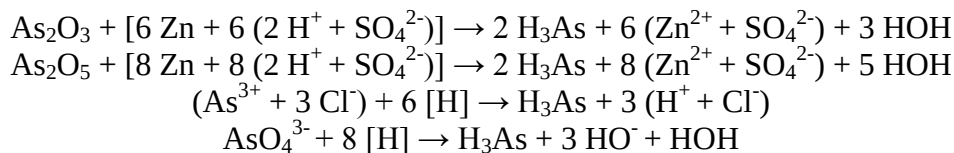
3. Molibdatul de amoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, în mediu de acid azotic concentrat și la cald, formează cu ionul arseniat un precipitat galben cristalin de arsenomolibdat de amoniu, solubil în amoniac și hidroxizi alcalini. În soluții diluate, apare o colorație galbenă.



Dacă se adaugă sulfat de fer II și acid sulfuric, reacția se sensibilizează prin reducerea arsenomolibdatului de amoniu la albastru de molibden, $(\text{MoO}_2)_2\text{MoO}_4$.

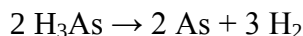
Reacții comune ionilor de arsen-reacții redox

1. Hidrogenul în stare născândă reduce combinațiile arsenului la hidrogen arseniat, H_3As , gaz incolor, cu miros de usturoi, foarte toxic.



Hidrogenul arseniat, la fel ca și hidrogenul stibiat poate fi pus în evidență prin proba Marsch-Liebig și proba Gutzeit.

Proba Marsch-Liebig constă în descompunerea termică a hidrogenului arseniat la hidrogen și arsen metalic.

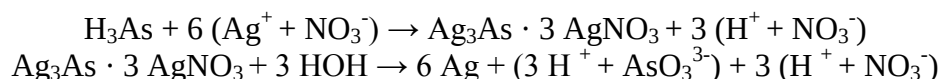


Reacția se realizează astfel: se introduc într-un flacon câteva granule de zinc, acid sulfuric diluat și substanța ce conține arsen. Flaconul se astupă imediat cu un dop prevăzut

cu un tub din sticlă greu fuzibilă, îngustat din loc în loc și la capătul exterior. Se lasă aproximativ 30 minute pentru a se elimina aerul (amestecul de aer și hidrogen este exploziv) și numai după aceea se încălzește tubul înaintea unei porțiuni îngustate. Hidrogenul arseniat trecând prin această zonă fierbinte se descompune imediat în elemente, arsenul depunându-se după porțiunea încălzită sub forma unei oglinzi negre, lucioase.

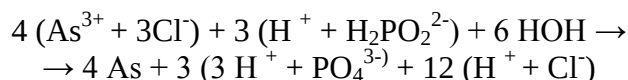
Dacă se urmărește cu flacăra becului de gaz se constată că pata de arsen se deplasează ușor și se volatilizează fără a se topi, fapt ce diferențiază arsenul de stibiu.

Proba Gutzeit constă în reacția hidrogenului arseniat cu azotatul de argint, când se formează la început o sare dublă de culoare galbenă, care în prezența apei se descompune cu formarea argintului metalic negru. Reacția se execută astfel: într-o eprubetă se introduce soluția care conține ionul arsen, granule de zinc și acid sulfuric diluat, apoi eprubeta se acoperă cu un dop de vată și se așează deasupra o hârtie de filtru umectată cu azotat de argint sau o hârtie de filtru peste care se pune un cristal de azotat de argint. Hârtia umectată sau cristalele mai întâi se îngălbenesc, apoi se înnegresc, datorită reducerii ionului de argint de către hidrogenul arseniat, la Ag metalic.



Aceste două probe se folosesc la identificarea arsenului în toxicologie.

2. Hipofosfitul de sodiu, NaH_2PO_2 , în prezența unei cantități mici de ioni de Cu^{2+} sau Hg^{2+} , la cald, reduce ionii de arsen din soluții puternic acide la arsen metalic.



6.6. REACȚII ANALITICE ALE STIBIULUI

Sb ($\mu = 121,75$ g/mol; $Z = 51$)

Stibiul face parte din grupa a V-a principală a sistemului periodic, putând forma cationii: Sb^{3+} , Sb^{5+} , SbO^+ , SbO_2^+ . În mediu bazic poate exista sub forma anionilor: metastibit, SbO_2^- , stibit, SbO_3^{3-} , stibiură, Sb^{3-} , metastibiat, SbO_3^- , stibiat, SbO_4^{3-} , distibiat, $\text{Sb}_2\text{O}_7^{4-}$.

Ionii Sb^{3+} , SbO_2^- , SbO_3^{3-} , Sb^{3-} au caracter reducător, iar ionii SbO_4^{3-} și $\text{Sb}_2\text{O}_7^{4-}$ au caracter oxidant.

Datorită numărului mare de electroni pe ultimul strat, ionii Sb^{3+} și Sb^{5+} sunt polarizanți puternici și polarizabili, putând forma combinații greu solubile, colorate și combinații complexe. Stibiul formează oxizii: Sb_2O_3 (trioxidul de stibiu) și Sb_2O_5 (pentaoxidul de stibiu) care sunt substanțe solide, insolubile în apă, cu caracter amfoter. La pentaoxidul de stibiu predomină caracterul acid.

Reacții preliminare

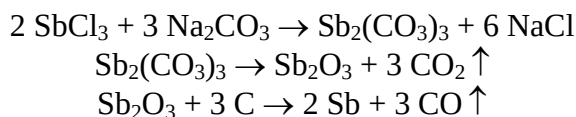
Reacții pe cale uscată

1. Reacția în flacără

Combinațiile stibiului colorează flacăra incoloră a becului de gaz în verde pal.

2. Reacția pe cărbune

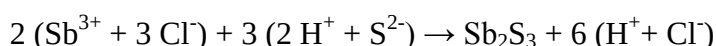
Prin calcinare pe cărbune cu carbonat de sodiu, combinațiile stibiului sunt reduse la stibiu metalic, sub forma unui grăunte strălucitor, casant, înconjurat de o aureolă albă.



Reacții generale

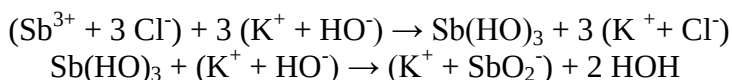
Reacțiile ionului Sb^{3+} în soluție

1. Hidrogenul sulfurat, H_2S , respectiv anionul S^{2-} , precipită ionul de stibiu la sulfură de stibiu, de culoare roșie-portocalie, solubilă în sulfuri alcaline, polisulfură de amoniu, hidroxizi alcalini și acid clorhidric.

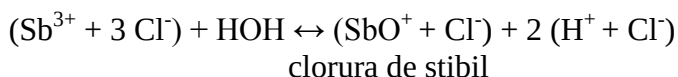


Dacă aceste soluții se acidulează, reprecipită sulfura de stibiu.

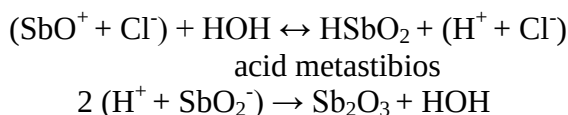
2. Hidroxizii alcalini, KOH , NaOH , hidroxidul de amoniu, carbonații alcalini și de amoniu formează cu ionul Sb^{3+} hidroxidul de stibiu, precipitat alb, amorf, cu caracter amfoter, solubil în acizi și exces de reactiv cu formare de stibiți.



3. Apa, H_2O , determină hidroliza sărurilor stibioase, formând săruri bazice, precipitate albe, cu compoziție variabilă în funcție de concentrație.

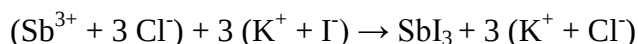


Hidroliza crește prin diluție.



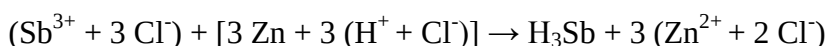
În cazul în care se dorește să se evite hidroliza, sărurile de stibiu se dizolvă în acid clorhidric concentrat.

4. Iodura de potasiu, KI , formează cu ionul de stibiu un precipitat de SbI_3 , de culoare galbenă. SbI_3 este solubilă în HCl .

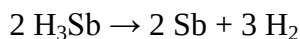


Reacții ce reduc Ionul Sb^{3+} la stibiu metalic

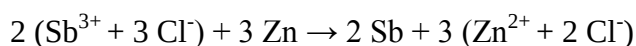
1. Hidrogenul în stare născândă reduce ionul stibiu Sb^{3+} la hidrogen stibiat, gaz incolor, foarte toxic, care, prin încălzire, în absența aerului, se descompune ușor cu formarea stibiului metalic, de culoare neagră.



Cu ajutorul probelor Gutzeit și Marsch-Liebig, se poate recunoaște hidrogenul stibiat, H_3Sb . La proba Gutzeit hârtia de filtru umectată cu AgNO_3 se înnegește, cu formarea stibiurii de argint. Spre deosebire de arsen, la proba Marsch-Liebig H_3Sb , trecut printr-un tub, se descompune, formând o oglindă de stibiu metalic înaintea punctului de încălzire. Această oglindă de stibiu nu se dizolvă în hipoclorit decât dacă soluțiile de hipoclorit sunt vechi, când se formează o cantitate mare de acid clorhidric. Nu același lucru se întâmplă și în cazul arsenului.

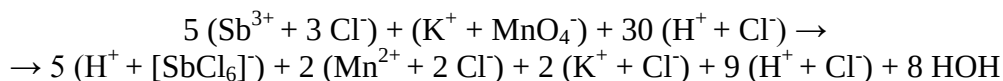


2. Zincul sau fierul metalic reduc Sb^{3+} la stibiu metalic, precipitat negru, cu aspect buretos, insolubil în acid clorhidric.

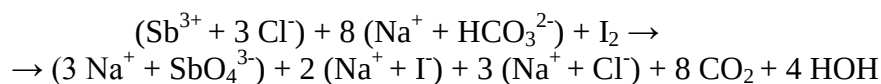


Ionul de Sb^{3+} participă la reacții de oxidare, cu formarea Sb^{5+}

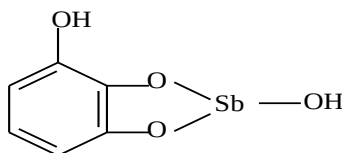
1. Permanganatul de potasiu, KMnO_4 , formează cu ionul Sb^{3+} , în mediu de acid clorhidric, acidul hexaclorostibic, când are loc decolorarea soluției datorită reducerii permanganatului.



2. Soluția de iod, I_2 , în mediu neutru sau slab alcalin, bicarbonat acid de sodiu, este decolorată datorită oxidării Sb^{3+} la Sb^{5+} .



3. Pirogalolul, în mediu acid, formează cu ionul Sb^{3+} un complex de culoare albă, greu solubil. Această reacție este interferată de Bi^{3+} .



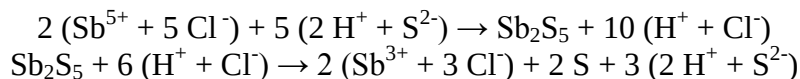
4. Acidul fosfomolibdenic, $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$, sub acțiunea Sb^{3+} , trece în albastru de molibden, $(\text{MoO}_2)_2\text{MoO}_4$, molibdat de molibdenil, care se poate extrage în alcool amilic. Reacția se poate realiza pe hârtia de filtru.

Reacțiile ionului de Sb^{5+} și ionului $(\text{SbO}_4)^{3-}$ în soluție

În funcție de mediu, stibiul va exista fie sub forma cationului Sb^{5+} (în soluții puternic acide), fie sub forma anionului SbO_4^{3-} (în soluții neutre sau bazice).

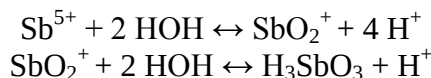
1. Hidrogenul sulfurat, H_2S , respectiv anionul S^{2-} , în soluție slab acidă, precipită ionul de Sb^{5+} la sulfură de stibiu, Sb_2S_5 , de culoare roșie-portocalie, solubilă ca și sulfura

de stibiu(III) în sulfuri alcaline, polisulfură de amoniu, hidroxizi alcalini și acid clorhidric concentrat.



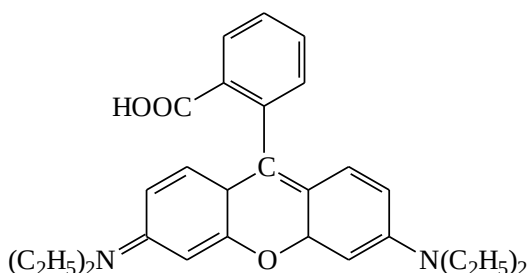
Sulfosărurile astfel obținute prin acidulare reprecipită sulfura de stibiu (Sb_2S_5)

2. Apa hidrolizează sărurile stibice cu formare de săruri bazice, precipitate albe, care la încălzire trec în acid stibic.



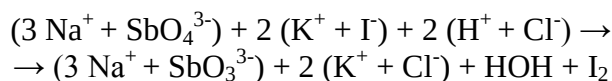
Acidul clorhidric concentrat și în exces determină dizolvarea sărurilor de stibiu, cu formarea acidului hexaclorostibic.

3. Rodamina B formează cu ionul Sb^{5+} , în mediu de acid clorhidric concentrat, un complex colorat în violet.

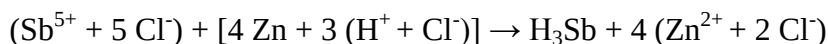


Reacții de reducere ale ionului Sb^{5+}

1. Iodura de potasiu, KI, în mediu slab acid, reduce ionul Sb^{5+} la Sb^{3+} , cu formare de iod elementar, care colorează soluția în galben-brun.



2. Hidrogenul în stare născândă reduce sărurile stibice la hidrogen stibiat, H_3Sb , ca și pe sărurile stibioase.



6.7. REACȚII ANALITICE ALE STANIULUI

Sn ($\mu = 118,69 \text{ g/mol}$; $Z = 50$)

Staniul este element al grupei a IV-a a sistemului periodic. Cationii pe care îi formează sunt Sn^{2+} și Sn(IV) , existenți numai în soluții acide. În mediu bazic, staniul se găsește sub forma anionilor: stanit, SnO_2^{2-} și stanat, SnO_3^{2-} .

Datorită numărului mare de electroni pe ultimul strat, ionii de staniu sunt polarizanți puternici și polarizabili putând forma combinații greu solubile, colorate, dar și numeroși complecși. Ionul Sn(IV) are o tendință mai pronunțată decât ionul Sn^{2+} de a forma complecși stabili. Ionul Sn^{2+} are caracter reducător. Ambii cationi prezintă o accentuată tendință de hidroliză.

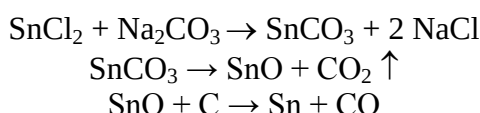
Oxizii formați de staniu sunt: oxidul stanos, SnO , cu caracter amfoter și oxidul stanic, SnO_2 .

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

1. Reacția pe cărbune

Prin încălzire pe cărbune, cu carbonat de sodiu, sărurile de staniu formează un grăunte metalic strălucitor, ductil, înconjurat de o aureolă albă de oxid.



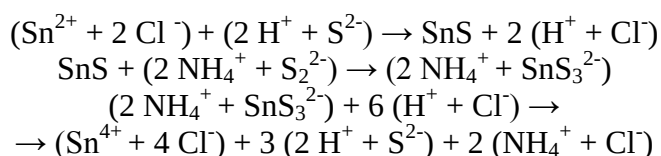
2. Reacția perlei

În prezența sărurilor de staniu, perla de borax obținută cu săruri de cupru trece în flacăra reducătoare din albastru în roșu-rubiniu.

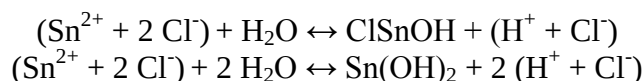
Reacții generale

Reacțiile ionului Sn^{2+} în soluție

1. Hidrogenul sulfurat, H_2S , respectiv anionul S^{2-} în soluție slab acidă, precipită ionul de Sn^{2+} la sulfură stanoasă, SnS , de culoare brună, solubilă în acid clorhidric concentrat și polisulfură de amoniu. Cu polisulfura de amoniu formează o sulfosare, când Sn^{2+} se oxidează la Sn(IV).



2. Apa hidrolizează ionul Sn^{2+} , cu formare de săruri bazice sau hidroxid de staniu, greu solubil.

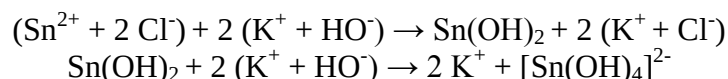


Aducerea în soluție a sărurilor de staniu se face prin dizolvarea în acid clorhidric concentrat, cu formarea de acizi complecși solubili în apă: $\text{H}[\text{SnCl}_3]$, $\text{H}_2[\text{SnCl}_4]$.

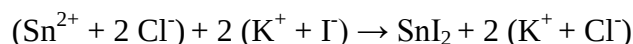
În prezența aerului soluțiile sărurilor de Sn^{2+} se oxidează formând săruri de Sn(IV).

3. Hidroxizii alcalini, KOH , NaOH , hidroxidul de amoniu, carbonații alcalini precipită Sn^{2+} la hidroxid stanos, alb-gelatinos, cu caracter amfoter, solubil în acizi tari și

exces de baze tari, formând anionul tetrahidroxostanat(II), cu un caracter reducător pronunțat.



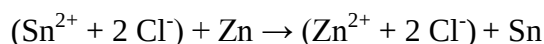
4. Iodura de potasiu, KI, în exces, determină formarea unui precipitat galben de iodură stanoasă, SnI_2 .



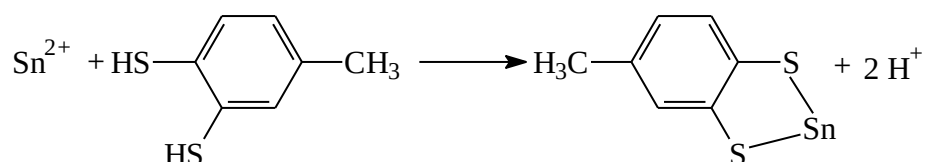
5. Clorura mercurică, HgCl_2 , este redusă la clorură de mercur(I), precipitat alb care devine cenușiu prin trecerea la mercur metalic.



6. Metalele active, Zn, Al, Mg, în mediu slab acid, reduc Sn^{2+} la staniu metalic, cenușiu, care se descompune.

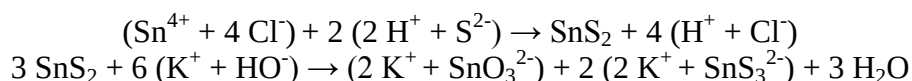


7. Ditiolul, 1-metil-3,4-dimercaptobenzen, formează în mediu puternic de acid clorhidric, un precipitat roșu.

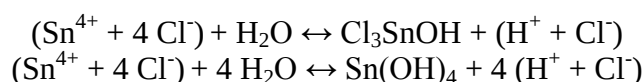


Reacțiile ionului Sn(IV) în soluție

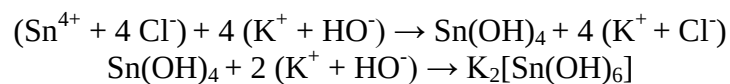
1. Hidrogenul sulfurat, H_2S , respectiv anionul S^{2-} , în soluție slab acidă, precipită ionul de Sn(IV) la sulfură de staniu, SnS_2 , de culoare galben murdar, solubilă în acid clorhidric concentrat 1:1. Sulfura de staniu este solubilă și în polisulfură de amoniu, formând sulfostanați, dar și în hidroxizi alcalini cu formare de sulfostanat și stanat alcalin. Sulfura de staniu reprecipită prin acidularea sulfostanaților.



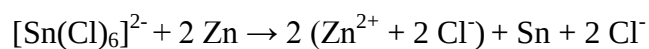
2. Apa hidrolizează sărurile ionului Sn(IV) obținându-se săruri bazice, hidroxid de staniu.



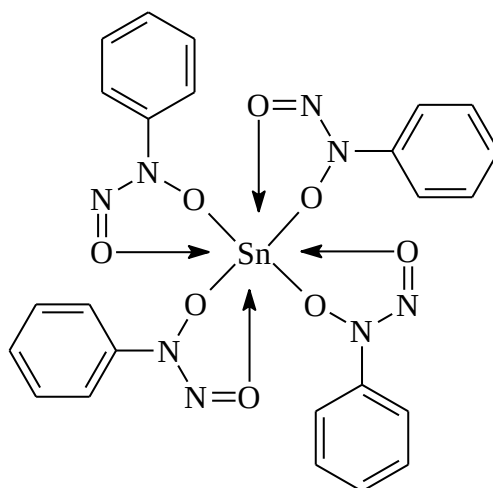
3. Hidroxizii alcalini, KOH, NaOH, carbonații alcalini și de amoniu precipită Sn(IV) la hidroxid stanic, alb-gelatinos, solubil în exces de hidroxid, formând hexahidroxistanat.



4. Metalele active, Fe, Zn, Mg, reduc ionul de Sn(IV). Fierul metalic reduce ionul Sn(IV) la ionul Sn^{2+} , iar metalele mai active decât el, Zn, Mg, la staniu metalic.



5. Cupferona, sarea de amoniu a nitrozofenil-hidroxilaminei, formează în mediu de acid clorhidric, un precipitat de cupferonat de staniu.



7. GRUPA A III-A ANALITICĂ DE CATIONI

Reactivul grupei a III-a de cationi este sulfura de amoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Ionii cuprinși în această grupă aparțin metalelor situate în majoritatea grupelor sistemului periodic (II, III, IV, V, VI, VII, VIII): Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} (ionii cel mai des întâlniți). Mai fac parte și cationii: Be^{2+} , Ti^{2+} , VO^{2+} , UO_2^{2+} , precum și cationii lantanidelor și actinidelor.

Ionii acestei grupe au o structură electronică periferică diferită: $2e^-$, $8e^-$, $18e^-$, sau structură incompletă de $8-18e^-$. Se împart în două subgrupe: cei care precipită ca hidroxizi formează subgrupa aluminiului și au pe stratul electronic periferic $2e^-$, $8e^-$ sau $18e^-$ incomplet, Al^{3+} , Cr^{3+} , Be^{2+} , Ti^{4+} , Sc^{3+} , lantanidele, actinidele, și cei care precipită ca sulfuri formează subgrupa manganului, cuprinzând cationii cu structură electronică incompletă, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , excepție făcând Zn^{2+} care are $18e^-$ pe stratul periferic.

Raza cationilor din grupa a III-a este mai mică decât a celor din grupele I și II.

Datorită acestor caracteristici ionii grupei a III-a sunt mai puțin polarizabili și polarizanți mai slabi, determinând formarea de complecși mai mult sau mai puțin stabili.

SUBGRUPA ALUMINIULUI

Din această grupă fac parte cationii Al^{3+} și Cr^{3+} .

7.1. REACȚII ANALITICE ALE ALUMINIULUI

Al ($\mu = 26,985 \text{ g/mol}$; $Z = 13$)

Aluminiul, element al grupei a III-a a sistemului periodic, există sub forma cationului Al^{3+} , incolor, slab polarizant, puțin deformabil, determinând formarea de puține combinații greu solubile și complecși puțin stabili.

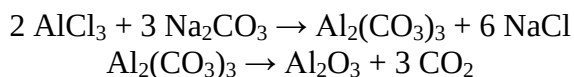
Oxidul pe care îl formează este Al_2O_3 cu caracter amfoter.

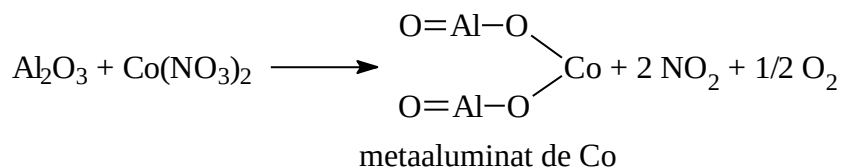
Reacții preliminare ale aluminiului

Reacții pe cale uscată

1. Reacția pe cărbune

Prin calcinarea pe cărbune a amestecului format de sărurile de aluminiu cu carbonatul de sodiu se formează o masă albă de oxid de aluminiu, care, prin tratare cu o soluție foarte diluată de azotat de cobalt și calcinare în continuare, dă o masă albastră de aluminat de cobalt (albastru lui Thénard). Reacția se poate executa și pe hârtia de filtru astfel: sarea de aluminiu amestecată cu carbonat de sodiu se împachetează în hârtia de filtru, apoi se umeștează cu azotat de cobalt și se pune în flacără rezultând după un timp o masă albastră de aluminat de cobalt.

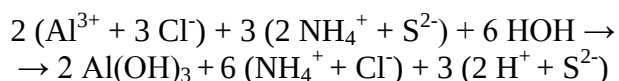




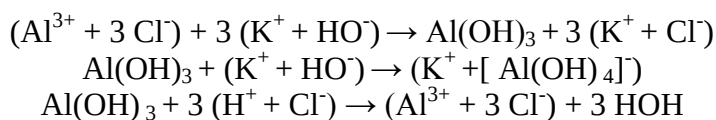
Reacții generale

Reacțiile ionului Al^{3+} în soluție

1. Sulfura de amoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ determină datorită hidrolizei formarea în prezența ionului Al^{3+} a unui precipitat alb gelatinos de hidroxid de aluminiu.



2. Hidroxizii alcalini, KOH, NaOH, formează cu ionul Al^{3+} hidroxidul de aluminiu, precipitat alb gelatinos. Acesta are un pronunțat caracter amfoter, fiind solubil atât în exces de reactiv cu formare de tetrahidroxialuminat alcalin, cât și în acizi cu formarea sării corespunzătoare.



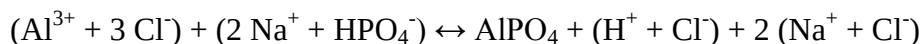
3. Soluția de amoniac, NH_4OH , precipită hidroxidul de aluminiu, alb gelatinos, solubil în amoniac concentrat, rezultând aluminatul de amoniu. Pentru ca hidroxidul de aluminiu să precipite total soluția, se fierbe până la îndepărtarea completă a excesului de amoniac, deci până când nu se mai simte mirosul de amoniac.



4. Carbonații alcalini, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , în prezența ionului Al^{3+} , formează precipitatul de hidroxid de aluminiu, datorită hidrolizei carbonatului.

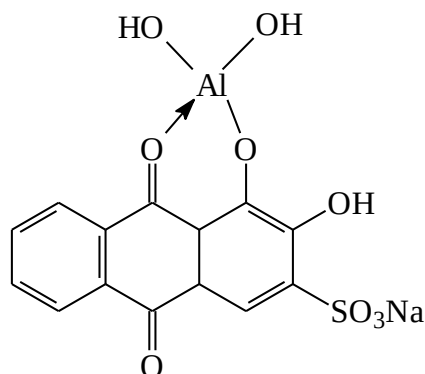


5. Fosfatul disodic, Na_2HPO_4 , formează fosfatul de aluminiu, în prezența ionului Al^{3+} , precipitat alb gelatinos, care se dizolvă atât în acizi minerali, cât și în hidroxizi alcalini.

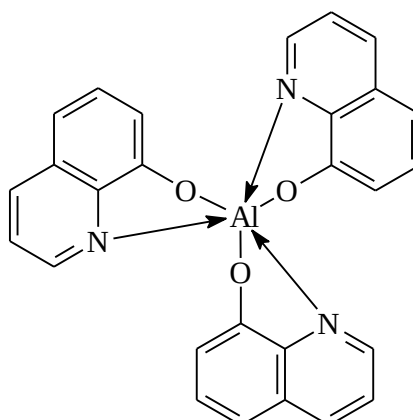


6. Alizarina, alizarin sulfonatul de sodiu, chinalizarina formează, în prezența ionului de aluminiu, lacuri colorate roșii-brune, datorită proprietății hidroxidului de aluminiu de a adsorbi substanțe organice cu structură antrachinonică. Reacția se poate realiza cu ajutorul unei hârtii de filtru astfel: peste hârtia de filtru umectată cu soluția unuia dintre coloranți se pune o picătură din soluția ce conține ioni Al^{3+} și se aduce deasupra unei sticle cu amoniac concentrat. Se formează hidroxidul de aluminiu care adsoarbe colorantul obținând o pată de culoare roșie-brună, reprezentând lacul de aluminiu. Excesul de colorant

se îndepărtează prin spălare cu acid acetic diluat. Pe hârtie o să rămână lacul de aluminiu colorat în roșu, iar restul hârtiei se va colora în violet.

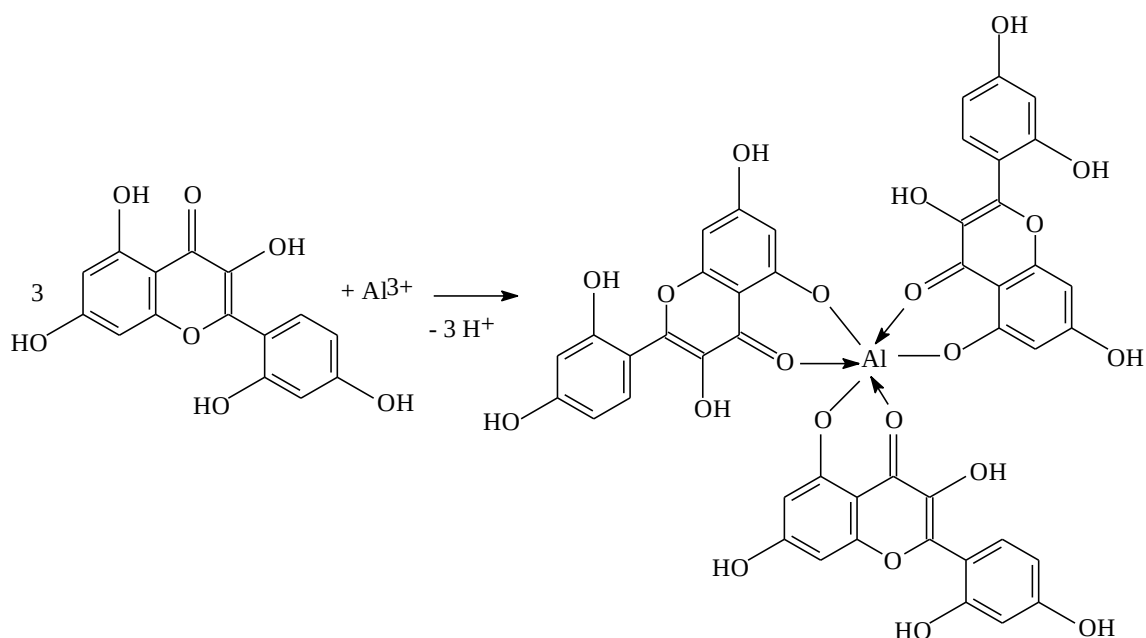


7. Ortooxichinoleina (oxina) la un $\text{pH} = 5$, formează cu ionul de aluminiu, în soluții acetice tamponate cu acetat de sodiu, un complex intern, galben-verzui, de oxinat de aluminiu, solubil în acizi minerali și în solvenți organici: cloroform, CHCl_3 , tetraclorură de carbon, CCl_4 , rezultând soluții colorate în galben deschis.



8. Aluminona (sare de amoniu a acidului aurintricarboxilic) formează un complex intern greu solubil în reacția cu o soluție ce conține ioni Al^{3+} .

Pentru efectuarea acestei reacții se procedează astfel: peste soluția de aluminiu adusă la un $\text{pH} = 5$, prin tratare cu acetat de amoniu, se pune o cantitate mică de aluminonă (soluție 0,1 %). După câteva minute se adaugă în exces soluția formată de $\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ când rezultă un precipitat roșu-închis.



7.2. REACȚII ANALITICE ALE CROMULUI

Cr ($\mu = 52$ g/mol; $Z = 24$)

Cromul este element al grupeii a VI-a B a sistemului periodic și prezintă trei stări de oxidare: +2, +3 și +6. În funcție de starea de oxidare, cromul formează săruri colorate. În starea de oxidare +2 sărurile cromului sunt albastre (sulfat cromo, acetat cromo), iar în starea de oxidare +3 sunt verzi sau violet. Cationul Cr^{2+} (albastru) este foarte instabil și trece ușor la cationul Cr^{3+} (violet).

Cromul poate forma și anioni: CrO_2^- , $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ de culoare verde, în starea de oxidare +3, dar și în starea de oxidare +6: cromat, CrO_4^{2-} , de culoare galbenă, stabil în mediu neutru sau alcalin, dar care în mediu acid trece în bicromat, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, de culoare portocalie. Acesta este stabil în mediu neutru sau acid.

Cromul formează atât oxizi: oxidul cromo, CrO , oxidul cromic, Cr_2O_3 , anhidrida cromică, CrO_3 , cât și peroxizi: Cr_2O_8 , Cr_2O_9 , Cr_2O_{11} , care nu se pot izola în stare pură.

Reacții preliminare ale cromului

Reacții pe cale uscată

1. Reacția pe capacul de creuzet

Sărurile de Cr^{3+} , amestecate cu carbonat de sodiu și azotat de potasiu, prin topire pe capacul de creuzet, trec într-o masă galbenă de cromat alcalin. Acesta este solubil în apă și are loc oxidarea Cr^{3+} la Cr(VI). Peste soluția formată, dacă se adaugă azotat de argint, se formează un precipitat roșu-cărămiziu de cromat de argint.

2. Reacția pe cărbune

Toate sărurile cromului în amestec cu carbonatul de sodiu și calcinate pe cărbune formează o masă verde infuzibilă de Cr_2O_3 .

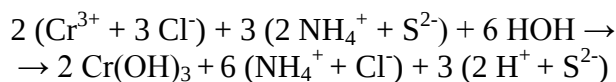
3. Reacția perlei

Perla de borax cu sărurile de crom se colorează în verde.

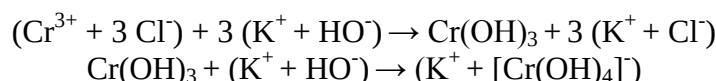
Reacții generale

Reacțiile ionului Cr^{3+} în soluție

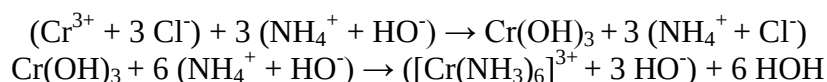
1. Sulfura de amoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, formează cu ionul Cr^{3+} un precipitat gelatinos de hidroxid cromic, de culoare verde-cenușie.



2. Hidroxizii alcalini, KOH , NaOH , precipită ionul cromic la hidroxid cromic, de culoare verde-cenușie, cu caracter amfoter, solubil în exces de reactiv, cu formare de cromiți sau hidrați.



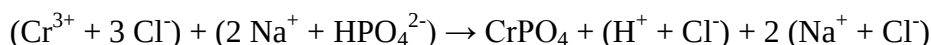
3. Soluția de hidroxid de amoniu, NH_4OH , formează cu ionul Cr^{3+} precipitatul hidroxid cromic, solubil în exces de reactiv cu obținerea hidroxidului hexaaminocromic, de culoare violetă.



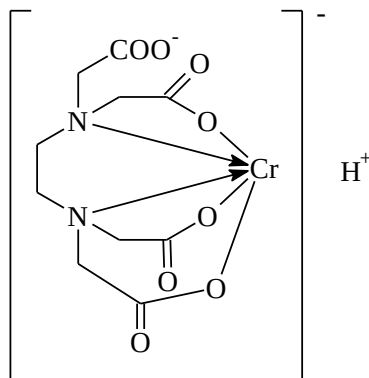
4. Carbonații alcalini, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , în prezența ionului cromic, formează hidroxidul cromic, precipitat obținut datorită hidrolizei sărurilor de crom.



5. Fosfatul acid de sodiu, Na_2HPO_4 , precipită ionul Cr^{3+} la fosfat neutru de crom, de culoare verde. Precipitatul se solubilizează în acizi minerali.



6. Complexonul III (sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic), în mediu slab acid și la fierbere, formează cu ionul Cr^{3+} foarte hidratat un complex de culoare violetă.



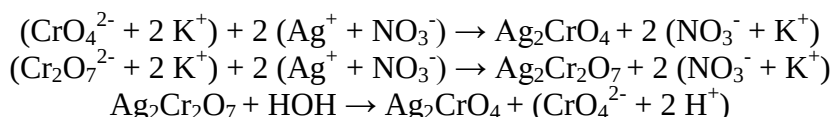
7. Galbenul acid de alizarină formează cu ionul cromic în mediu amoniacal la fierbere un complex colorat în portocaliu care este insolubil în acid sulfuric diluat, deosebindu-se de ceilalți cationi ai grupe I a III-a.

Reacțiile cromului în starea de oxidare +6 (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)

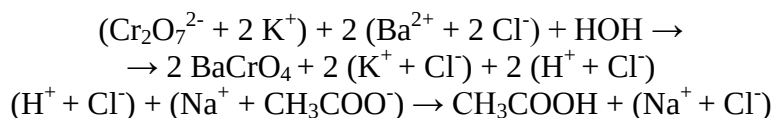
Cromatul, CrO_4^{2-} , de culoare galbenă, este stabil în mediu neutru sau alcalin, dar în mediu acid trece în bicromat, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, de culoare portocalie. Acesta este stabil în mediu neutru sau acid.

Reacțiile comune ale cromatului și bicromatului

1. Azotatul de argint, AgNO_3 , precipită sub formă de cromat de argint, de culoare roșie-brună. Se solubilizează în acid azotic și amoniac.



2. Clorura de bariu, BaCl_2 , determină formarea cromatului de bariu, în urma reacției cu anionii cromat și bicromat. Precipitatul de cromat de bariu are culoare galbenă și este solubil în acizi minerali. Pentru ca precipitarea să fie completă, în cazul anionului bicromic, se adaugă acetat de sodiu neutralizând astfel ionii de H^+ rezultați.

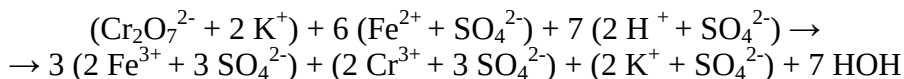


3. Acetatul de plumb, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, formează atât cu anionul cromat, cât și cu anionul bicromat, un precipitat galben de cromat de plumb.

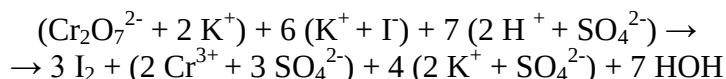


Anionii CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se reduc la Cr^{3+}

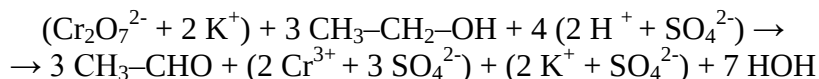
1. Sulfatul feros, FeSO_4 , trece la sulfat feric prin oxidare, iar bicromatul la Cr^{3+} prin reducere (culoarea portocalie a bicromatului se transformă în verde).



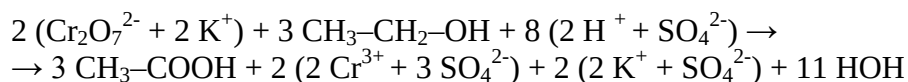
2. Iodura de potasiu, KI, este oxidată la I_2 . Datorită obținerii iodului elementar, soluția se colorează în brun. Pentru a pune în evidență iodul, se folosește fie amidonul, când are loc albăstrirea soluției, fie cloroformul sau tetraclorura de carbon, cu ajutorul cărora se extrage iodul și colorează stratul cloroformic (sau de tetraclorură de carbon) în violet.



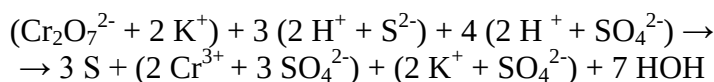
3. Alcoolul etilic, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, în funcție de temperatură, este oxidat la aldehydă acetică sau la acid acetic (la 100°C). Soluția se colorează în verde.



La 100°C :

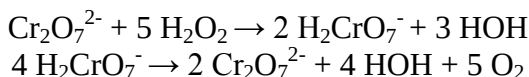


4. Hidrogenul sulfurat, H_2S , în prezența bicromatului este oxidat la sulf elementar.



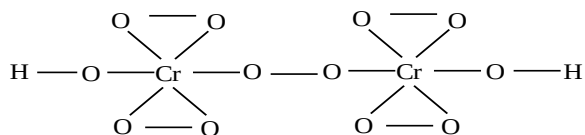
5. Apa oxigenată, H_2O_2 , în funcție de mediu, neutru, acid, alcalin, oxidează cromații și bicromații la acizi perchromici, cu compoziție variabilă.

În mediu neutru, apa oxigenată determină trecerea anionului bicromic, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, la anionul perchromic, CrO_7^{3-} , de culoare violetă, care se descompune repede, cu eliberare de oxigen.

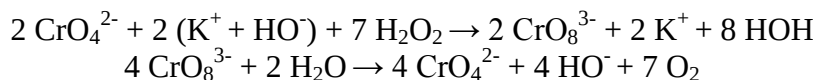


În mediu de acid, sulfuric cromații și bicromații sunt oxidați la anionul perchromic, de culoare albastră, CrO_{10}^{7-} sau $(\text{Cr}_2\text{O}_{12})^{2-}$.

Reacția se poate efectua în eprubetă astfel: se amestecă apa oxigenată cu acidul sulfuric, peste care se adaugă eter și câteva picături de bicromat, când se formează acidul perchromic, de culoare albastră. Acesta se separă în stratul eteric. Acidul perchromic este instabil și se descompune cu formare de crom trivalent și oxigen.



În mediu bazic se obține cromul pentavalent, în anionul perchromic, CrO_8^{3-} , de culoare roșie. Reacția se finalizează cu descompunerea anionului perchromic în CrO_4^{2-} și O_2 .



SUBGRUPA MANGANULUI

Din această grupă fac parte cationii: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} .

7.3. REACȚII ANALITICE ALE MANGANULUI

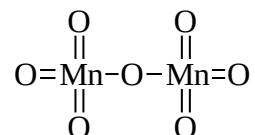
Mn ($\mu = 54,938$ g/mol; $Z = 25$)

Manganul, element al grupei a VII-a B a sistemului periodic se găsește în mai multe stări de oxidare: +2, +3, +4, +6, +7. În funcție de starea de oxidare, manganul formează cationi, Mn^{2+} de culoare roz, stabil și Mn^{3+} de diferite culori, instabil, și anioni: manganit, MnO_3^{2-} , brun, unde manganul are starea de oxidare +4, manganat, MnO_4^{2-} , verde, cu manganul în starea de oxidare +6, permanganat, MnO_4^- , violet, cu manganul în starea de oxidare +7.

Mn^{2+} este un ion puternic polarizant și ușor polarizabil, formând numeroși complecși stabili și compuși greu solubili în apă.

Mn^{3+} , MnO_3^{2-} , MnO_4^{2-} , MnO_4^- sunt ioni oxidanți, cu putere de oxidare ce depinde de pH-ul mediului.

Cu oxigenul formează numeroși oxizi: oxid manganos, MnO , oxid manganic, Mn_2O_3 , bioxid de mangan, MnO_2 , trioxid de mangan, MnO_3 , heptaoxid de mangan, Mn_2O_7 etc.



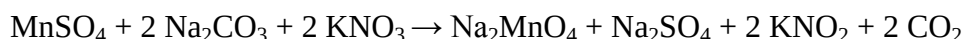
Reacții preliminare ale manganului

Reacții pe cale uscată

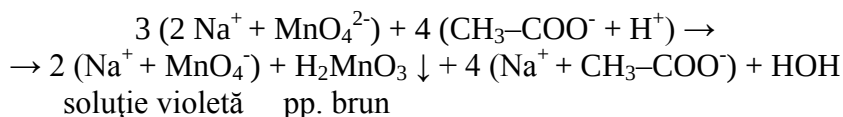
1. Reacția perlei

Perla de borax, în prezența sărurilor de mangan, în flacără reducătoare este incoloră (se formează Mn^{2+}), iar în flacără oxidantă se colorează în violet-ametist (dacă avem o cantitate mică de sare) sau în brun (dacă avem o cantitate mai mare de sare).

Reacția pe capacul de creuzet. Prin topire pe capacul de creuzet a unui amestec format de sărurile de mangan cu trei părți carbonat de sodiu, o parte azotat de potasiu și o altă parte de hidroxid de sodiu se obține o masă verde de manganat alcalin.



Acesta se solubilizează în apă și se acidulează cu o cantitate mică de acid acetic, când are loc schimbarea culorii de la verde la violet, datorită oxidării manganatului la permanganat, NaMnO_4 , și obținerea unor flocoane brune de acid metamanganos, H_2MnO_3 .



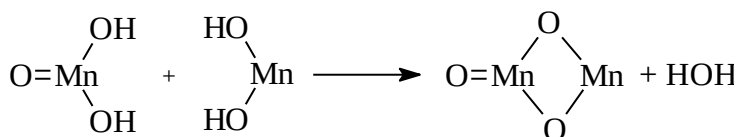
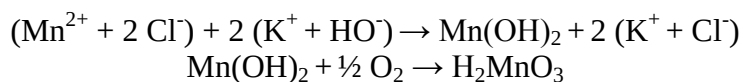
Reacții generale

Reacțiile ionului Mn^{2+} în soluție

1. Sulfura de amoniu, $(NH_4)_2S$, formează cu ionul Mn^{2+} un precipitat roz de sulfură de mangan, solubil în acizi minerali și acid acetic. Sulfura de mangan, în prezența aerului, se oxidează la acid manganos, H_2MnO_3 , iar la fierbere cu exces de sulfură de amoniu și amoniac, pierde din apă și se colorează în verde.

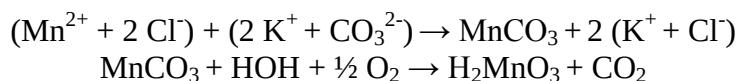


2. Hidroxizii alcalini, KOH, NaOH, precipită ionul Mn^{2+} la hidroxid de mangan, alb-gelatinos, care în prezența aerului, se oxidează la acid manganos, precipitat brun. Acidul manganos trece în manganitul manganos și bimanganitul manganos, de culoare brună, în prezența hidroxidului de mangan. Aceste precipitate sunt mai greu solubile în acizi diluați.



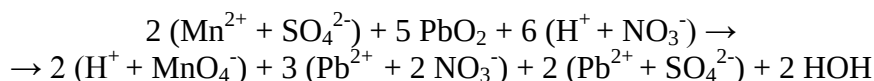
manganit de mangan

3. Carbonații alcalini, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , în prezența ionului Mn^{2+} formează carbonatul de mangan, precipitat alb solubil în acizi, care prin fierbere, în prezența aerului, trece în acid manganos de culoare brună.

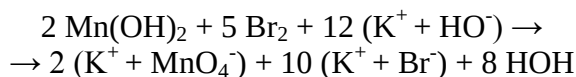


4. Reacția Crum-Volhard se realizează cu dioxid de plumb, în prezența acidului azotic concentrat, la fierbere, când are loc oxidarea Mn^{2+} la anion permanganat (MnO_4^-), violet.

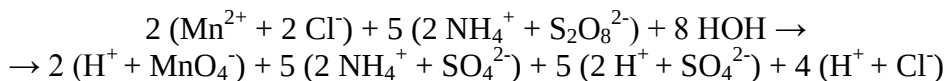
Reacția nu trebuie să se execute în prezența ionului Cl^- , deoarece are loc reducerea permanganatului la Mn^{2+} .



5. Reacția Denigès este reacția de oxidare cu bromul. Bromul oxidează ionul Mn^{2+} la permanganat, Mn(VII), de culoare violet, în soluție puternic alcalină, la fierbere și în prezența unei sări de cupru, utilizată drept catalizator. Spre deosebire de alte reacții de oxidare, reacția Denigès se poate realiza și în prezența ionului Cl^- .



6. Persulfatul de amoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, oxidează ionul Mn^{2+} la MnO_4^- , de culoare violet, folosind drept catalizator ionul de argint.



Reacții de identificare ale ionului MnO_4^-

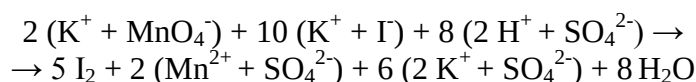
Sărurile se numesc permanganați și sunt de culoare violetă. Dintre aceste săruri sunt solubile NaMnO_4 , KMnO_4 .

Permanganatul are acțiune oxidantă atât în mediu acid, mediu bazic, mediu neutru, cât și slab acid.

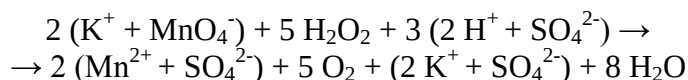
Reacții de oxidare în mediu acid

Aceste reacții au loc cu reducerea ionului MnO_4^- la Mn^{2+} (soluția violetă se decolorează).

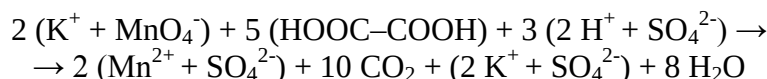
1. Iodura de potasiu reduce ionul MnO_4^- la Mn^{2+} (anionul I^- este oxidat la iod elementar), iar soluția violetă este decolorată, apărând colorația galben-brună caracteristică iodului elementar.



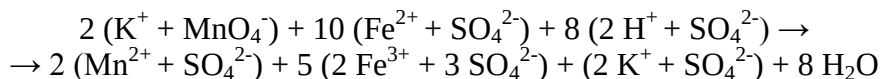
2. Apa oxigenată reduce anionul permanganic cu degajare de oxigen.



3. Acidul oxalic este oxidat la CO_2 , reacția având loc cu decolorarea soluției de permanganat.

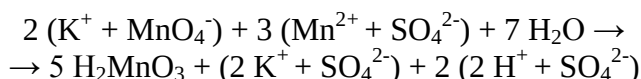


4. Sulfatul feros decolorează soluția de permanganat. Ionul Fe^{2+} este oxidat la Fe^{3+} . Apare o colorație galbenă, datorită sării ferice formate.



Reacții în mediu neutru sau slab alcalin

1. Ionul permanganic este redus de către cationul manganos la manganit, Mn(IV) :



7.4. REACȚII ANALITICE ALE FIERULUI

Fe ($\mu = 55,847$ g/mol; $Z = 26$)

Formează oxizii: oxid feros, FeO, oxid feric, Fe₂O₃, oxid feroferic, Fe₃O₄.

Fierul poate forma cationii: feros, Fe²⁺, și feric, Fe³⁺, precum și anionul ferat, FeO₄²⁻, căruia îi corespunde acidul feric, H₂FeO₄. Ionul feric este violet deschis în soluții perclorice sau azotice. Ionul feros este reducător, iar ionul feric este oxidant slab.

Reacții preliminare ale fierului

Reacții pe cale uscată

1. Reacția în tub închis

Sărurile de fier calcinate într-un tub închis formează un reziduu brun (amestec de oxizi ai fierului: FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄).

2. Reacția perlei

Perla de borax obținută în flacără oxidantă este de culoare galben-verde la cald și de culoare galben-roșu la rece, iar în flacără reducătoare este incoloră.

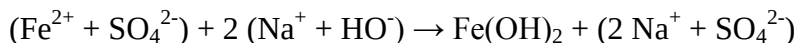
Reacții generale

Reacțiile ionului Fe²⁺ în soluție

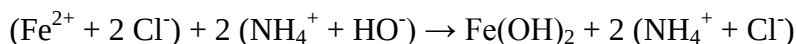
1. Sulfura de amoniu, (NH₄)₂S, formează un precipitat negru de FeS, solubil în acizi.



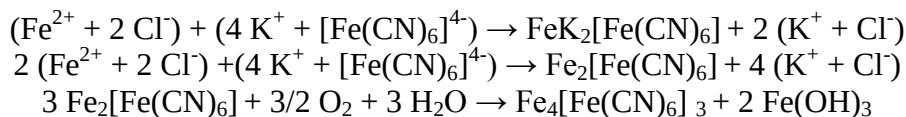
2. Hidroxizii alcalini, KOH, NaOH, formează un precipitat verzui de hidroxid feros, care se oxidează în aer, trecând în hidroxid feric, roșu-brun.



3. Hidroxidul de amoniu, NH₄OH, precipită hidroxidul feros incomplet, iar în prezența sărurilor de amoniu precipitarea nu are loc.

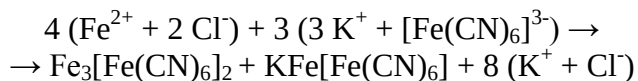


4. Ferocianura de potasiu, K₄[Fe(CN)₆], formează cu ionii feroși în absența aerului un precipitat alb de ferocianură potasică sau ferocianură feroasă, în funcție de concentrația în ioni feroși; aceasta se oxidează ușor în aer, trecând în ferocianură ferică de culoare albastră.

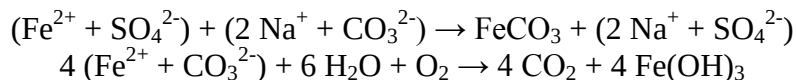


5. Fericianura de potasiu,

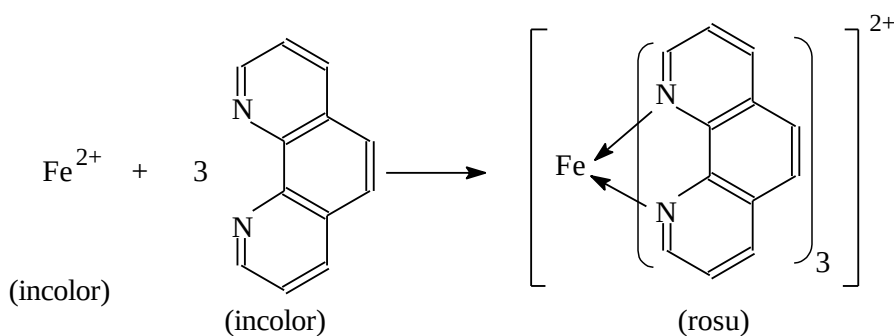
$K_3[Fe(CN)_6]$, formează un precipitat albastru închis, care este un amestec de fericianură feroasă și ferocianură feripotasică, acest amestec purtând numele de albastrul lui Turnbull. Reacția este specifică ionului feros și are loc în soluții neutre sau slab acide.



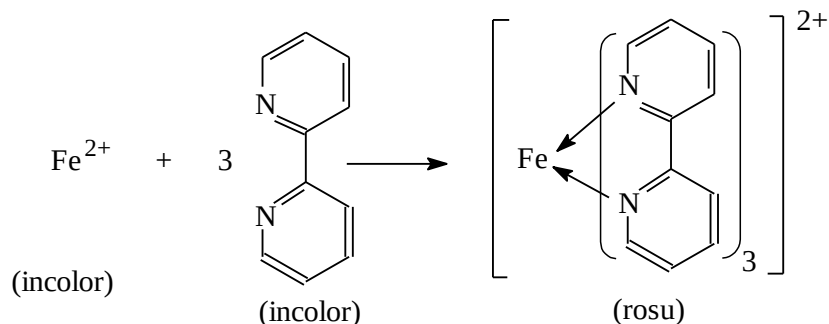
6. Carbonații alcalini, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , în prezența ionului Fe^{2+} , formează carbonatul de mangan, precipitat alb, solubil în acizi, care prin fierbere, în prezența aerului, se colorează în roșu-brun.



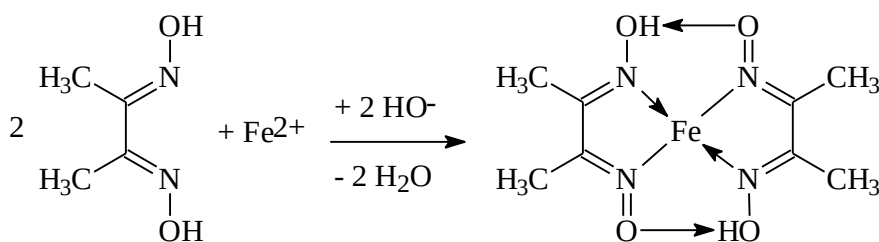
7. Ortofenantrolina în soluție slab acidă formează un complex roșu intens. Reacția este specifică ionului feros.



8. 2,2'-Dipiridilul formează cu Fe^{2+} un complex roșu.

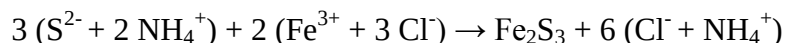


9. Dimetilglioxima formează în mediu amoniacal un complex roșu-carmin, solubil, de forma:

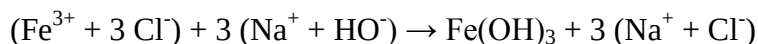


Reacțiile ionului Fe^{3+} în soluție

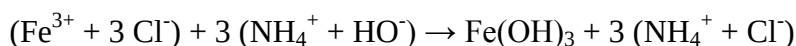
1. Sulfura de amoniu, $(NH_4)_2S$, formează un precipitat negru de sulfură ferică, solubil în acizi.



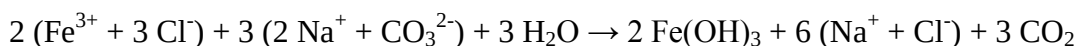
2. Hidroxizii alcalini, KOH, NaOH, formează un precipitat de hidroxid feric, roșu-brun.



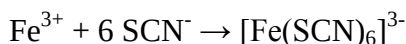
3. Hidroxidul de amoniu, NH_4OH , formează precipitatul de $Fe(OH)_3$, insolubil în exces de reactiv.



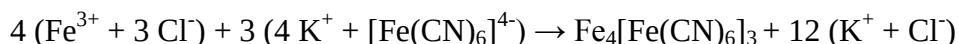
4. Carbonații alcalini, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , în prezența ionului Fe^{3+} formează $Fe(OH)_3$, precipitat roșu-brun.



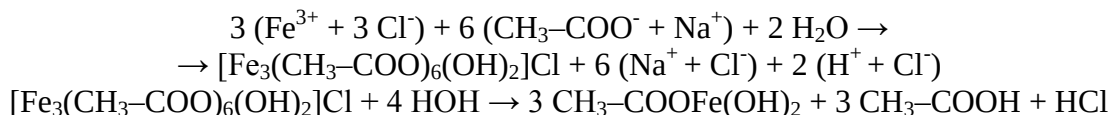
5. Sulfocianura de potasiu formează cu ionul feric un complex roșu-sânger. În funcție de cantitatea de sulfocianură adăugată, se pot forma următoarele combinații solubile în eter: $[Fe(SCN)]^{2+}$, $[Fe(SCN)_2]^+$, $Fe(SCN)_3$, $[Fe(SCN)_4]^-$, $[Fe(SCN)_5]^{2-}$.



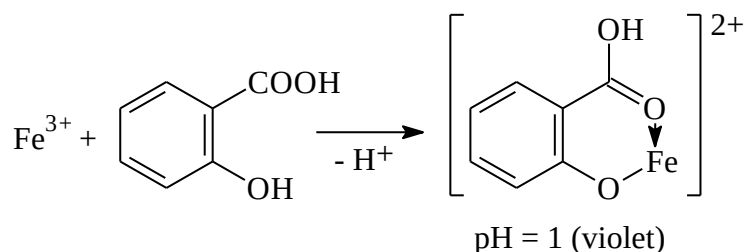
6. Ferocianura de potasiu, $K_4[Fe(CN)_6]$, formează cu ionii ferici un precipitat albastru de ferocianură ferică, numit Albastru de Berlin sau Albastru de Prusia.

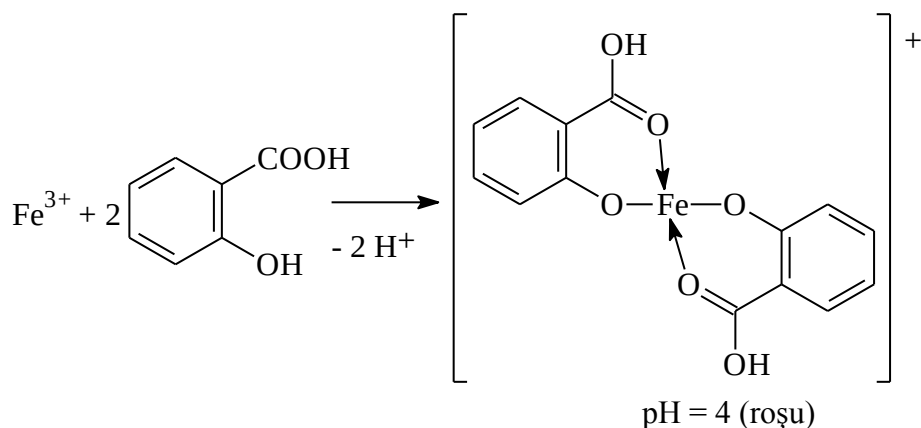


7. Acetatul de sodiu, CH_3COONa , formează cu Fe^{3+} un complex solubil, brun-roșcat de hexaacetatdioltriferic, care, la fierbere, formează acetat bazic de fier.

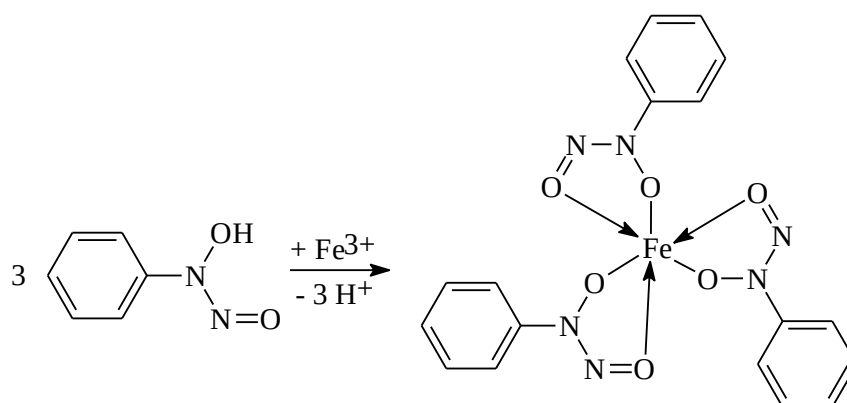


8. Acidul salicilic formează cu Fe^{3+} , în mediu puternic acid, ($pH = 1$), un complex violet sau roșu-portocaliu ($pH = 4$).



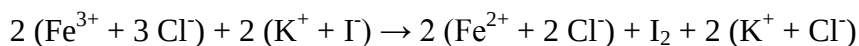


9. Cupferona formează cu Fe^{3+} un complex colorat în roșu, greu solubil în apă, solubil în eter.

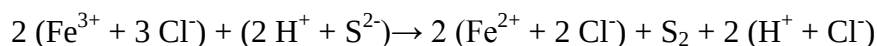


Reacții de reducere a ionului Fe^{3+} la Fe^{2+}

10. Iodura de potasiu, KI, în mediu slab acid reduce Fe^{3+} la Fe^{2+} . Soluția, inițial galbenă, trece în brun, datorită iodului elementar care se formează. Acesta poate fi identificat cu câteva picături de amidon, când soluția se albăstrește, sau prin extragere în CCl_4 sau CHCl_3 , când se colorează în violet.

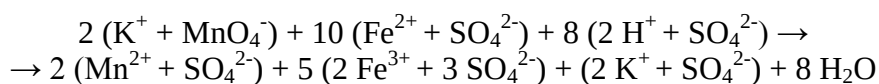


11. Hidrogenul sulfurat, H_2S , reduce Fe^{3+} la Fe^{2+} , cu oxidarea S^{2-} la S (soluția galbenă devine verzuie și se tulbură din cauza sulfurii format).



Reacții de oxidare a ionului Fe^{2+} la Fe^{3+}

12. Permanganatul de potasiu, KMnO_4 , în mediu de acid sulfuric, oxidează Fe^{2+} la Fe^{3+} . Ionul MnO_4^- este redus la Mn^{2+} .



7.5. REACȚII ANALITICE ALE COBALTULUI

Co ($\mu = 58,933$ g/mol; $Z = 27$)

Formează oxizii: oxidul cobaltos, CoO, oxidul cobaltic, Co₂O₃ și oxidul cobaltocobaltic, Co₃O₄.

Cobaltul poate forma cationii: cobaltos, Co²⁺, și cobaltic, Co³⁺. Ionul cobaltos hidratat are culoarea roz, în timp ce combinațiile anhidre sunt albastre. Ionul cobaltic nu poate exista decât în mediu puternic acid și, mai ales, în complecși de diferite culori. Sărurile cobaltice sunt instabile și suferă o reacție de autooxidoreducere trecând în Co²⁺ și CoO₂⁻.

Reacții preliminare ale cobaltului

Reacții pe cale uscată

1. Reacția pe cărbune

Sărurile de cobalt calcinate pe cărbune se reduc la metal cenușiu, ce se separă cu un magnet.

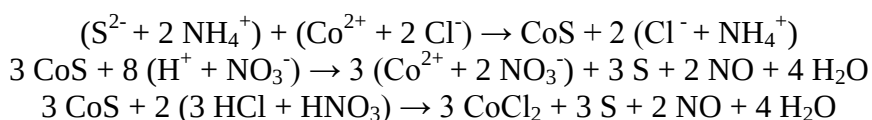
2. Reacția perlei

Perla de fosfor sau borax obținută atât în flacără oxidantă cât și reducătoare este de culoare albastră.

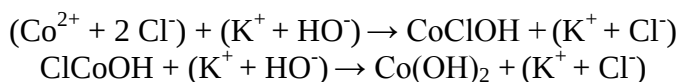
Reacții generale

Reacții în soluție

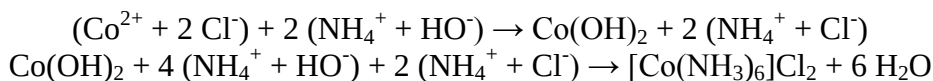
1. Sulfura de amoniu, (NH₄)₂S, formează un precipitat negru de CoS solubil în acid azotic concentrat și în apă regală.



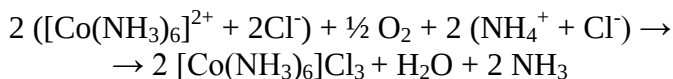
2. Hidroxizii alcalini, KOH, NaOH, precipită sarea bazică de cobalt albastră. În exces de reactiv, trece în precipitatul roz de hidroxid cobaltos.



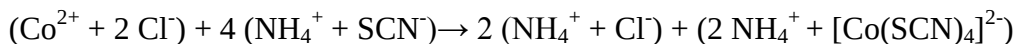
3. Hidroxidul de amoniu, NH₄OH, formează sarea bazică de cobalt, solubilă în exces de reactiv, și în prezența sărurilor de amoniu, cu formarea ionului hexaaminocobaltos, de culoare galben murdar.



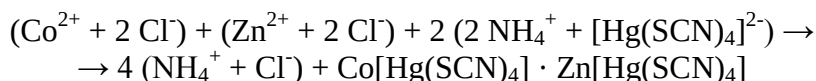
Acest ion este instabil în aer, Co^{2+} oxidându-se la Co^{3+} , cu formarea complexului cobaltic roșu-vișiniu.



4. Sulfocianura de amoniu, NH_4SCN , formează complexul tetrasulfocianocobaltic, albastru (Reacția Vogel). Complexul este stabil în acetonă și de aceea, peste soluția ce conține ionii Co^{2+} , se adaugă întâi acetonă și apoi sulfocianură, până la apariția colorației albastre persistente.



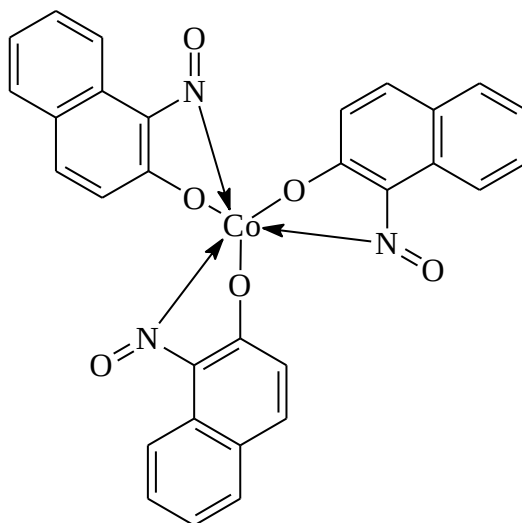
5. Tetratiocianatomercuriatul de amoniu, $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, în prezență de Zn^{2+} formează un precipitat cristalin, albastru, de tetratiocianomercuriat de Zn și Co.



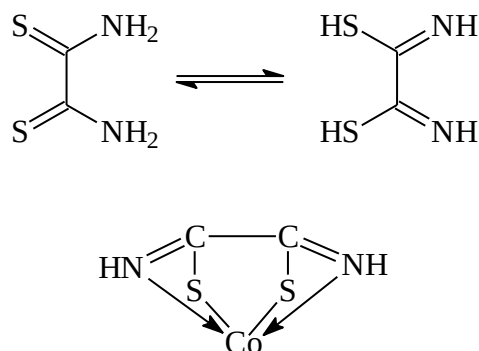
6. Piridina formează cu ionii cobaltoși un precipitat cristalin, roz, în prezența KSCN (Reacția Spacu). Reacția se desfășoară astfel : la soluția de cercetat se adaugă un vârf de spatulă de KSCN, se încălzește la fierbere, după care se adaugă câteva picături de piridină. Prin răcire, precipită cristale roz.



7. α -nitrozo- β -naftolul (Reactivul Ilinski), în mediu de HCl, oxidează ionii cobaltoși la Co^{3+} și cu aceștia formează un precipitat de culoare roșu purpuriu, solubil în solvenți organici.



8. Acidul rubeanic (ditiooxamida) formează cu ionul cobaltos, în prezență de acetat de sodiu, un precipitat de culoare galben brun.



7.6. REACȚII ANALITICE ALE NICHELULUI

Ni ($\mu = 58,71$ g/mol; $Z = 28$)

Formează oxizii: oxidul nichelos, NiO și oxidul nichelic, Ni₂O₃.

Nu se cunoaște decât ionul nichelos, Ni²⁺, deși nichelul are mai multe trepte de valență (II, III, IV). Ionul nichelos hidratat [Ni(H₂O)₆]²⁺ are culoarea verde.

Oxidarea Ni²⁺ are loc numai în prezența unor oxidanți puternici. Combinațiile Ni³⁺, Ni(IV) nu sunt stabile.

Reacții preliminare ale Ni²⁺

Reacții pe cale uscată

1. Reacția pe cărbune

Sărurile de nichel calcinate pe cărbune, în amestec cu Na₂CO₃, se reduc la nichel metalic, sub formă de cristale strălucitoare ce pot fi separate cu un magnet.

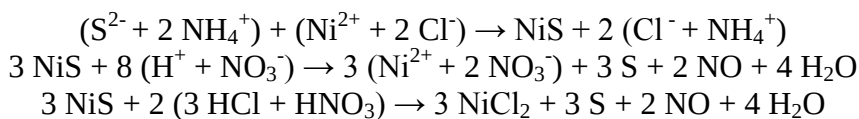
2. Reacția perlei

Perla de fosfat sau borax obținută în flacără oxidantă este brună, iar în flacără reducătoare este cenușie, datorită reducerii ionului la nichel metalic.

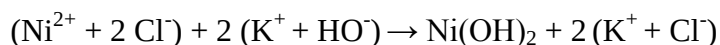
Reacții generale

Reacțiile Ni²⁺ în soluție

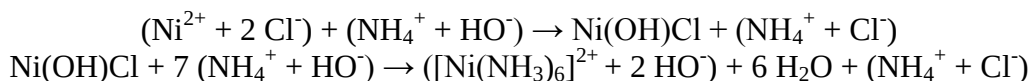
1. Sulfura de amoniu, (NH₄)₂S, formează un precipitat negru de NiS, solubil în acid azotic concentrat și în apă regală.



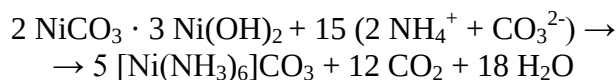
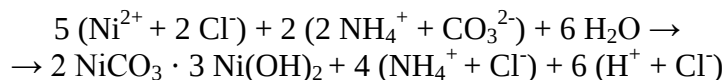
2. Hidroxizii alcalini, KOH, NaOH, formează un precipitat verde de hidroxid nichelos, insolubil în exces de reactiv, solubil în acizi.



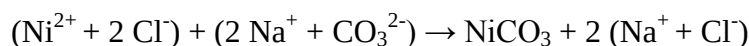
3. Hidroxidul de amoniu, NH_4OH , formează un precipitat verde de sare bazică de nichel, solubilă în exces de reactiv (în absența sărurilor de amoniu), care, în exces de amoniac, trece într-o combinație complexă de culoare albastră (hidroxid hexaaminonichelos).



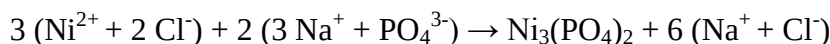
4. Carbonatul de amoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, precipită carbonatul bazic de nichel verde, solubil în exces de reactiv, cu formarea carbonatului hexaaminonichelos.



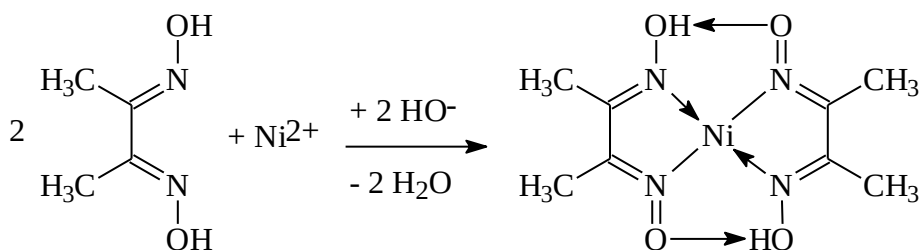
5. Carbonatul de sodiu, Na_2CO_3 , formează un precipitat verziu-gelatinos de carbonat de nichel, NiCO_3 .



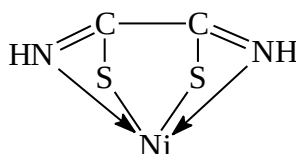
6. Fosfatul de sodiu în exces, Na_3PO_4 , formează cu ionul nichelos un precipitat verde, de fosfat terțiar de nichel, solubil în acizi minerali și acid acetic.



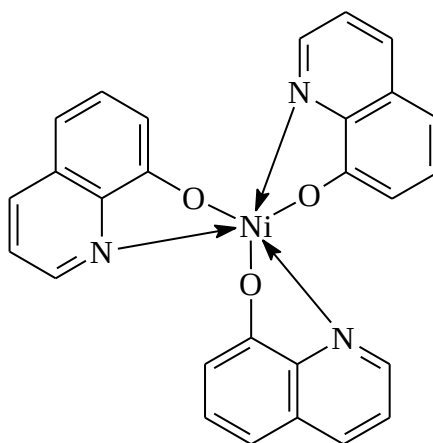
7. Dimetilglioxina, în mediu amoniacal, formează un precipitat roșu mătășos (reacția Ciugaev). Reacția poate fi executată și pe hârtie de filtru (reacția este dată și de Fe^{2+}).



8. Acidul rubeanic, în soluții amoniacale, precipită ionul nichelos, sub formă de complex intern, colorat în albastru violet.



9. 8-hidroxichinoleina, la un pH cuprins între 6-9,5, formează cu ionul Ni^{2+} , la cald, un complex greu solubil în apă, galben, solubil în cloroform.



7.7. REACȚII ANALITICE ALE ZINCULUI

Zn ($\mu = 65,37$ g/mol; $Z = 30$)

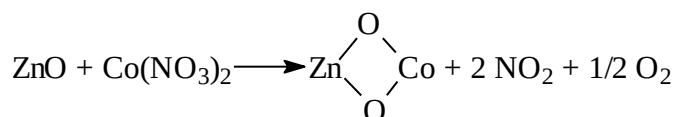
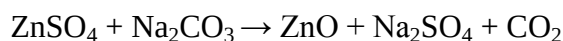
Formează oxizii: oxidul de zinc, ZnO și peroxidul de zinc, ZnO₂. Hidroxidul de zinc, Zn(OH)₂, este amfoter.

Reacții preliminare ale Zn²⁺

Reacții pe cale uscată

1. Reacția în tub închis

Sărurile de zinc, încălzite în tub închis, lasă un reziduu alb. Calcinat pe cărbune, în amestec cu carbonat de sodiu, formează oxidul de zinc, galben la cald și alb la rece; dacă se umectează cu o soluție foarte diluată de azotat de cobalt și se continuă calcinarea, se obține zincatul de cobalt de culoare verde, denumit verdele lui Rinnmann.



masă verde infuzabilă

Reacția poate fi făcută și înlocuind cărbunele cu hârtia de filtru.

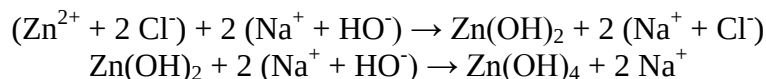
Reacții generale

Reacțiile Zn²⁺ în soluție

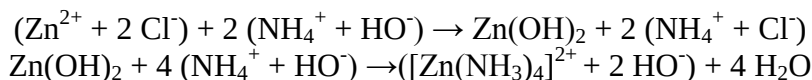
1. Sulfura de amoniu, (NH₄)₂S, formează un precipitat alb de ZnS solubil în acizi minerali, insolubil în acid acetic.



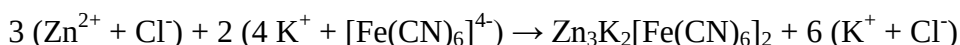
2. Hidroxizii alcalini, KOH, NaOH, formează un precipitat alb gelatinos de hidroxid de zinc, solubil în exces de reactiv (cu formare de zincat) și în acizi.



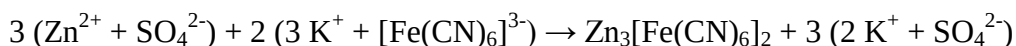
3. Hidroxidul de amoniu, NH_4OH , formează un precipitat alb de hidroxid de zinc (în absența sărurilor de amoniu), solubilă în exces de reactiv, cu formarea complexului de tetraaminozinc(II).



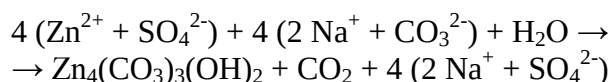
4. Ferocianura de potasiu, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, dă un precipitat alb cristalin de ferocianură zincopotasică, solubil în alcalii.



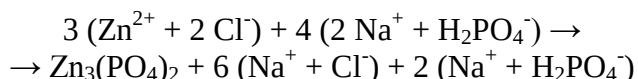
5. Fericianura de potasiu, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, formează un precipitat galben-brun, solubil în acid clorhidric și hidroxizi alcalini.



6. Carbonatul de sodiu, Na_2CO_3 , formează un precipitat alb, solubili în acizi și în exces de carbonat de amoniu.



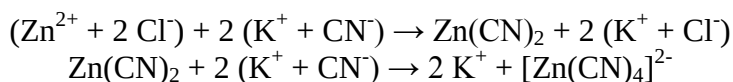
7. Monofosfatul de sodiu, NaH_2PO_4 , formează cu ionul Zn^{2+} , un precipitat alb, gelatinos, de fosfat terțiar de zinc, solubil în acizi minerali și acid acetic.



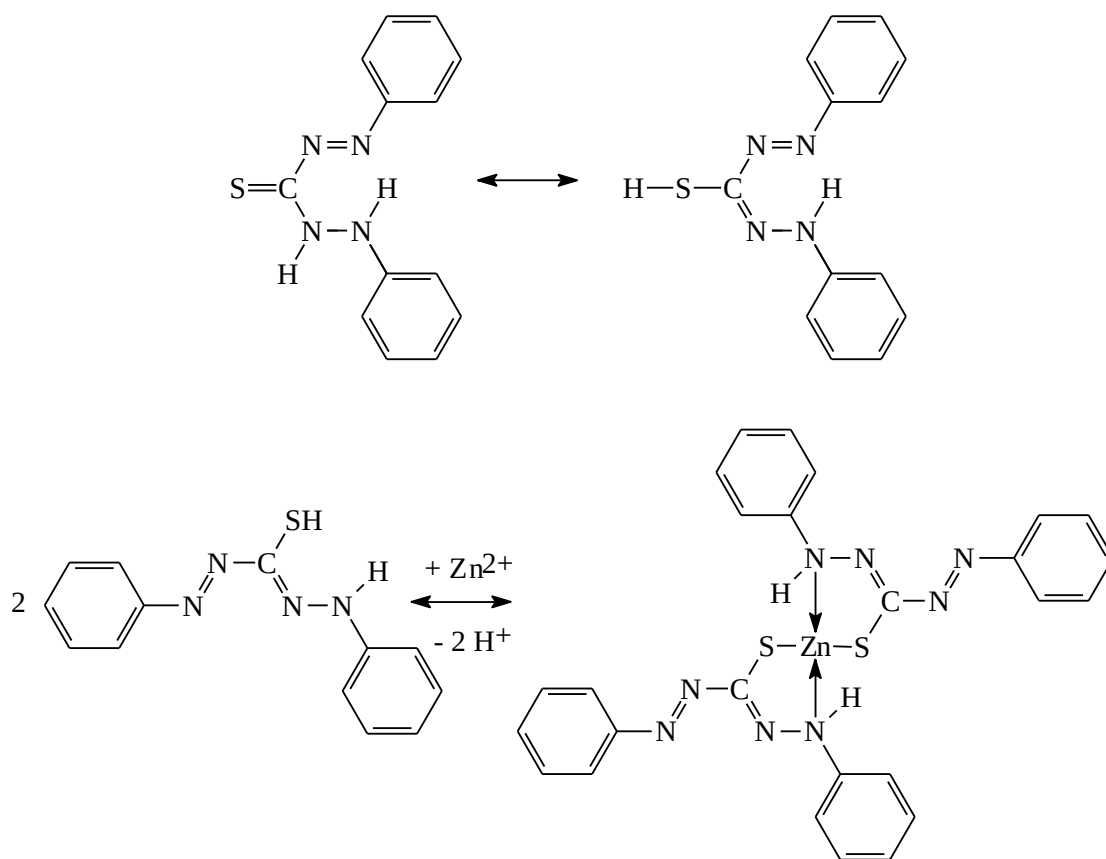
8. Tiocianații alcalini sau de amoniu, în prezența piridinei, formează cu ionul Zn^{2+} un precipitat alb de tiocianat dipiridino-zincic (Reacția G. Spacu).



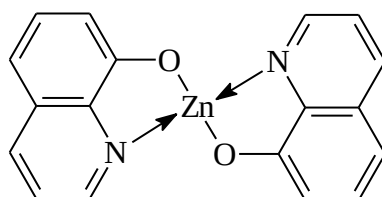
9. Cianurile alcaline formează cu ionul Zn^{2+} un precipitat alb, solubil în exces de reactiv, cu formarea unui complex incolor.



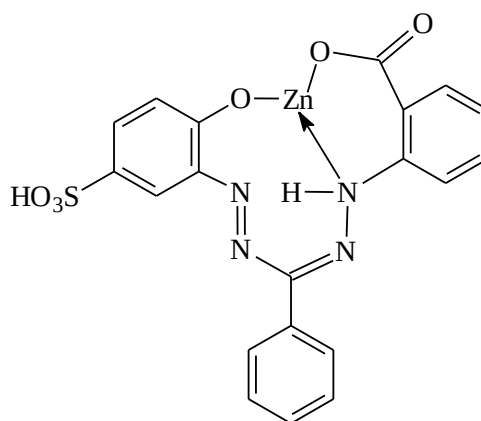
10. Ditizona, în soluție cloroformică sau de tetraclorură de carbon, în mediu slab acid, neutru sau alcalin, formează complexul roșu-purpuriu de ditizonat de Zn.



11. 8-hidroxichinoleina dă un precipitat galben-verzui cu ionul Zn^{2+} .



12. Zincenul (2-carboxi-2'-hidroxi-5'-sulfo-formazil benzenul), în soluție apoasă, la $\text{pH} = 9$, formează cu ionul Zn^{2+} un complex solubil, albastru.



8. GRUPA A IV-A ANALITICĂ DE CATIONI

Reactivul de grupă este carbonatul de amoniu, de aceea se numește și grupa carbonatului de amoniu. Cationii existenți în această grupă sunt: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , care prezintă un număr mic de electroni pe ultimul strat, fiind polarizanți slabi și cu o polarizabilitate mică. Din acest motiv, acești cationi formează cu reactivii care conțin atomi ușor polarizabili: S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , combinații solubile, iar cu ionii slab polarizabili: F^- , O^{2-} , combinații greu solubile (carbonați, fluoruri, oxalați, cromați fosfați etc.).

Carbonatul de amoniu precipită ionii Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} sub formă de CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 , în prezență de hidroxid de amoniu și clorură de amoniu (soluție tampon). Pentru ca precipitarea să fie completă, ea trebuie să se facă în soluții fierbinți și, după răcire, să se separe de soluție.

8.1. REACȚII ANALITICE ALE CALCIULUI

Ca ($\mu = 40,08 \text{ g/mol}$; $Z = 20$)

Calciul, element din grupa a II-a principală a sistemului periodic, formează cationul Ca^{2+} care este incolor, cu un număr mic de electroni pe ultimul strat, ceea ce îi conferă un caracter slab polarizant și polarizabilitate redusă. Cu anionii cu volum mare: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ sau cu ionul F^- formează combinații greu solubile.

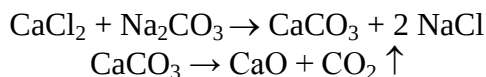
Oxizii formați de calciu sunt: oxidul de calciu, CaO , și peroxidul de calciu, CaO_2 .

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

1. Reacția pe cărbune

Sărurile de calciu, calcinate pe cărbune, în amestec cu carbonat de sodiu, formează un reziduu de oxid, strălucitor, infuzibil.



2. Reacția în tub închis

Calcinate în tub închis, sărurile de calciu formează un reziduu de oxid de calciu.

3. Reacția în flacără

Flacăra incoloră a becului de gaz în prezența sărurilor volatile de calciu se colorează în galben-roșcat.

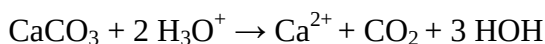
Reacții generale

Reacțiile ionului Ca^{2+} în soluție

1. Carbonatul de amoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, în prezența tamponului amoniacal formează cu ionul Ca^{2+} un precipitat alb, amorf, voluminos de carbonat de calciu, care prin încălzire trece în precipitat cristalin. Este o reacție de echilibru. La adăugare în exces de reactiv, echilibru se deplasează spre dreapta, iar prin adăugare în exces de clorură de amoniu, echilibru se deplasează spre stânga, cu dizolvarea carbonatului de calciu.

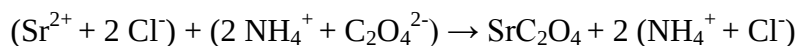


Carbonatul de calciu este solubil în acid acetic și acizi minerali.

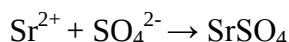


2. Oxalatul de amoniu, $\text{H}_4\text{NOOC}-\text{COONH}_4$, formează cu ionul de calciu un precipitat alb, cristalin de oxalat de calciu, solubil în acizi minerali și insolubil în acid acetic.

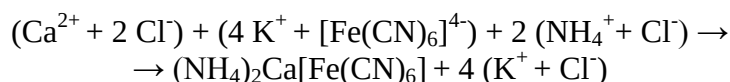
Oxalatul de amoniu este folosit ca reactiv pentru determinarea limitei de calciu din preparatele farmaceutice.



3. Acidul sulfuric, H_2SO_4 , precipită ionul de calciu la sulfat de calciu, de culoare albă, insolubil în alcool, solubil în sulfat de amoniu (îl deosebește de stronțiu).



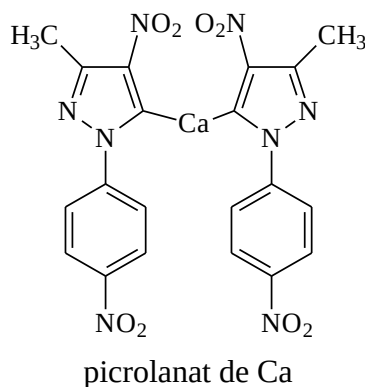
4. Ferrocianura de potasiu, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, formează în prezența clorurii de amoniu, cu ionul de calciu, un precipitat alb, cristalin, de ferrocianură de calciu și amoniu. Precipitatul este solubil în exces de amoniac, acizi minerali și acid acetic.



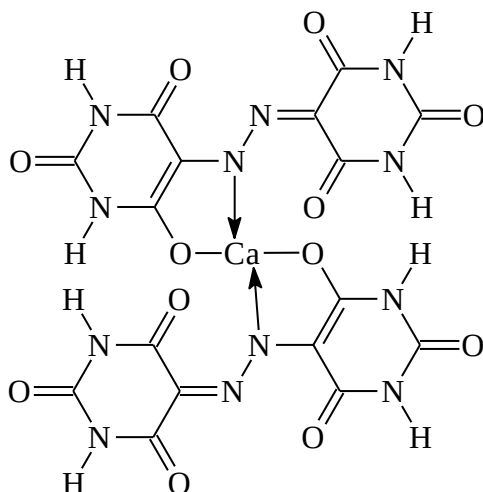
5. Fosfatul disodic, Na_2HPO_4 , determină precipitarea ionului Ca^{2+} , în mediu de hidroxid de amoniu, la fosfat tricalcic, alb, solubil în acizi minerali și acid acetic.



6. Acidul picrolonic, 1-p-nitrofenil-3-metil-4-nitro-5-pirazolonă, în soluții neutre, formează cu ionul Ca^{2+} un complex cristalin, greu solubil, de culoare galben-roșcat.

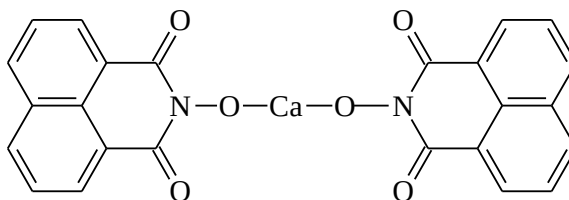


7. Murexidul (sare de amoniu a acidului purpuric) formează la un pH > 12 un complex solubil, violet.



purpurat de calciu

8. Naftalil hidroxilamina formează un precipitat de culoare roșie-cărămizie cu ionul de calciu.



8.2. REACȚII ANALITICE ALE STRONȚIULUI

Sr ($\mu = 87,62$ g/mol; $Z = 38$)

Stronțul este element din grupa a II-a principală a sistemului periodic, formează ionul bivalent Sr^{2+} , incolor. Prezintă un număr mic de electroni pe ultimul strat fiind slab polarizant. Raza ionului de stronțiu este mai mare decât cea a ionului de calciu, determinând formarea unui număr mai mare de compuși greu solubili în apă (sulfati, carbonați cromați etc.).

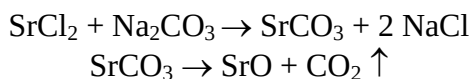
Stronțiu formează oxidul SrO .

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

1. Reacția pe cărbune

Calcinate pe cărbune, sărurile de stronțiu în amestec cu carbonat de sodiu, formează oxidul de stronțiu, strălucitor, infuzibil.



2. Reacția în flacără

Sărurile volatile de stronțiu colorează flacăra becului de gaz în roșu carmin.

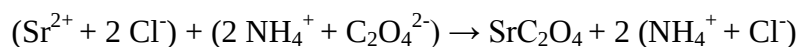
Reacții generale

Reacțiile ionului Sr^{2+} în soluție

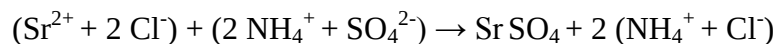
1. Carbonatul de amoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, în mediu neutru sau slab alcalin, formează cu ionul de stronțiu carbonatul de stronțiu, un precipitat alb, cristalin, solubil în acizi.



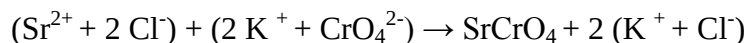
2. Oxalatul de amoniu, $\text{H}_4\text{NOOC}-\text{COONH}_4$, formează cu ionul de Sr^{2+} , oxalatul de stronțiu, precipitat de culoare albă, parțial solubil în acid acetic.



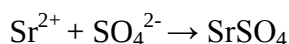
3. Sulfatul de amoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, precipită sulfatul de stronțiu, SrSO_4 , de culoare albă, insolubil în exces de reactiv.



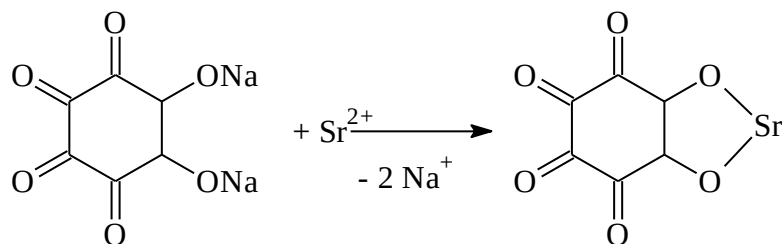
4. Cromatul de potasiu, K_2CrO_4 , numai în soluții concentrate determină precipitarea ionului de Sr^{2+} . Dacă se lucrează în mediu de acid acetic, reacția nu se mai produce.



5. Cu acidul sulfuric, H_2SO_4 , soluția ce conține ioni de Sr^{2+} , formează sulfatul de stronțiu, precipitat alb, cristalin, mai puțin solubil în apă decât sulfatul de calciu și solubil în acid clorhidric concentrat la cald.



6. Rodizonatul de sodiu, $\text{C}_6\text{O}_6\text{Na}_2$, formează cu ionul de stronțiu un precipitat brun de rodizonat de stronțiu, solubil în acid clorhidric concentrat, la cald (deosebire de bariu). Reacția are loc în mediu neutru sau slab acid și se poate executa pe o hârtie de filtru.



8.3. REACȚII ANALITICE ALE BARIULUI

Ba ($\mu = 137,34$ g/mol; $Z = 56$)

Bariu face parte din grupa a II-a principală a sistemului periodic. Ionul pe care îl formează este Ba^{2+} . Structura electronică periferică saturată îi conferă un caracter slab polarizant și cu polarizabilitate scăzută. Raza ionului de bariu este mai mare decât a ionilor de calciu și stronțiu, de aceea tinde să formeze compuși mai greu solubili în apă cu anionii cu volum mare.

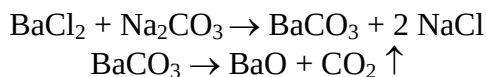
Oxizii formați de bariu sunt: oxidul de bariu, BaO, și peroxidul de bariu, BaO₂.

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

1. Reacția pe cărbune

Prin calcinare pe cărbune la peste 1300°C, sărurile de bariu formează oxidul de bariu, alb, strălucitor.



2. Reacția în flacără

Flacăra becului de gaz este colorată de către sărurile de bariu în galben-verzui.

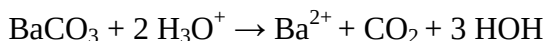
Reacții generale

Reacțiile ionului Ba^{2+} în soluție

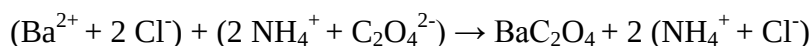
1. Carbonatul de amoniu, (NH₄)₂CO₃, precipită carbonatul de bariu, alb, care la fierbere devine cristalin.



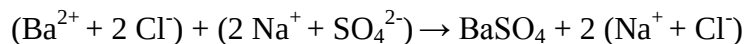
Se solubilizează în acizi minerali și acid acetic.



2. Oxalatul de amoniu, H₄NOOC–COONH₄, în prezența ionului de bariu determină formarea unui precipitat alb de oxalat de bariu, solubil în acid acetic la cald.

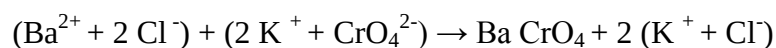


3. Acidul sulfuric, H₂SO₄, sulfatul de amoniu, (NH₄)₂SO₄, sulfatii alcalini formează cu ionul de bariu un precipitat alb, cristalin de sulfat de bariu. Reacția se poate realiza chiar și în soluții foarte diluate. Dacă în soluție se adaugă o picătură de permanganat de potasiu, precipitatul se colorează în violet.



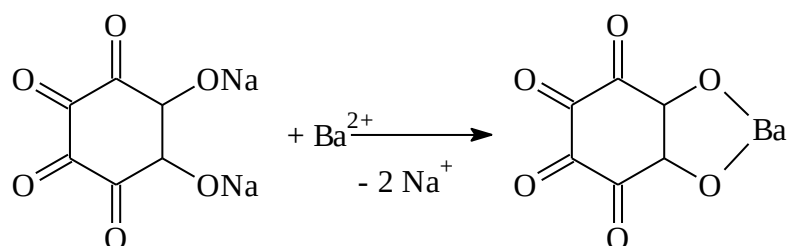
Sulfatul de bariu este solubil prin fierbere în acid sulfuric concentrat cu formarea sulfatului acid de bariu, care, prin diluare cu apă, reprecipită la sulfat de bariu. Este greu solubil în acizi (deosebire de stronțiu).

4. Cromatul de potasiu, K_2CrO_4 , dă un precipitat galben de cromat de bariu, $BaCrO_4$, solubil în acid clorhidric, acid azotic, insolubil în acid acetic (deosebire de stronțiu).



5. Rodizonatul de sodiu, $C_6O_6Na_2$, în soluție neutră sau slab acidă formează cu ionul de Ba^{2+} rodizonatul de bariu, un precipitat roșu-brun, greu solubil în acizi minerali (HCl), spre deosebire de stronțiu, în prezența cărora își modifică culoarea în roșu-aprins. Reacția se poate efectua pe hârtie de filtru.

Sărurile de calciu nu reacționează cu rodizonatul de sodiu (reacție specifică bariului).



9. GRUPA A V-A ANALITICĂ DE CATIONI

Specific acestei grupe este faptul că nu prezintă un reactiv de grupă. Cationii existenți sunt: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} și NH_4^+ , care formează puține combinații greu solubile, precum și puține combinații complexe cu stabilitate relativ scăzută.

Ionii prezintă o structură periferică saturată, sunt incolori, polarizanți slabi și cu polarizabilitate scăzută. Metalele de la care provin au caracter puternic reducător, de aceea nu se reduc decât prin acțiunea curentului electric. Ionul de amoniu face parte din grupa a V-a de cationi, întrucât prezintă proprietăți analitice asemănătoare ionilor din această grupă.

9.1. REACȚII ANALITICE ALE LITIULUI

Li ($\mu = 6,936$ g/mol; $Z = 3$)

Litiul face parte din grupa I principală a sistemului periodic formând cationul Li^+ . Având o structură periferică saturată, ionul de litiu este polarizant slab și puțin polarizabil, formând puține combinații greu solubile (fluorură, carbonat, fosfat). Prezintă tendința de a forma complecși.

Ionul de litiu face trecerea între cationii grupei a IV-a și a V-a, deoarece prezintă proprietăți asemănătoare și cu ionii metalelor alcalino-pământoase.

Oxizii formați de către litiu sunt: oxidul de litiu, Li_2O , și peroxidul de litiu, Li_2O_2 .

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

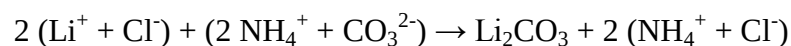
1. Reacția în flacără

Flacăra incoloră a becului de gaz în prezența litiului se colorează în roșu aprins.

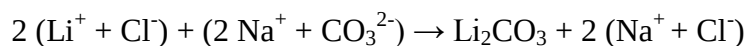
Reacții generale

Reacțiile ionului Li^+ în soluție

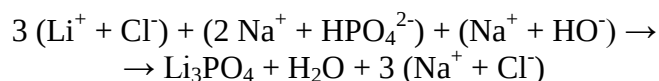
1. Carbonatul de amoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, precipită, la cald, în absența sărurilor de amoniu carbonatul de litiu, alb. Se solubilizează în acizi minerali și acid acetic, precum și în apă saturată cu dioxid de carbon.



2. Carbonații alcalini, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , precipită ionul de litiu la carbonat de litiu, alb. Precipitarea este totală la cald.



3. Fosfatul disodic, Na_2HPO_4 , formează la fierbere și în prezența hidroxizilor alcalini și a unor soluții mai concentrate de litiu, un precipitat alb, cristalin, de fosfat de litiu, Li_3PO_4 .



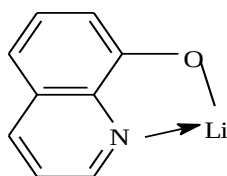
4. Fluorura de sodiu, NaF , în prezența amoniacului, formează cu ionul de Li^+ un precipitat alb, gelatinos de fluorură de litiu, LiF .



5. Acetatul de zinc și uranil, $(\text{UO}_2)_3\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_8$, formează cu ionul de litiu, ca și cu ionul de sodiu, un precipitat galben-verzui de acetat de litiu, uranil și zinc.



6. 8-hidroxichinolina (oxina), în reacție cu ionul Li^+ , formează un complex cu fluorescență verzuie.



7. Therinul, sarea de sodiu a acidului 2-arseno-benzen (1-azot-1) 2-hidroxinaftalin-3,6-disulfonic, formează cu ionul de litiu un complex portocaliu. Se lucrează în mediu puternic alcalin și cu 2 – 3 picături de soluție diluată de reactiv întrucât reactivul este roșu –portocaliu.

9.2. REACȚII ANALITICE ALE SODIULUI

Na ($\mu = 22,989$ g/mol; $Z = 11$)

Element al grupei I principale a sistemului periodic, sodiul formează un singur ion, Na^+ .

Ionul de sodiu este slab polarizant și puțin polarizabil formând combinații solubile în apă, cu excepția celor care provin de la unii anioni voluminoși (pirostibiat de sodiu, acetat triplu de sodiu, zinc și uranil sau acetat de sodiu, magneziu și uranil).

Oxizii pe care îi formează sunt: oxidul de sodiu, Na_2O , și peroxidul de sodiu, Na_2O_2 .

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

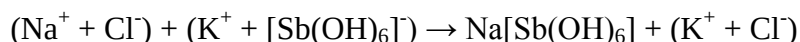
1. Reacția în flacără

În prezența litiului, flacăra incoloră a becului de gaz se colorează în galben intens. Reacția are o sensibilitate foarte mare.

Reacții generale

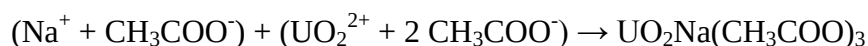
Reacțiile ionului Na^+ în soluție

1. Pirosbicitatul acid de potasiu, $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, sau hexahidroxisbicitatul de potasiu, $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, în mediu neutru sau slab alcalin, în prezența ionilor de Na^+ , dă un precipitat alb cristalin.

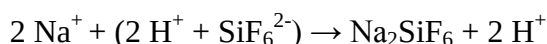


Reacția este interferată de ionul de Mg^{2+} , de aceea trebuie îndepărtat. Nu se lucrează în mediu acid deoarece se separă acidul stibic, precipitat alb, amorf, greu solubil.

2. Acetatul de uranil, $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$, formează cu ionul de Na^+ în mediu de acid acetic, un precipitat galben, cristalin, de acetat dublu de sodiu și uranil. Pentru a sensibiliza această reacție, se lucrează în prezența acetatului de magneziu sau zinc, rezultând un precipitat triplu (acetat de sodiu, magneziu și uranil sau acetat de sodiu, zinc și uranil), de culoare galbenă, ușor solubil în acizi minerali.



3. Acidul fluosilicic concentrat, H_2SiF_6 , produce un precipitat alb cristalin cu ionul de Na^+ .



9.3. REACȚII ANALITICE ALE POTASIULUI

K ($\mu = 39,102$ g/mol; $Z = 19$)

Potasiul face parte din grupa I a sistemului periodic. Ionul pe care îl formează este K^+ . Datorită structurii electronice de pe ultimul strat, potasiu este un polarizant slab și puțin polarizabil, formând combinații greu solubile doar cu anioni cu volum mare (tritosulfatobismutat de potasiu, tartrat acid de potasiu, hexanitrocobaltat de potasiu). Potasiu formează o bază tare, hidroxidul de potasiu care este solubilă.

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

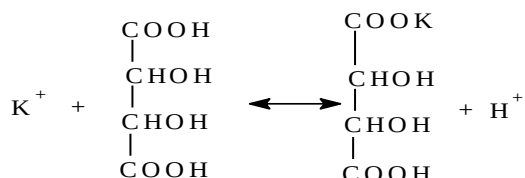
1. Reacția în flacăra

Sărurile de potasiu colorează flacăra incoloră a becului de gaz în violet. Prezența sodiului maschează culoarea violet a potasiului. Pentru a observa culoarea potasiului se privește printr-o sticlă de cobalt care absoarbe numai radiațiile galbene ale sodiului. Reacția are o sensibilitate foarte mare.

Reacții generale

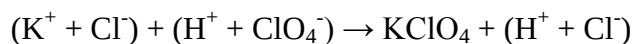
Reacțiile ionului K^+ în soluție

1. Acidul tartric, în mediu neutru, formează cu ionul de potasiu un precipitat alb, microcristalin de tartrat acid de potasiu, solubil în acizi minerali și hidroxizi alcalini. Acetatul de sodiu în prezența căruia are loc reacția este folosit drept tampon, deoarece acidul clorhidric rezultat ar dizolva tartratul acid de potasiu.



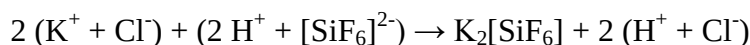
Tartratul acid de potasiu prin calcinare formează un reziduu de cărbune și carbonat de potasiu, care se recunoaște prin efervescența pe care o face cu acizii. Se deosebește astfel de tartratul acid de amoniu care la încălzire lasă numai un reziduu de cărbune.

2. Acidul percloric, $HClO_4$, precipită ionul de K^+ la perclorat de potasiu, alb, cristalin, greu solubil în acizi diluați și hidroxizi alcalini.

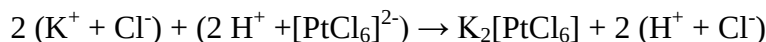


Prin calcinare percloratul de potasiu se descompune cu formarea unui reziduu de clorură de potasiu (din care se poate identifica ionul de Cl^- sau ionul K^+), spre deosebire de percloratul de amoniu, care nu lasă reziduu.

3. Acidul hexafluosilicic, H_2SiF_6 , în exces formează cu ionul K^+ un precipitat alb-gelatinos.

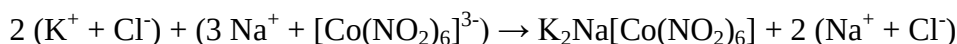


4. Acidul hexacloroplatinic precipită ionul de K^+ în soluții concentrate și slab acide la hexacloroplatinat de potasiu, galben, cristalin.



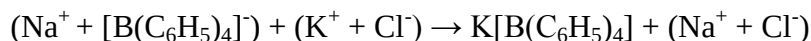
Prin calcinare puternică, hexacloroplatinatul de potasiu formează reziduu de platină și clorură de potasiu, deosebindu-se de hexacloroplatinatul de amoniu, care formează numai reziduu de platină.

5. Hexanitrocobaltatul de sodiu, $Na_3[Co(NO_2)_6]$, reactivul Bilmann, în soluții neutre sau slab acetice, precipită ionul de potasiu la hexanitrocobaltat de potasiu și sodiu-galben cristalin.

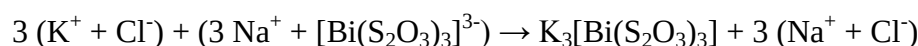


Reactivul se prepară în momentul folosirii prin adăugarea la o picătură de soluție proaspătă de azotat de bismut 0,5 N a 2 – 3 picături de soluție de tiosulfat de sodiu 0,5 N și 5 – 10 mL alcool.

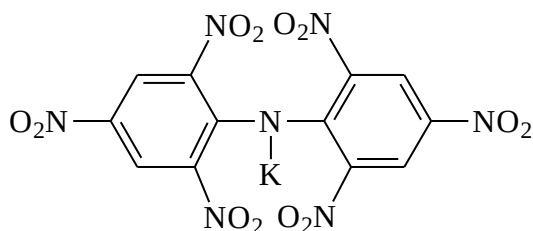
6. Tetrafenilboratul de sodiu (Kalignost), în mediu neutru sau slab acid, formează cu ionul de K^+ un precipitat alb, microcristalin de tetrafenilborat de potasiu. La această reacție se folosește soluția tampon de acid acetic și acetat de sodiu.



7. Bismutotritiosulfatul de sodiu în mediu alcoolic formează cu ionul K^+ un precipitat galben, cristalin de bismutotritiosulfat de potasiu.



8. Dipicrilamina (sare de sodiu a hexanitrodifenilaminei), în prezența ionilor de potasiu, formează un precipitat roșu. Reacția este interferată de ionii Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ba^{2+} , Be^{2+} .



9.4. REACȚII ANALITICE ALE AMONIULUI

Ionul de amoniu, NH_4^+ , face parte din grupa a V-a analitică de cationi, datorită proprietăților asemănătoare cu ionii metalelor alcaline. Se formează prin adiția unui proton la perechea de electroni neparticipanți ai azotului din molecula amoniacului.

Raza ionului de amoniu fiind suficient de mare și sarcina mică, îi conferă acestuia o tendință scăzută de a forma combinații greu solubile (numai cu anionii voluminoși, asemănător cu potasiu).

Sărurile amoniului sunt incolor, solubile în apă, iar hidroxidul de amoniu este o bază slabă.

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

1. Reacția în flacără

Sărurile de amoniu colorează flacăra becului de gaz în verde foarte deschis.

2. Reacția în tub închis

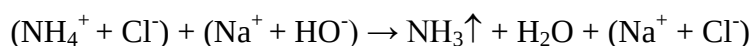
Prin calcinare în tub închis, toate sărurile de amoniu se descompun cu eliberare de amoniac. În cazul în care sărurile provin de la acizi volatili acestea se descompun total cu

formarea pe pereții reci ai tubului a unui sublimat alb, iar atunci când provin de la acizi nevolatili, formează un reziduu.

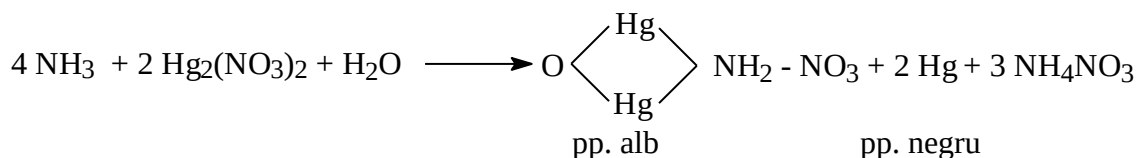
Reacții generale

Reacțiile ionului NH_4^+ în soluție

1. Reacția cu baze tari. Sărurile de amoniu, la cald în reacție cu bazele tari, eliberează amoniacul, recunoscut prin mirosul său caracteristic, prin albastrirea hârtiei de turnesol, prin formarea unui fum alb de clorură de amoniu, dacă deasupra unei eprubete se așează o baghetă pe care se găsește acid clorhidric concentrat.



Amoniacul mai poate fi recunoscut cu ajutorul azotatului de mercur(I), picurat pe o hârtie de filtru, când are loc formarea unei pete negre de mercur metalic.



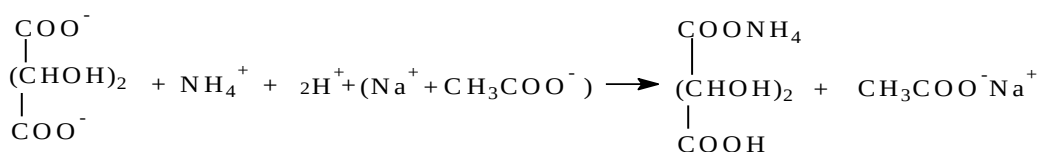
Identificarea vaporilor de amoniac se poate face și cu azotat de argint și azotat de mangan, când apare o colorație neagră, datorită reducerii ionului Ag^+ la argint metalic și a formării MnO_2 prin oxidarea Mn^{2+} la Mn(IV) . Reacția este foarte sensibilă și se poate realiza astfel: o baghetă de sticlă se introduce în soluția de azotat de argint și azotat de mangan și apoi se trece peste vaporii de amoniac, determinând colorarea baghetei în negru.

2. Tetraiodomercuriatul de potasiu (Reactivul Nessler), în mediu alcalin, formează cu ionul de amoniu un precipitat de iodură oxiamidodimercurică de culoare roșie-brună.

Cu ajutorul acestui reactiv se identifică chiar și urmele de amoniac, rezultând o culoare galben-brună.



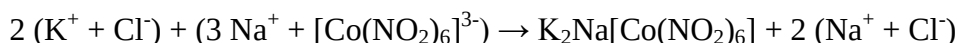
3. Acidul tartric formează cu ionul de amoniu un precipitat alb, cristalin de tartrat acid de amoniu. Se lucrează în mediu de acetat de sodiu, deoarece precipitatul este solubil în acizi minerali și greu solubil în acid acetic.



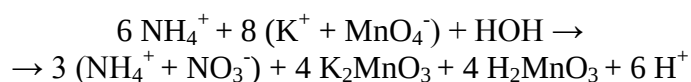
Precipitatul de tartrat acid de amoniu la calcinare lasă un reziduu, care, spre deosebire de cel de potasiu, nu face efervescentă cu acizii (HCl).

4. Hexanitrocobaltiatul de sodiu, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, reactivul Bilmann, formează ca și cu ionul de potasiu, un precipitat galben de hexanitrocobaltiat de amoniu,

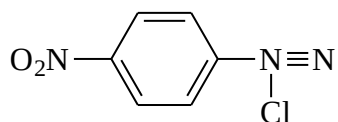
$(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, dar care se deosebește de precipitatul de hexanitrocobaltat de potasiu prin aceea că, la adăugare de baze, amoniacul este deplasat.



5. Permanganatul de potasiu, KMnO_4 , în mediu neutru, determină oxidarea compușilor de amoniu la azotat, iar manganatul se reduce la manganit, când apare un precipitat brun.



6. Clorura de p-nitrodiazobenzen (Reactiv Riegler), în prezența ionului de amoniu, formează sarea de amoniu a p-nitrofenilnitrozaminei, de culoare roșie.



9.5. REACȚII ANALITICE ALE MAGNEZIULUI

Mg ($\mu = 24,312$ g/mol; $Z = 12$)

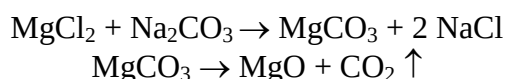
Magneziul este element din grupa a II-a principală a sistemului periodic și formează ionul Mg^{2+} . Având raza mică și sarcina electrică relativ mare, ionul de magneziu este destul de polarizant și are o polarizabilitate mult mai crescută decât a metalelor alcalino-pământoase, asemănându-se mai mult cu ionii Be^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Li^+ . Formează combinații greu solubile și săruri duble. Combinațiile complexe sunt puțin stabile, mai stabile fiind cele formate cu complexoni.

Reacții preliminare

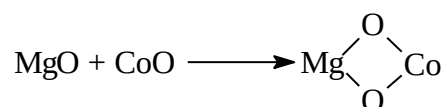
Reacții pe cale uscată

1. Reacția pe cărbune

Sărurile de magneziu, în amestec cu carbonatul de sodiu, prin încălzire pe cărbune, formează un reziduu alb de oxid, strălucitor.



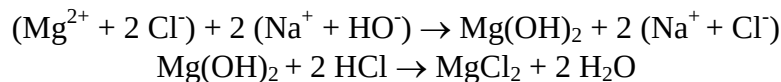
Dacă peste reziduu se adaugă azotat de cobalt și se continuă încălzirea, apare o colorație roz, ca urmare a formării unui oxid mixt.



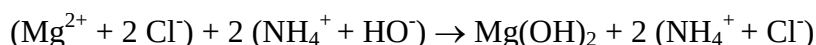
Reacții generale

Reacțiile ionului Mg^{2+} în soluție

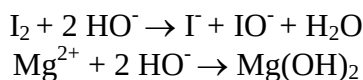
1. Hidroxizii alcalini, KOH, NaOH, cu ionul de magneziu, dau un precipitat alb de hidroxid de magneziu, $Mg(OH)_2$, solubil în acizi minerali, acid acetic, clorură de amoniu.



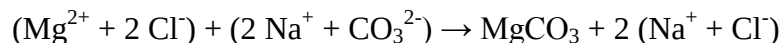
2. Hidroxidul de amoniu, NH_4OH , determină precipitarea parțială a magneziului, sub formă de hidroxid de magneziu, numai în absența sărurilor de amoniu.



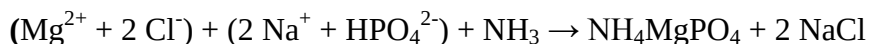
3. Soluția de iod în iodură de potasiu se decolorează prin adăugarea treptată (în picătură) a unei soluții diluate de hidroxid alcalin. Peste această soluție incoloră se adaugă magneziu, când se separă un precipitat roșu-brun, amorf.



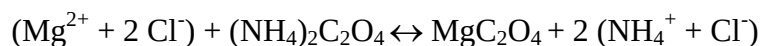
4. Carbonații alcalini, K_2CO_3 , Na_2CO_3 , formează cu ionul de magneziu un precipitat de carbonat bazic cu compoziție variabilă.



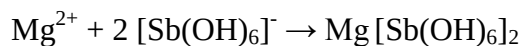
5. Fosfatul disodic, Na_2HPO_4 , formează cu ionul de Mg^{2+} , în prezența tamponului amoniacal (clorură de amoniu și hidroxid de amoniu), și la fierbere, un precipitat alb, cristalin de fosfat dublu de magneziu și amoniu, solubil în acizi minerali și acid acetic.



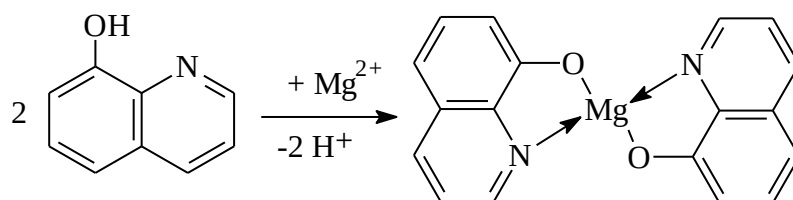
6. Oxalatul de amoniu, $NH_4OOC-COONH_4$, formează cu ionul Mg^{2+} un precipitat alb, cristalin de oxalat de magneziu, solubil în acizi minerali.



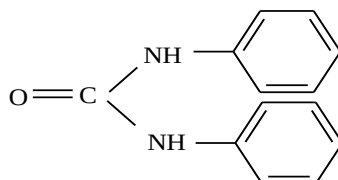
7. Hexahidroxoantimonatul(V) de potasiu formează cu ionul Mg^{2+} un precipitat alb, cristalin (precipitarea are loc în mediul neutru sau slab alcalin; în mediul acid are loc formarea $Sb_2O_5 \cdot x H_2O$, precipitat amorf).



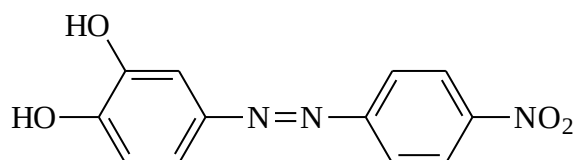
8. o-oxichinolina (oxina), în prezența amoniacului, precipită oxinatul de magneziu, un complex intern, galben.



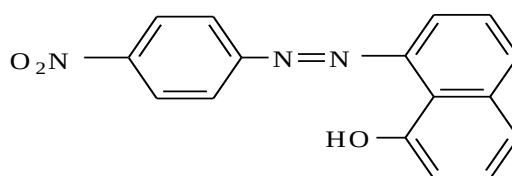
9. Difenilcarbazona formează cu ionul de Mg^{2+} în mediu alcalin, de hidroxid de sodiu, un complex roșu-violet. Reacția este împiedicată de ionii Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} .



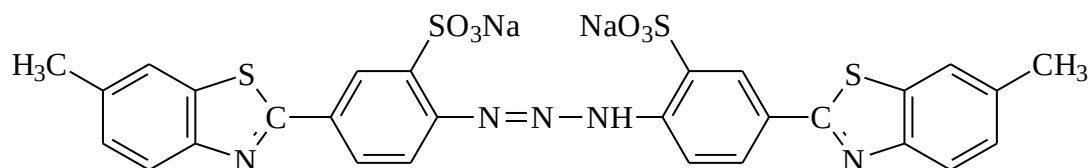
10. Magnezonul I (p-nitrofenol-azorezorcinolul) formează cu ionul de Mg^{2+} , în mediu alcalin, o colorație roșie violetă.



11. Magnezonul II (p-nitrofenil-azo-1-naftol), de culoare roșie-violetă, în mediu alcalin produce cu hidroxidul de magneziu un complex de adsorbție, colorat în albastru intens.



12. Galbenul de titan (galben de tiazol), în mediu alcalin, formează cu ionul de Mg^{2+} o colorație sau un precipitat roșu aprins. Galbenul de titan este absorbit la suprafața hidroxidului de magneziu.



10. GRUPA I ANALITICĂ DE ANIONI

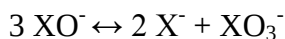
Din grupa I de anioni fac parte ionii: halogenură, Cl^- , Br^- , I^- , hipohalogenit, ClO^- , BrO^- , IO^- , pseudohalogenură, CN^- , SCN^- , anioni ciano-complecși, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, și azidă, N_3^- .

Aceștia au ca însușire comună formarea de combinații greu solubile în apă și acid azotic diluat cu ionul Ag^+ , în timp ce sărurile de bariu sunt solubile (acești anioni nu precipită la tratarea cu $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$).

Anionii halogenură, X^- , au următoarele caracteristici:

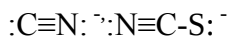
- au o structură cu opt electroni pe ultimul strat;
- raza crește în grupă de sus în jos, de la clor la iod, odată cu creșterea lui Z;
- proprietățile analitice ale anionilor halogenură depind de raza lor;
- odată cu creșterea razei crește polarizabilitatea (I^- are proprietăți de bază Lewis moale, iar Cl^- , Br^- sunt baze Lewis medii, sunt polarizați de cationii puternic polarizanți cu care formează precipitate ca AgX , Hg_2X_2 , PbX_2).

Anionii hipohalogeniți, XO^- , sunt instabili, au tendința de a da reacții de dismutație:



Astfel, în reacție cu nitratul de argint, precipită halogenurile respective, echilibrul fiind deplasat spre dreapta.

Anionii pseudohalogenură sunt ioni poliatomici cu structură liniară:



Dubletele de electroni determină polarizabilitatea mare a acestor anioni, care formează combinații greu solubile cu numeroși cationi polarizanți. Combinațiile complexe formate de CN^- ca ligand pot fi liniare, plan-pătrate, octaedrice și dodecaedrice și au o stabilitate mare. Combinațiile complexe formate de anionul SCN^- au o stabilitate mai mică, atomul de sulf determinând o polarizabilitate mai mică a anionului.

Anionii CN^- , SCN^- au proprietăți reducătoare.

Anionii ciano-complecși au structuri octaedrice, sunt colorați, au stabilitate mare și sunt baze conjugate ale unor acizi tari poliprotici.

Datorită polarizabilității mari și a volumului mare, formează compuși greu solubili cu cationi puternic polarizanți: Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Ag^+ . Combinațiile cu metalele alcaline sunt solubile. Starea de oxidare a cationului central determină caracterul reducător sau oxidant al anionului ciano-complex.

10.1. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI Cl^-

Cl^- ($r = 1,81\text{\AA}$)

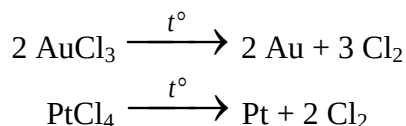
Anionul Cl^- provine de la HCl care ionizează puternic în apă cu formare de ioni Cl^- și H_3O^+ . Se polarizează greu datorită celor 8 e^- de pe stratul periferic, formând astfel destul de puține combinații greu solubile și combinații complexe cu stabilitate relativ mică.

Reacții preliminare

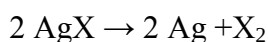
Reacții pe cale uscată

1. Încălzirea în tub închis

- Clorurile metalelor alcaline și alcalino-pământoase se topesc fără descompunere, în timp ce cele ale metalelor nobile se descompun:



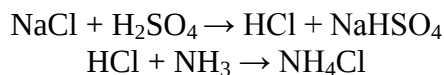
- Clorurile de amoniu, mercur și aluminiu, la încălzire sublimază.
- Halogenurile de Ag se descompun sub acțiunea luminii.



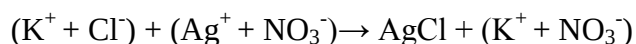
Reacții generale

Reacții în soluție

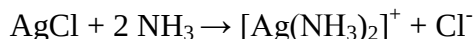
1. Acidul sulfuric concentrat, H_2SO_4 , deplasează, la cald, HCl (miros înțepător). Dacă se apropie o baghetă înmuiată în amoniac de gura eprubetei, se observă apariția unui fum alb datorită formării clorurii de amoniu.



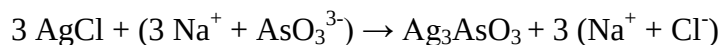
2. Azotatul de argint, AgNO_3 , formează cu ionul Cl^- un precipitat alb, cazeos de clorură de argint insolubil în acid azotic.



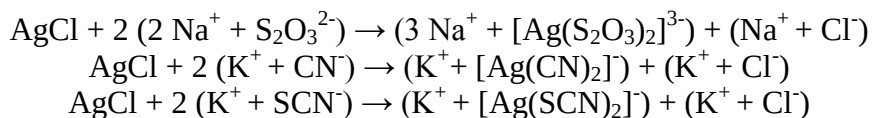
Prin dizolvarea AgCl în NH_3 și apoi evaporarea lentă a soluției astfel obținute, se obțin cristale de clorură diaminoargentică.



Dacă se tratează precipitatul de AgCl cu o soluție de arsenit alcalin, se formează arsenitul de argint, galben (reacție specifică pentru Cl^- deoarece bromura și iodura de argint nu sunt descompuse de arseniți).



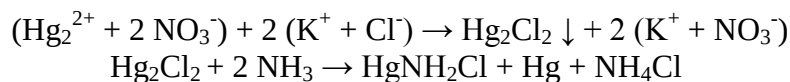
Tiosulfații, cianurile și sulfocianurile alcaline complexează ionul de Ag^+ :



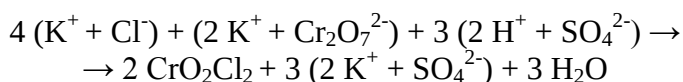
3. Acetatul de plumb, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, sau orice altă sare solubilă de Pb precipită ionul de Cl^- , cu formare de clorură de plumb, albă, cristalină.



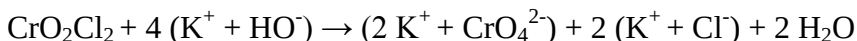
4. Azotatul mercurios, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, formează cu Cl^- un precipitat alb de clorură mercurioasă, greu solubilă. În reacție cu amoniacul precipitatul se înegrește.



5. Bicromatul de potasiu, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, formează cu Cl^- în mediu de H_2SO_4 concentrat clorura de cromil.



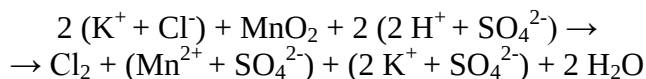
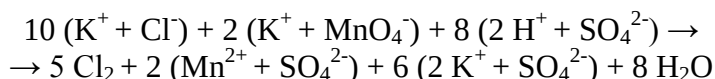
Mod de lucru: se amestecă NaCl cu pulbere de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ în raport de 1: 3; amestecul se introduce într-o eprubetă uscată și se umectează cu H_2SO_4 concentrat. La încălzire se degajă vapori brun roșcați de clorură de cromil. Dacă vaporii de clorură de cromil sunt introduși cu ajutorul unui tub în formă de U într-o altă eprubetă în care se află o soluție de hidroxid alcalin (NaOH , KOH), conținutul eprubetei se colorează în galben datorită formării cromatului alcalin solubil.



Reacția este specifică clorului, bromurile și iodurile nu dau această reacție.

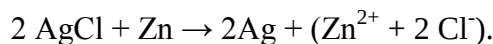
Atenție! Reacția trebuie executată în absența apei, cu grijă, pentru a nu produce aspirația hidroxidului din eprubetă prin tubul de culegere, deoarece face explozie. Pentru evitarea acestui lucru, înainte de a îndepărta becul de gaz se scoate tubul de conducere din soluția de hidroxid.

6. Permanganatul de potasiu, KMnO_4 , bioxidul de mangan, MnO_2 , bioxidul de plumb, PbO_2 , oxidează ionul Cl^- la Cl_2 , care se poate recunoaște fie după miros, culoarea galben-verzuie sau albăstrirea hârtiei de filtru îmbibate cu KI și amidon.



7. Identificarea ionului Cl^- în cloruri greu solubile cu ajutorul Zn sau Al metalic

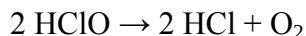
Mod de lucru: peste o cantitate mică de clorură solidă se adaugă acid sulfuric diluat și se introduce o bucată de Zn sau Al metalic și câteva picături de CuSO_4 . Pe suprafața metalului se formează o pilă galvanică activă (Zn-Cu sau Al-Cu).



Argintul metalic, pulberea neagră cenușie se filtrează, iar în filtrat se identifică ionul clorură printr-una din reacțiile sale specifice.

10.2. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI ClO^-

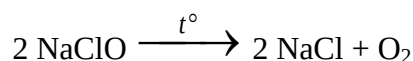
Anionul ClO^- provine de la HOCl , care există numai în soluție apoasă sau sub formă de săruri, hipocloriți. E un acid slab, cu $K_a = 3 \cdot 10^{-8}$. Se descompune în soluție apoasă cu formare de oxigen și HCl sau HCl și HClO_3 .



Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

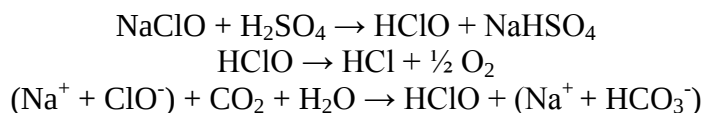
Hipocloriții se descompun prin încălzire cu degajare de O_2 .



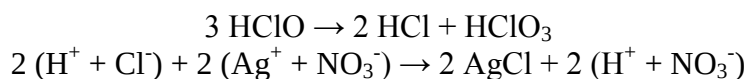
Reacții generale

Reacții în soluție

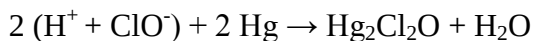
1. Acizii minerali diluați deplasează hipocloritul din sărurile sale. El poate fi deplasat din sărurile sale și de către CO_2 (deoarece HClO e acid mai slab decât H_2CO_3).



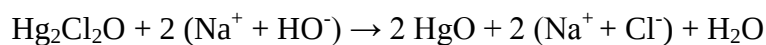
2. Azotatul de argint, AgNO_3 , precipită parțial clorura de argint, reacționând doar cu Cl^- rezultat în urma reacției de disproporționare, nu și cu ClO_3^- .



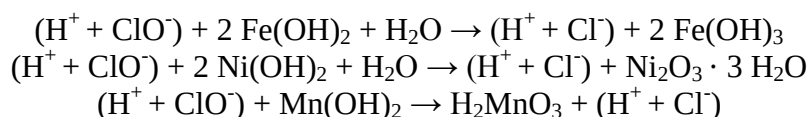
3. Mercurul formează cu acidul hipocloros oxiclorigura mercurică, de culoare brună, solubilă în acid clorhidric.



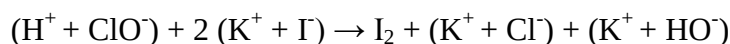
Oxiclorura mercurică se descompune în reacție cu hidroxizii alcalini, cu formare de oxid mercuric.



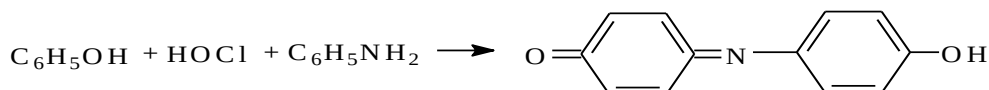
4. Hidroxizii metalelor cu mai multe stări de oxidare sunt oxidați de acidul hipocloros la treapta superioară de oxidare. Eperiența se execută astfel: sărurile metalelor respective se tratează cu hidroxid în exces, după care se adaugă apă de clor. Se observă schimbarea culorii precipitatelor inițiale.



5. Iodura de potasiu, KI, este oxidată de acidul hipocloros, în mediu alcalin, la iod elementar (acidul hipocloros se adaugă în porțiuni mici pentru a se evita oxidarea iodului elementar la acid iodic). Acesta poate fi pus în evidență cu câteva picături de amidon, când soluția se albăstrește, sau prin extracția acestuia în solvenți organici, prin colorarea fazei organice.



6. Anilina, prin oxidare cu acid hipocloros, își schimbă culoarea în violet, iar prin adăugare de fenol, apare o colorație albastră, dată de formarea indofenolului. Prin acidulare, culoarea soluției se schimbă la roșu.



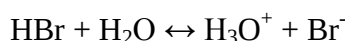
7. Indigoul prin oxidare cu hipoclorit se transformă în isatină. Se observă decolorarea soluției.



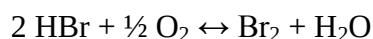
10.3. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI Br^-

Br^- ($r = 1,96 \text{ \AA}$)

Anionul Br^- provine de la HBr și este un gaz incolor, solubil în apă, mai puțin stabil ca HCl, care, în soluții apoase, ionizează complet:



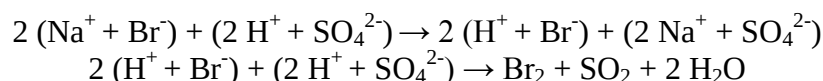
În timp, soluțiile de HBr se oxidează lent, sub acțiunea O_2 din aer:



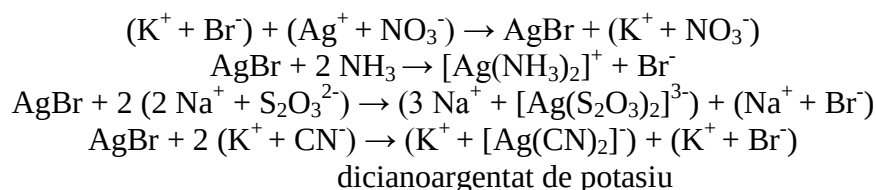
Reacții generale

Reacții în soluție

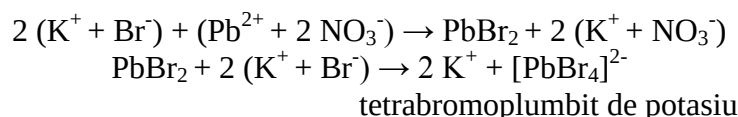
1. Acidul sulfuric concentrat, H_2SO_4 , oxidează, la cald, Br^- la brom elementar. Acidul sulfuric diluat deplasează HBr din săruri la încălzire, fără a oxida Br^- .



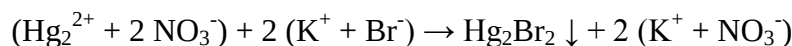
2. Azotatul de argint, AgNO_3 , formează cu ionul Br^- un precipitat gălbui, cazeos de bromură de argint, insolubil în acid azotic, dar solubil în amoniac concentrat, tiosulfați alcalini sau cianuri alcaline.



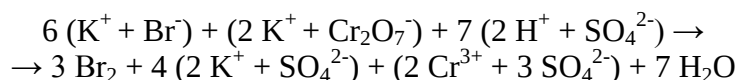
3. Azotatul de plumb, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, precipită ionul de Br^- cu formare de bromură de plumb, albă, solubilă în bromuri alcaline cu formare de complecși.



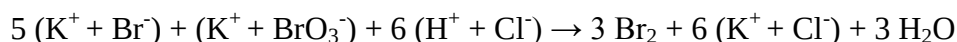
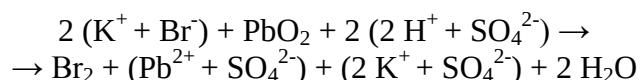
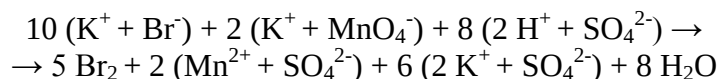
4. Azotatul mercurios, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, formează cu Br^- un precipitat galben de bromură mercurioasă greu solubilă.



5. Bicromatul de potasiu, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, în mediu acid, oxidează ionul Br^- la Br_2 , culoarea soluției trecând de la portocaliu la verde-brun.

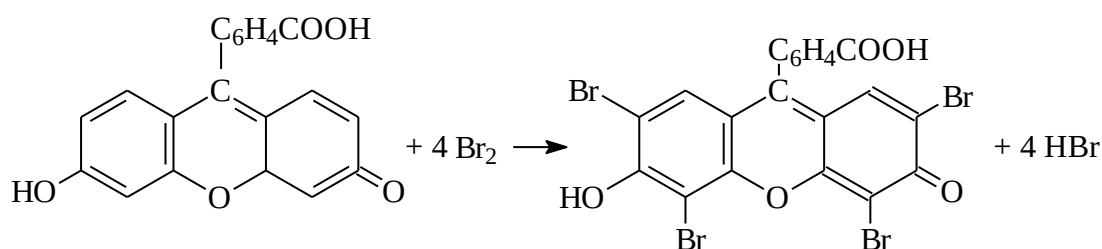


6. Permanganatul de potasiu, KMnO_4 , bioxidul de plumb, PbO_2 , bromatul de potasiu, KBrO_3 oxidează ionul Br^- la Br_2 , în prima dintre aceste reacții are loc decolorarea soluției de permanganat, iar ultimele două reacții au loc în mediu acid.



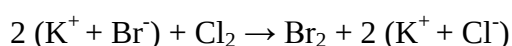
Bromul elementar din aceste reacții poate fi pus în evidență prin una din următoarele reacții:

- extragere în solvenți organici (CHCl_3 , CS_2 , CCl_4), prin colorarea acestora în brun;
- reacția cu soluție alcoolică 5 % fluoresceină, când se formează un compus roșu (tetrabromfluoresceina sau eozina);
- reacționează cu fucsina în mediu de acid clorhidric concentrat, formând un compus albastru-violet.



Ultimele două reacții se execută pe hârtie de filtru îmbibată în reactivii respectivi și sunt specifice bromului.

7. Apa de clor oxidează ionul Br^- la Br_2 , soluția colorându-se în brun.



8. Identificarea ionului Br^- în cloruri greu solubile cu ajutorul Zn metalic.

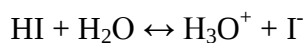
Mod de lucru: peste o cantitate mică de bromură solidă se adaugă acid sulfuric diluat și se introduce o bucătică de Zn.

După ce reacția a avut loc, se filtrează, iar în filtrat se identifică ionul bromură printr-una din reacțiile sale specifice.

10.4. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI I^-

I^- ($r = 2,16 \text{ \AA}$)

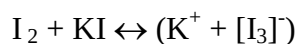
Anionul I^- provine de la HI care este un gaz incolor, cu miros înțepător. HI este un acid tare, mai puțin stabil, care disociază total în soluție, și care are acțiuni puternic reducătoare.



Reacții generale

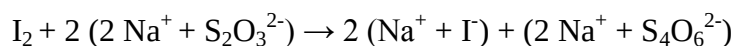
Reacții de recunoaștere a iodului elementar

1. I_2 , insolubil în apă, se poate solubiliza într-o soluție de iodură de potasiu, KI.

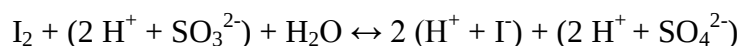


2. Iodul elementar colorează în albastru o soluție de amidon.

3. Tiosulfatul de sodiu, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, reduce I_2 la I^- observându-se decolorarea soluției.



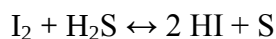
4. Acidul sulfuros și sulfii sunt oxidați de iodul elementar la acid sulfuric și sulfați.



5. Anhidrida arsenioasă este oxidată de iod la anhidridă arsenică.

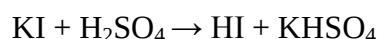


6. Hidrogenul sulfurat, H_2S , reduce I_2 la I^- , observându-se decolorarea soluției și tulburarea sa datorită formării sulfului coloidal.

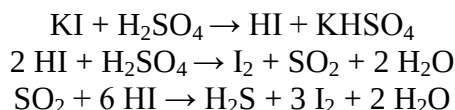


Reacțiile I^- în soluție

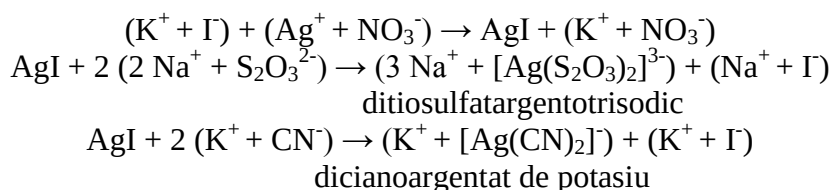
1. Acidul sulfuric diluat, H_2SO_4 , deplasează, la cald, HI din ioduri.



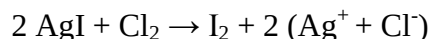
Acidul sulfuric concentrat oxidează I^- la I_2 , reducerea H_2SO_4 putând merge până la H_2S .



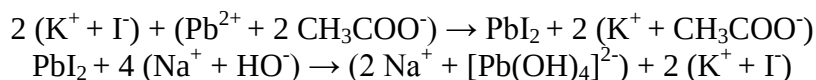
2. Azotatul de argint, AgNO_3 , formează cu ionul I^- un precipitat alb galben de iodură de argint, insolubil în acid azotic, greu solubil în amoniac, dar solubil în tiosulfat de sodiu și cianuri alcaline.



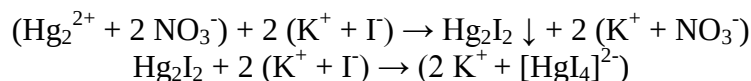
Iodura de argint pune în libertate I_2 , prin tratare cu apa de clor, soluția colorându-se în galben-brun.



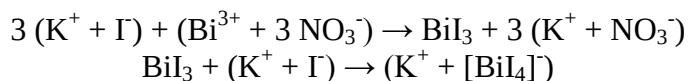
3. Acetatul de plumb, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, precipită ionul de I^- , cu formare de iodură de plumb, galbenă, solubilă în hidroxizi alcalini.



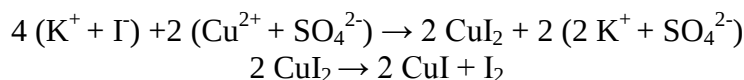
4. Azotatul mercurous, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, formează cu I^- un precipitat verde de iodură mercurioasă, greu solubilă. În exces de KI precipitatul se dizolvă, cu descompunerea mercurului metalic negru, datorită formării ionului complex $[\text{HgI}_4]^{2-}$.



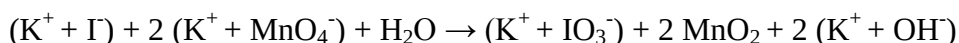
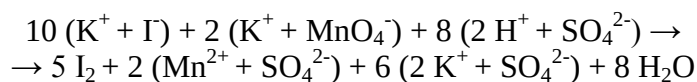
5. Azotatul de bismut, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, în exces formează cu I^- un precipitat negru de iodură de bismut, iar dacă se lucrează cu exces de I^- , se formează un complex solubil de culoare portocalie.



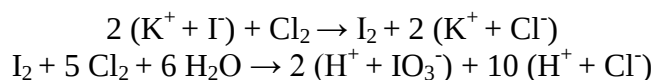
6. Sulfatul de cupru, CuSO_4 , formează cu I^- un precipitat de culoare albă de iodură cuprică, care trece apoi în iodură cuproasă și iod elementar.



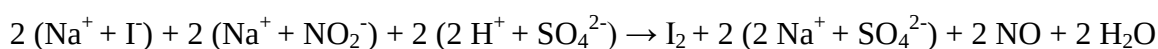
7. Permanganatul de potasiu oxidează ionul Cl^- la Cl_2 în mediu acid. Pentru că reacția este interferată de ionii Cl^- sau Br^- se poate lucra în mediu neutru sau slab bazic, când reacția este specifică I^- .



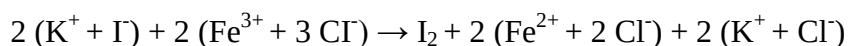
8. Apa de clor oxidează ionul I^- la I_2 , soluția colorându-se în brun. Excesul de apă de clor decolorează soluția datorită oxidării iodului la acid iodic.



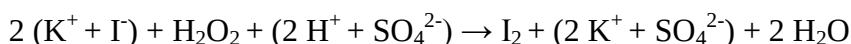
9. Azotitul de sodiu, NaNO_2 , în mediu de CH_3COOH sau H_2SO_4 diluat, oxidează la rece ionul I^- la I_2 (reacție specifică iodului).



10. Clorura ferică, FeCl_3 , în mediu acid, oxidează ionul I^- la I_2 (reacție specifică iodului).



11. Apa oxigenată, H_2O_2 , oxidează ionul I^- la I_2 în mediu slab acid.

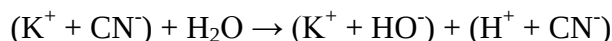


Iodul rezultat, fiind în cantități foarte mici, poate fi identificat cu o-tolidină, când soluția se colorează în albastru. Reacția este foarte sensibilă, punându-se în evidență cantități foarte mici de iod.

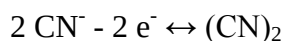
10.5. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI CN⁻

Anionul CN⁻ provine de la HCN, care este un acid incolor, cu miros de migdale amare, volatil, miscibil cu apa, extrem de toxic pentru organismul uman (de aceea manipularea acestuia se efectuează cu grijă la nișă, o concentrație de vapori mai mare de 0,0003 mg/L aer fiind letală). E un acid slab ($K_a = 7,2 \cdot 10^{-10}$), mai slab chiar decât acidul carbonic, putând fi deplasat din sărurile sale de CO₂.

Soluțiile cianurilor dau reacție bazică și miros specific de acid cianhidric deoarece hidrolizează puternic cu apa.



Ionul CN⁻ are caracter reducător, oxidându-se la dician.

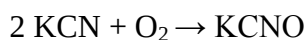


Reacții preliminare

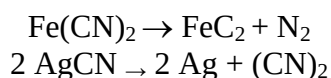
Reacții pe cale uscată

1. Încălzirea în tub închis

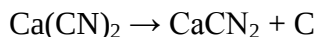
La încălzire în tub închis, cianurile alcaline formează cianați.



Cianurile metalelor bi- și trivalente se descompun diferit, din ele putându-se forma carburi metalice, metale, degajându-se dician, azot etc.



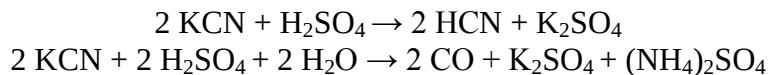
Cianurile metalelor alcalino-pământoase formează la încălzire cianamide.



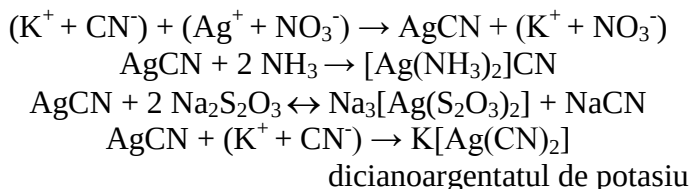
Reacții generale

Reacții în soluție

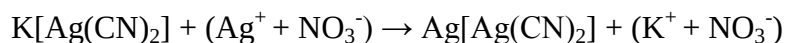
1. Acidul sulfuric diluat, H₂SO₄, deplasează HCN din cianurile solubile, degajându-se un miros de migdale amare, extrem de toxic. Acidul sulfuric concentrat descompune cianurile, cu degajare de CO, ce arde cu flacără albastră.



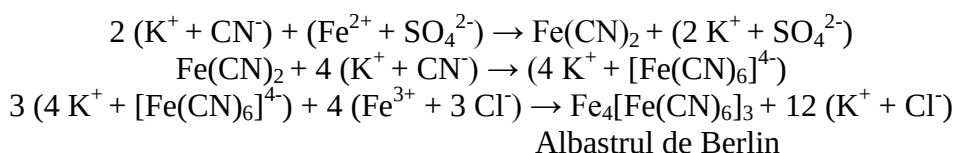
2. Azotatul de argint, AgNO₃, formează cu ionul CN⁻ un precipitat alb cazeos de cianură de argint insolubil în acid azotic, solubil în amoniac, solubil în exces de CN⁻, sau tiosulfat de sodiu cu formare de complecși.



Prin adăugarea unui exces de azotat de argint precipită dicianoargentatul de argint.

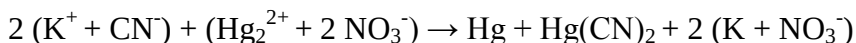


3. Ionul feros, Fe^{2+} , formează cu ionul CN^- cianura feroasă, solubilă în exces de reactiv, cu formarea ferocianurii. Aceasta formează cu ionul Fe^{3+} ferocianura ferică (Albastrul de Berlin).

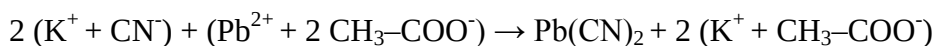


Mod de lucru: Se adaugă peste soluția de analizat câteva picături de hidroxid alcalin și câteva picături de sulfat feros. Se fierbe, se acidulează cu HCl până la reacție acidă, apoi se adaugă 3 picături de clorură ferică. Se observă apariția precipitatului de culoare albastră.

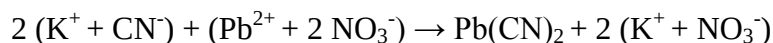
4. Azotatul mercurios, $Hg_2(NO_3)_2$, formează cu CN^- un precipitat de mercur metallic și cianură mercurică solubilă (spre deosebire de Cl^- , Br^- , I^-).



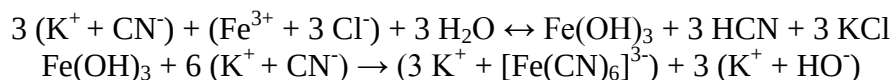
5. Acetatul de plumb, $Pb(CH_3COO)_2$, precipită ionul de CN^- , cu formare de cianură de plumb, albă.



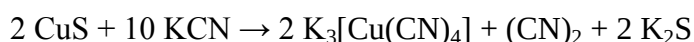
6. Azotatul de plumb, $Pb(NO_3)_2$, precipită ionul de CN^- , cu formare de cianură de plumb, albă, insolubilă în exces de ioni CN^- .



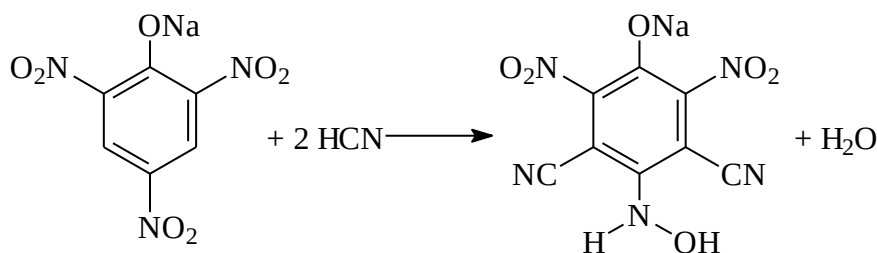
7. Clorura ferică, $FeCl_3$, formează cu ionul CN^- un precipitat brun-roșcat de $Fe(OH)_3$, solubil în exces de cianură.



8. Sulfura de cupru, CuS , se dizolvă în KCN, cu formarea cuprocianurii de potasiu.



9. Acidul picric formează, la fierbere, în mediu alcalin, cu cianurile, izopurpuratul roșu închis.



10.6. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI SCN⁻

Anionul SCN⁻ (sulfocianic, tiocianic sau rodanic) provine de la HSCN (acid sulfocianic), care este un acid uleios, cu miros înțepător, instabil în stare liberă, mai stabil în soluție. La încălzire, se descompune în acid cianhidric și produși de condensare.

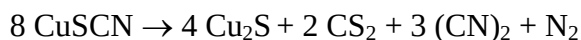
Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

1. Încălzirea în tub închis

La încălzire, sulfocianurile alcaline se topesc, colorându-se în galben-brun, apoi verde, și albastru. Prin răcire, culorile dispar.

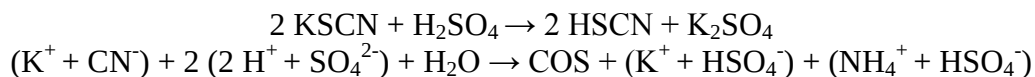
Sulfocianurile se transformă prin calcinare în sulfurile corespunzătoare, cu excepția sulfocianurii mercurice, care arde și se umflă, cu formarea unui reziduu voluminos, denumit șarpele lui Faraon.



Reacții generale

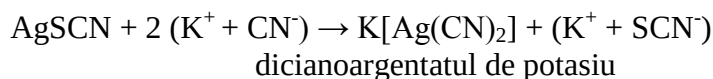
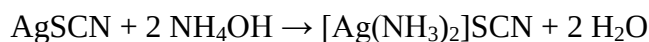
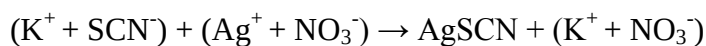
Reacții în soluție

1. Acidul sulfuric diluat, H₂SO₄, deplasează HSCN din sărurile sale. Acidul sulfuric 50 % descompune sulfocianurile, cu formare de oxisulfură de carbon, care arde cu flacără albastră.

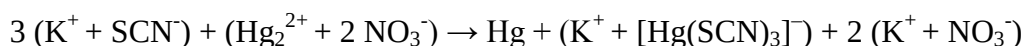
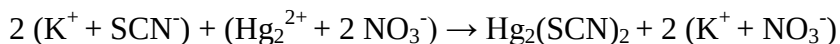


Acidul sulfuric concentrat, H₂SO₄, reacționează energic cu sulfocianurile, cu formare de CO₂, SO₂, H₂S, HCOOH.

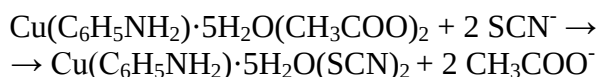
2. Azotatul de argint, AgNO₃, formează cu ionul SCN⁻ un precipitat cazeos de sulfocianură de argint, insolubil în acizi minerali, solubil în amoniac, solubil în KCN, sau exces de SCN⁻.



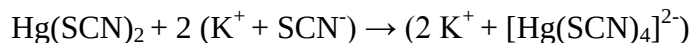
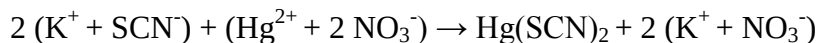
3. Azotatul mercurios, $Hg_2(NO_3)_2$, formează cu SCN^- , în soluții diluate, un precipitat de tiocianat mercurios, alb, care, în exces de SCN^- , formează complexul $[Hg(SCN)_3]^-$ și Hg metalic.



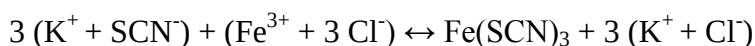
4. Acetatul de cupru, $Cu(CH_3COO)_2$, precipită ionul de SCN^- , în prezența anilinei, un precipitat brun.



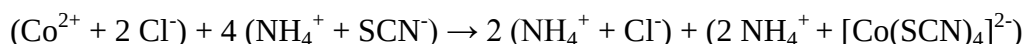
5. Azotatul de mercur(II), $Hg(NO_3)_2$, precipită ionul de SCN^- , în soluții diluate, cu formare de sulfocianură de mercur, albă, solubilă în exces de ioni SCN^- .



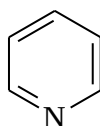
6. Clorura ferică, $FeCl_3$, formează cu ionul SCN^- , în mediu slab acid, un precipitat roșu-sânger de $Fe(SCN)_3$, solubil în eter.



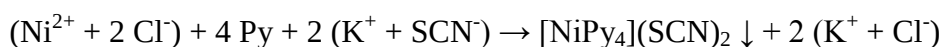
7. Clorura sau azotatul de cobalt, $CoCl_2$ sau $Co(NO_3)_2$, în prezența acetatului de amoniu, formează cu ionul SCN^- , combinații complexe de culoare roz.



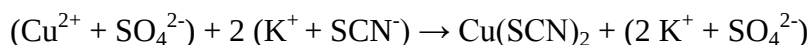
8. Clorura de nichel, $NiCl_2$, formează cu ionul SCN^- , în prezența piridinei, un precipitat albastru (Reacția G. Spacu).



piridina



9. Sulfatul de cupru, $CuSO_4$, formează cu ionul SCN^- o soluție de culoare verde, care, la un exces de SCN^- , formează un precipitat negru de sulfocianură de cupru.



10.7. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Anionul hexacianoferat(II), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, provine de la acidul hexacianoferic(II), $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, care este un acid tare, solid, alb, solubil în apă, alcool. Se oxidează cu timpul în aer, cu formare de ferocianură ferică (albastră).

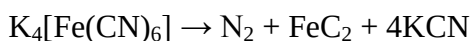
Anionul hexacianoferat, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, este stabil, galben, cu caracter reducător. Sărurile sale se numesc hexacianoferăți(II) sau ferocianuri.

Reacții preliminare

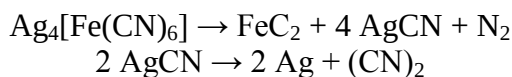
Reacții pe cale uscată

1. Încălzirea în tub închis

Hexacianoferății(II) se descompun prin calcinare în carbură de fier, cianură și azot.



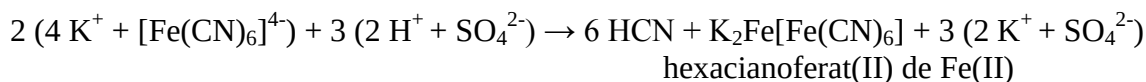
Hexacianoferatul de Ag se descompune prin calcinare în Ag și dician.



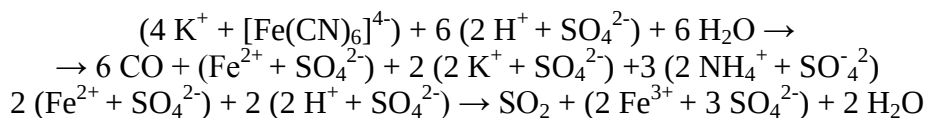
Reacții generale

Reacții în soluție

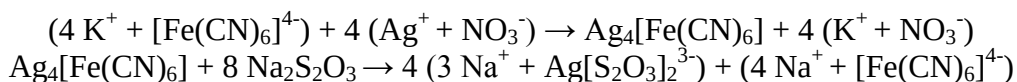
1. Acidul sulfuric diluat, H_2SO_4 , descompune la cald hexacianoferății(II) cu degajare de HCN, ușor de recunoscut după mirosul specific de migdale amare.



Acidul sulfuric concentrat, H_2SO_4 , descompune la cald hexacianoferății(II), cu degajare de CO și SO_2 .



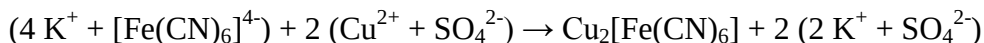
2. Azotatul de argint, AgNO_3 , formează cu ionul $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ un precipitat alb-portocaliu de hexacianoferat(II) de argint insolubil în acid azotic și NH_3 , solubil în tiosulfați și cianuri.



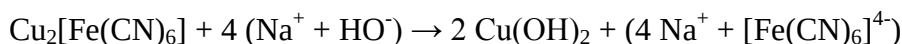
Hexacianoferatul(II) de argint, în reacție cu acidul azotic, HNO_3 , trece în hexacianoferat(III) de argint de culoare portocalie.



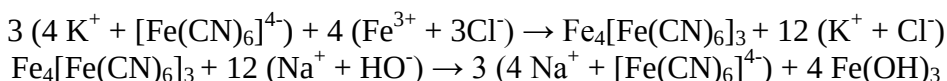
3. Sulfatul de cupru, CuSO_4 , formează cu ionul $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ un precipitat de hexacianoferat(II) de cupru(II), de culoare roșie-brună, solubil în NH_4OH , cu formarea unui complex de culoare albastră, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.



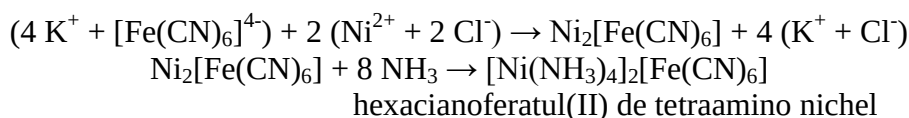
$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ se descompune cu bazele tari:



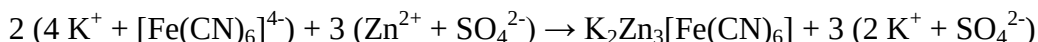
4. Clorura ferică, FeCl_3 , formează cu ionul $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ albastrul de Berlin, hexacianoferat(II) de fier(III), insolubil în HCl , care, la tratare cu NaOH , se descompune cu formare de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, de culoare roșu-brun.



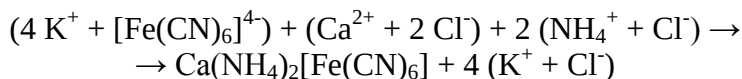
5. Clorura de nichel, NiCl_2 , formează cu ionul $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ hexacianoferat(II) de nichel verde, solubil în amoniac cu formarea unui complex roșu.



6. Sulfatul de zinc, ZnSO_4 , formează cu ionul $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ un precipitat alb, greu solubil de hexacianoferat(II) de zinc(II) și potasiu.



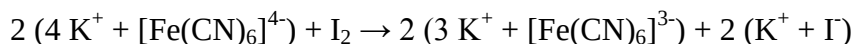
7. Clorura de calciu, CaCl_2 , formează cu ionul $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ un precipitat alb, greu solubil de hexacianoferat(II) de calciu și amoniu.



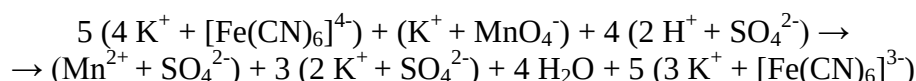
8. Azotatul de cobalt, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, formează cu ionul $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ un precipitat verde-albăstrui de hexacianoferat(II) de cobalt(II).



9. Soluția de iod, amidonată, este decolorată de ionul $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Are loc reducerea I_2 la I^- și oxidarea hexacianoferatului(II) la hexacianoferat(III).



10. Permanganatul de potasiu, KMnO_4 , oxidează hexacianoferat(II) la hexacianoferat(III). Se observă decolorarea soluției.



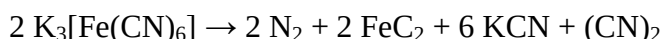
10.8. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI $[Fe(CN)_6]^{3-}$

Anionul hexacianoferat(III), $[Fe(CN)_6]^{3-}$, provine de la acidul hexacianoferic(III), $H_3Fe(CN)_6$, care este un acid solid, galben-verzui, ușor solubil în apă. Sărurile sale se numesc hexacianoferați(III) sau fericianuri.

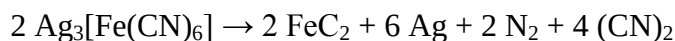
Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

Hexacianoferații(III) se descompun prin calcinare în carbură de fier, cianură și dician.



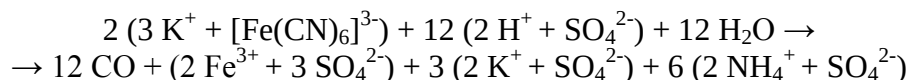
Hexacianoferatul de Ag se descompune prin calcinare în Ag și carbură de fier (în general hexacianoferații(III) ai metalelor nobile).



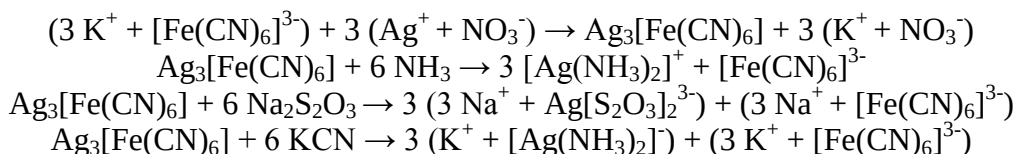
Reacții generale

Reacții în soluție

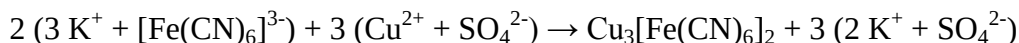
1. Acidul sulfuric concentrat descompune la cald hexacianoferații(III), cu degajare de CO.



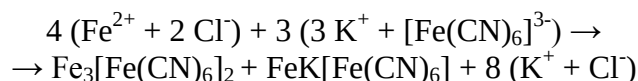
2. Azotatul de argint, $AgNO_3$, formează cu ionul $[Fe(CN)_6]^{3-}$ un precipitat portocaliu de hexacianoferat(III) de argint, insolubil în acid azotic diluat și solubil în NH_4OH , tiosulfati și cianuri.



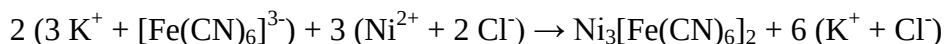
3. Sulfatul de cupru, $CuSO_4$, formează cu ionul $[Fe(CN)_6]^{3-}$ un precipitat de hexacianoferat(III) de cupru(II) de culoare verde.



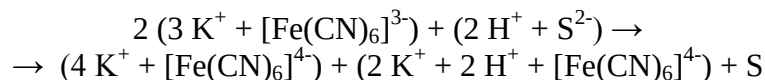
4. Clorura feroasă, $FeCl_2$, formează cu ionul $[Fe(CN)_6]^{3-}$ albastrul de Turnbull, (hexacianoferatul(III) de fier(II)). Reacția are loc în soluții neutre sau slab acide.



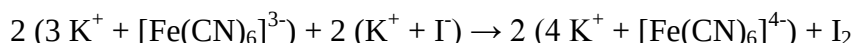
5. Clorura de nichel, NiCl_2 , formează cu ionul $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, hexacianoferatul(III) de nichel, roșu-brun.



6. Hidrogenul sulfurat, H_2S , reduce ionul $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ la $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.



7. Iodura de potasiu, KI , reduce ionul $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ la $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, punând în libertate iod. Acesta este pus în evidență cu ajutorul câtorva picături de amidon, când soluția se albăstrește.



11. GRUPA A II-A ANALITICĂ DE ANIONI

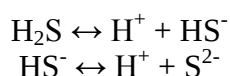
Din grupa a II-a de anioni fac parte ionii: sulfură, S^{2-} , azotit, NO_2^- , formiat, HCOO^- , acetat, CH_3COO^- , cianat, CNO^- .

Aceștia au ca însușire comună formarea cu azotatul de argint de precipitate greu solubile în apă, dar solubile în acizi minerali și formarea cu azotatul de bariu, de săruri solubile în apă.

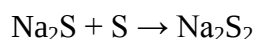
Datorită stabilității reduse sau volatilității acizilor corespunzători, precum și datorită ușurinței cu care se pot transforma în cadrul reacțiilor redox, anionii grupei a II-a analitice se verifică, de regulă, în cadrul probelor preliminare, prin reacții de deplasare cu acizii, de descompunere sau redox.

11.1. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI S^{2-}

Anionul sulfură, S^{2-} , provine de la H_2S (acid sulfhidric sau hidrogen sulfurat), care este un gaz incolor, cu miros de ouă stricate, foarte toxic, foarte slab în soluții apoase, formând două tipuri de săruri:

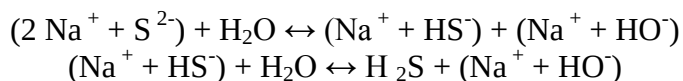


În timp, soluțiile de H_2S se oxidează sub acțiunea O_2 din aer, depunând sulf. Soluțiile apoase de sulfuri alcaline dizolvă sulful, cu formare de polisulfuri.



polisulfura de sodiu

Sulfurile alcaline și alcalino-pământoase sunt singurele solubile în apă, ele hidrolizând puternic.



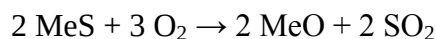
Sulfurile metalelor grele sunt insolubile și sunt colorate:

- SnS – brună;
- CdS – galbenă;
- MnS – roză;
- FeS – neagră.

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

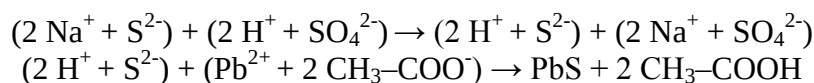
În prezența aerului, sulfurile se descompun la cald cu formare de SO₂ și oxid de metal. Oxidarea poate merge până la sulfatul corespunzător. Sulfurile metalelor nobile se descompun în metalul respectiv și sulf. În absența aerului, sulfurile fie rămân neschimbate, fie sublimază.



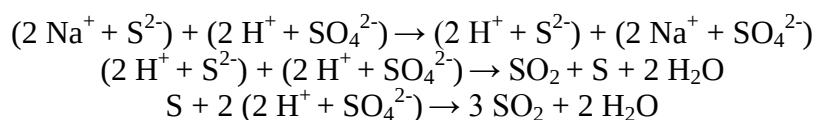
Reacții generale

Reacții în soluție

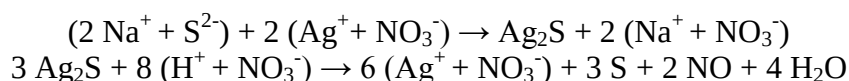
1. Acidul sulfuric, H₂SO₄, deplasează H₂S din săruri, acesta putând fi ușor de recunoscut după miros sau cu o hârtie de filtru îmbibată într-o sare de plumb care se înegrește.



Acidul sulfuric concentrat, H₂SO₄, oxidează S²⁻ la S sau la încălzire, la SO₂.



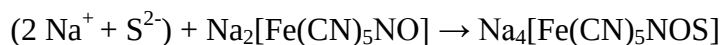
2. Azotatul de argint, AgNO₃, formează cu ionul S²⁻ un precipitat negru de sulfură de argint, solubil în acid azotic diluat, la cald.



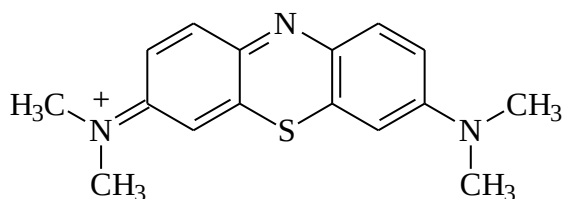
3. Acetatul de plumb, Pb(CH₃COO)₂, precipită ionul de S²⁻ la PbS (negru).



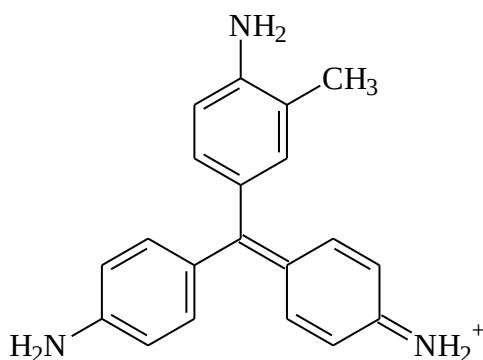
4. Nitroprusiatul de sodiu, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, formează în mediu alcalin tetranitrozopentacianofaratul de sodiu de culoare violetă.



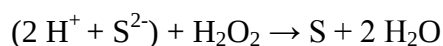
5. Dimetil-parafenilendiamina formează cu ionul S^{2-} , în mediu acid și în prezența FeCl_3 , un complex de albastru de metilen de culoare caracteristică.



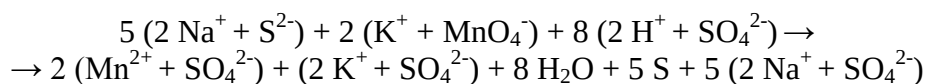
6. Fuxina roșie este decolorată în mediu slab alcalin de ionul S^{2-} .



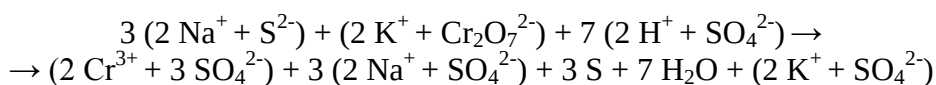
7. Apa oxigenată, H_2O_2 , oxidează ionul S^{2-} la S elementar.



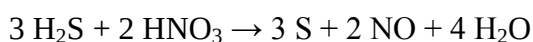
8. Permanganatul de potasiu, KMnO_4 , oxidează ionul S^{2-} la S elementar, în mediu acid.



9. Bicromatul de potasiu, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, oxidează ionul S^{2-} la S elementar, în mediu acid.



10. Acidul azotic concentrat, HNO_3 , oxidează ionul S^{2-} la S elementar, iar la încălzire oxidarea merge până la acid sulfuric.





11.2. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI NO_2^-

Anionul azotit (nitrit), NO_2^- , provine de la acidul azotos HNO_2 , instabil, care nu există în stare liberă, ci numai în soluții apoase diluate. Ionul NO_2^- este oxidant față de reducători puternici ca I^- , S^{2-} și ca reducător față de oxidanți puternici ca MnO_4^- , PbO_2 .

Reacții preliminare

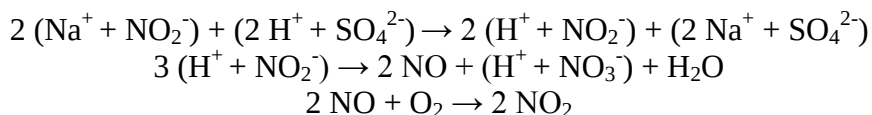
Reacții pe cale uscată

La încălzire, oxidarea azotiților duce la descompunerea lor în oxizi de azot și oxid de metal, iar la arderea lor pe cărbune pun în libertate oxigen (ardere vie).

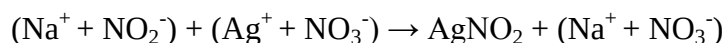
Reacții generale

Reacții în soluție

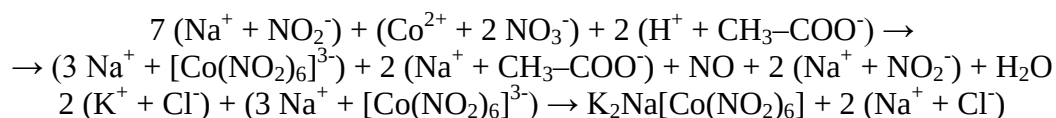
1. Acidul sulfuric diluat, H_2SO_4 , degajă în reacție cu anionul nitrit, gazele NO și NO_2 . Acidul sulfuric concentrat dă aceiași produși, dar reacția se desfășoară mai energic.



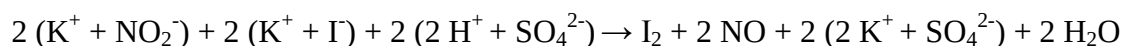
2. Azotatul de argint, AgNO_3 , formează cu ionul NO_2^- un precipitat alb de azotit de argint, solubil în acid azotic diluat și H_2O la cald.



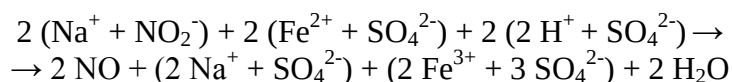
3. Azotatul de cobalt, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, formează cu ionul NO_2^- , în exces în mediu de CH_3COOH . hexanitrocobaltiatul de sodiu, care mai departe, în reacție cu ionul K^+ , dă un precipitat galben cristalin.

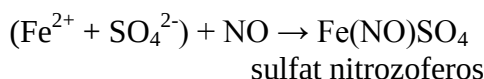


4. Iodura de potasiu, KI , este oxidată în mediu acid la I_2 , care poate fi pus în evidență cu ajutorul câtorva picături de amidon (soluția se albăstrește).



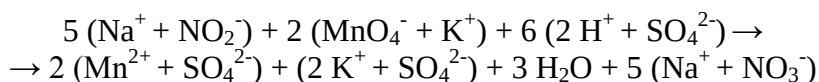
5. Sulfatul feros concentrat, FeSO_4 , în mediu de H_2SO_4 , formează cu ionul NO_2^- sulfatul nitroferos de culoare violet-brun.



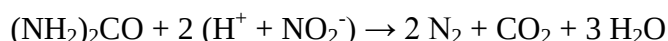


Mod de lucru: Într-o eprubetă în care s-au adăugat câțiva mililitri de sulfat feros acidulat cu H_2SO_4 , se prelinge pe margine soluția de analizat, cu grijă, pentru ca cele două soluții să nu se amestece. La limita de separare se observă o peliculă brună.

6. Permanganatul de potasiu oxidează ionul NO_2^- la NO_3^- în mediu acid.

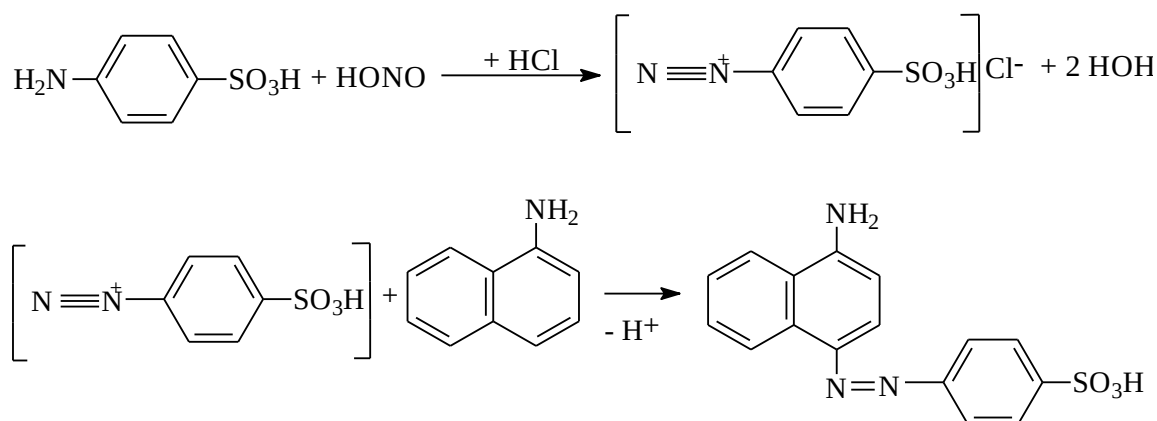


7. Ureea este descompusă de NO_2^- în mediu acid, la fierbere.

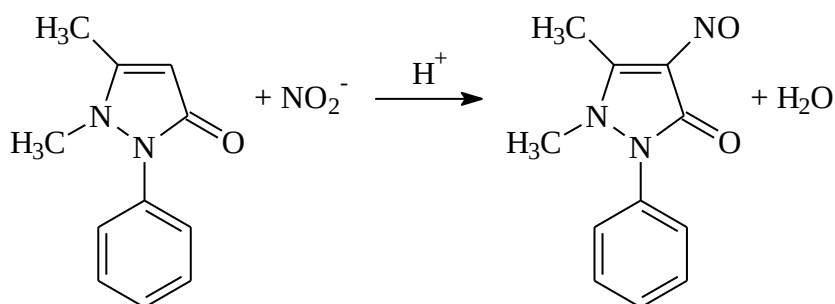


8. Reactivul Peter Griess (acid sulfanilic și α -naftilamina 1:1) formează cu ionul NO_2^- , în mediu de acid acetic, un colorant roșu.

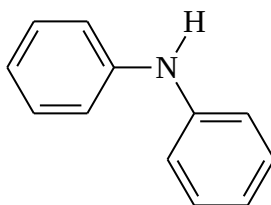
Prepararea reactivului: 1,6 g acid sulfanilic se dizolvă în 200 mL acid acetic 30 %. 1g α -naftilamina se dizolvă în 50 g apă distilată, se filtrează, iar soluția obținută după filtrare se completează cu 200 mL CH_3COOH .



9. Fenazona (antipirina) formează cu ionul NO_2^- , în mediu de acid sulfuric diluat, nitrozoantipirina (verde).



10. Difenilamina formează cu ionul NO_2^- , în mediu de acid sulfuric, un compus albastru.



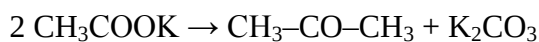
11.3. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI CH_3COO^-

Anionul acetat, CH_3COO^- , provine de la acidul acetic, CH_3COOH , solubil în apă.

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

1. La încălzire, acetatii se descompun în acetonă și carbonat.



2. Acetatii se decarboxilează prin încălzire, în prezența hidroxizilor alcalini.

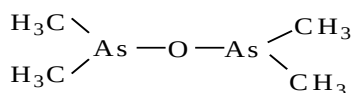
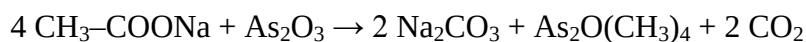


3. Acetatii alcalino-pământoși și pământoși dau prin calcinare oxizii metalului.



4. Acetatii metalelor nobile dau prin calcinare reziduu metalic.

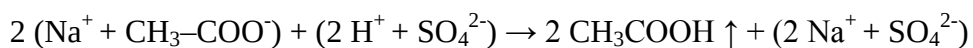
5. Acetatii alcalini încălziți cu As_2O_3 într-un tub închis, formează oxidul de cacodil, cu miros neplăcut, caracteristic, toxic.



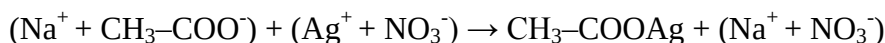
Reacții generale

Reacții în soluție

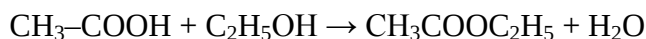
1. Acidul sulfuric diluat, H_2SO_4 , deplasează CH_3COOH din sărurile sale, rezultând un miros caracteristic de oțet.



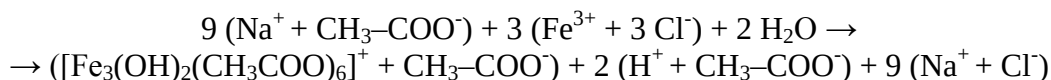
2. Azotatul de argint, AgNO_3 , formează cu ionul CH_3COO^- un precipitat alb, cristalin, solubil la diluare și la încălzire.



3. Alcoolul etilic, în prezența acidului sulfuric concentrat, formează acetatul de etil cu miros caracteristic de fructe verzi.



4. Clorura ferică, FeCl_3 , formează cu ionul CH_3COO^- un complex solubil, roșu-brun.



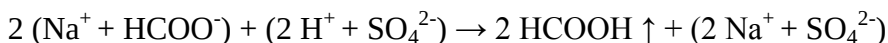
11.4. REACȚII ANALITICE ALE HCOO^-

Anionul formiat, HCOO^- , provine de la acidul formic, HCOOH . Sărurile sale se numesc formiați și sunt solubile în apă.

Reacții generale

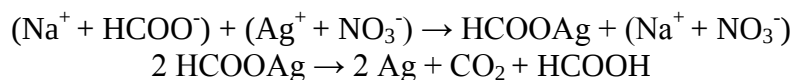
Reacții în soluție

1. Acidul sulfuric diluat, H_2SO_4 , deplasează HCOOH din sărurile sale rezultând un gaz incolor, cu miros caracteristic, înțepător.

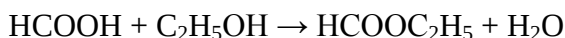


Acidul sulfuric concentrat decarboxilează și deshidratează acidul formic.

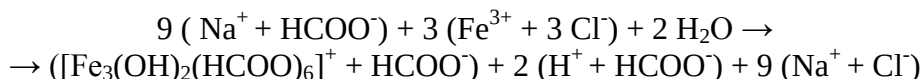
2. Azotatul de argint, AgNO_3 , formează cu ionul HCOO^- un precipitat alb, cristalin care la încălzire se autooxidează, cu formare de Ag metalic și CO_2 .



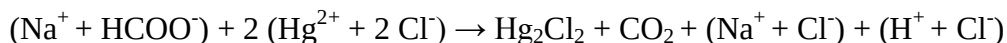
3. Alcoolul etilic, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, în prezența acidului sulfuric concentrat, formează formiatul de etil cu miros caracteristic.



4. Clorura ferică, FeCl_3 , formează cu ionul HCOO^- un complex solubil, roșu care, la cald, suferă un proces redox.



5. Clorura mercurică, HgCl_2 , este redusă de ionul HCOO^- la clorură mercurioasă albă.



11.5. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI CNO^-

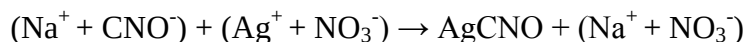
Sărurile anionului cianat se numesc cianați, iar cele alcaline sunt solubile în apă.

Reacții generale

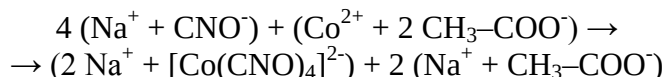
Reacții în soluție

1. Acidul sulfuric diluat, H_2SO_4 , deplasează acidul cianic din sărurile sale, care se descompune în CO_2 și NH_3 , trecând mai departe în sulfat de amoniu.

2. Azotatul de argint, AgNO_3 , formează cu ionul CNO^- un precipitat alb, cristalin de cianat de argint, solubil în amoniac și acid azotic.



3. Acetatul de cobalt, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, formează cu ionul CNO^- un complex albastru-azur.



12. GRUPA A III-A ANALITICĂ DE ANIONI

Din grupa a III-a de anioni fac parte ionii: sulfat, SO_4^{2-} , carbonat, CO_3^{2-} , metaborat, BO_2^- , fosfit, PO_3^{3-} , fosfit acid, HPO_3^{2-} , metafosforic, PO_3^- , pirofosforic, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, iodat, IO_3^- , oxalic, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, citrat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$.

Aceștia au ca însușire comună formarea cu ionul de argint(I) și ionul bariu(II), de precipitate albe, solubile în acid azotic.

12.1. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI SO_3^{2-}

Anionul sulfat, SO_4^{2-} , provine de la acidul sulfuric care nu există în stare liberă ci numai în soluții apoase și în săruri numite sulfuri. Acestea sunt reducători față de oxidanți puternici (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 etc.).

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

În absența aerului sulfitii se transformă în sulfat și sulfură.



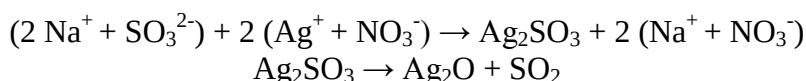
Reacții generale

Reacții în soluție

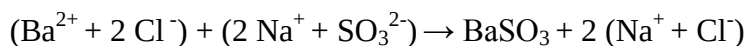
1. Acidul sulfuric diluat, H_2SO_4 , deplasează acidul sulfuros, care se descompune la SO_2 (acesta se recunoaște cu ușurință prin decolorarea soluției de iod).

Acidul sulfuric concentrat reacționează în același mod, dar reacția are loc mai energic.

2. Azotatul de argint, AgNO_3 , formează cu ionul sulfit un precipitat alb, cristalin de sulfit de argint, solubil în acid azotic și hidroxid de amoniu.



3. Clorura de bariu, BaCl_2 , formează cu ionul sulfit precipitatul alb de sulfit de bariu.



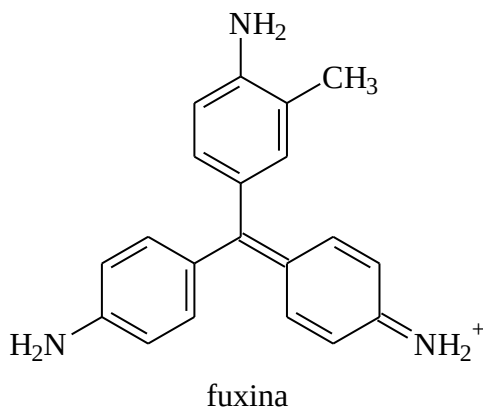
4. Nitroprusiatul de sodiu, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, formează, în prezența sulfatului de zinc, un complex roșu-intens, $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOSO}_3]$.

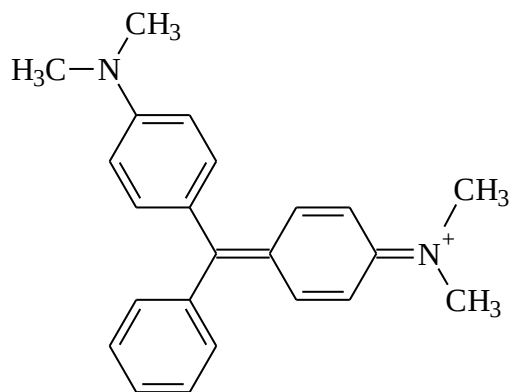
5. Acetatul de plumb, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, formează cu ionul SO_3^{2-} un precipitat alb, greu solubil în apă, solubil în acid azotic diluat.



6. Cationii polivalenți formează cu anionul sulfit precipitate albe, solubile în acizi minerali diluați (exemplu: SrSO_3 , PbSO_3 , CaSO_3).

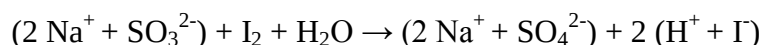
7. Fuxina roșie și verdele de malachit sunt decolorate în amestec de ionul sulfit.



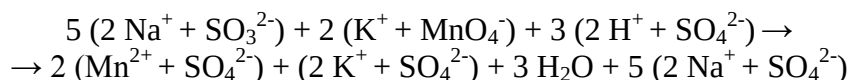


verde malachit

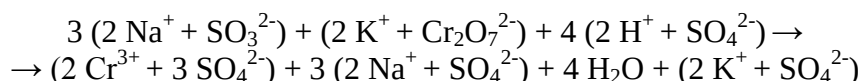
8. Iodul oxidează ionul SO_3^{2-} la SO_4^{2-} . Se observă decolorarea soluției datorită reducerii I_2 la I^- .



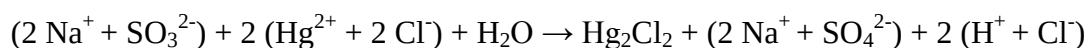
9. Permanganatul de potasiu, în mediu de acid sulfuric, oxidează ionul SO_3^{2-} la SO_4^{2-} . Se observă decolorarea soluției, datorită reducerii MnO_4^- la Mn^{2+} .



9. Bicromatul de potasiu, în mediu de acid sulfuric, oxidează ionul SO_3^{2-} la SO_4^{2-} . Se observă schimbarea culorii soluției de la portocaliu la verde, datorită reducerii CrO_7^{2-} la Cr^{3+} .



10. Clorura mercurică, HgCl_2 , este redusă de ionul SO_3^{2-} la clorură mercurioasă albă sau chiar mercur metalic negru.



12.2. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI CO_3^{2-}

Anionul carbonat, CO_3^{2-} , provine de la acidul carbonic, care nu există în stare liberă, el descompunându-se în CO_2 și apă. Sărurile sale se numesc carbonați acizi sau bicarbonați, MeHCO_3 , și carbonați, Me_2CO_3 . Bicarbonații sunt de obicei solubili în apă, carbonații metalelor alcaline sunt solubili în apă, iar ceilalți sunt greu solubili în apă.

Reacții preliminare

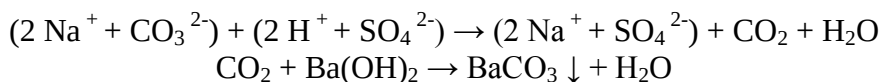
Reacții pe cale uscată

La încălzire, carbonații se descompun în oxid metalic și CO₂ (cei alcalini se topesc).

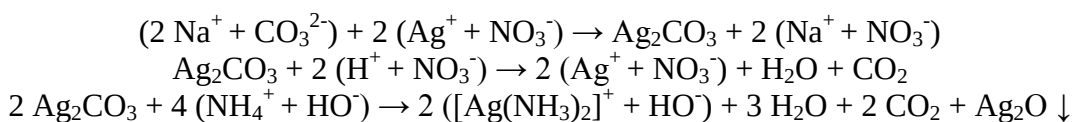
Reacții generale

Reacții în soluție

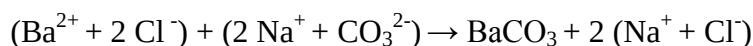
1. Acidul sulfuric diluat, H₂SO₄, deplasează acidul carbonic, care se descompune cu efervescență la CO₂ și apă. Acesta se recunoaște cu ușurință prin barbotare în soluție de Ba(OH)₂ când soluția se tulbură datorită formării BaCO₃.



2. Azotatul de argint, AgNO₃, formează cu ionul CO₃²⁻ un precipitat alb de carbonat de argint, solubil în acid azotic și hidroxid de amoniu.



3. Clorura de bariu, BaCl₂, formează cu ionul CO₃²⁻ precipitatul alb, amorf de carbonat de bariu, solubil în acizi minerali diluați și acid acetic.



4. Acetatul de plumb, Pb(CH₃COO)₂, formează cu ionul CO₃²⁻ un precipitat alb, bazic de carbonat de Pb.



5. Cationii polivalenți formează carbonați, sau oxizi hidratați și hidroxizi.

12.3. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI BO₂⁻

Anionul metaborat, BO₂⁻, provine de la acidul metaboric, HBO₂, care se obține din acidul boric, H₃BO₃, încălzit la 100°C. Dacă încălzirea se continuă la peste 100°C, acesta se transformă în acid tetraboric, H₂B₄O₇. Sărurile acidului boric nu se cunosc, se cunosc doar metaborații și tetraborații, care sunt solubili în apă.

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

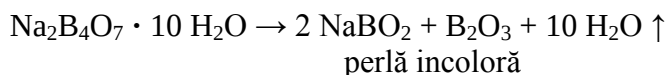
1. Reacția în flacără

Borații umectați cu H₂SO₄ concentrat colorează flacăra becului de gaz în verde pal.

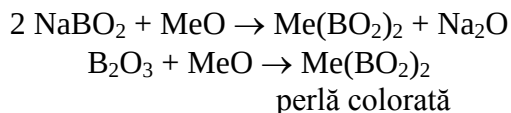
2. Reacția de formare a perlelor

Borații alcalini formează prin calcinare perle (masă sticloasă incoloră). Cu sărurile metalelor formează metaborați colorați distinct.

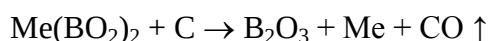
Au loc reacțiile:



- perla se umezește, se atinge de substanța de analizat, iar apoi se încălzește din nou. Au loc următoarele reacții:



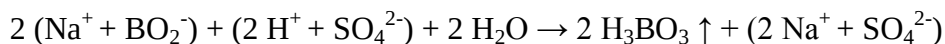
- dacă flacăra este reducătoare, cărbunele din flacăra poate produce reducerea cationului la metal, colorația perlei fiind dată de acesta:



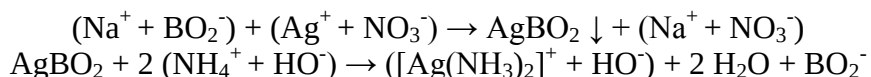
Reacții generale

Reacții în soluție

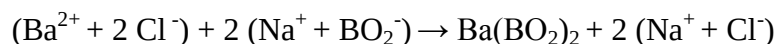
1. Acidul sulfuric diluat, H_2SO_4 , deplasează acidul boric, care colorează flacăra becului de gaz în verde pal.



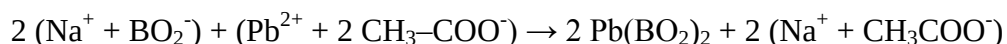
2. Azotatul de argint, AgNO_3 , formează cu ionul BO_2^- un precipitat alb de metaborat de argint, solubil în acid azotic și amoniac



3. Clorura de bariu, BaCl_2 , formează cu ionul BO_2^- precipitatul alb de metaborat de bariu.



4. Acetatul de plumb, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, formează cu ionul BO_2^- metaboratul de plumb, solubil în acid azotic.

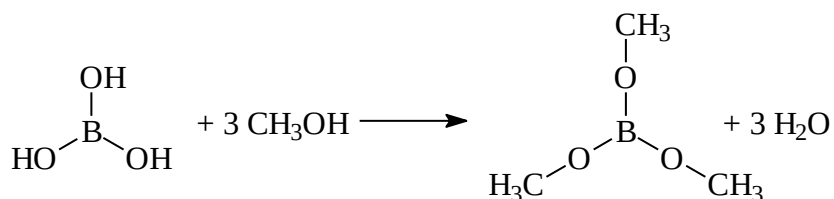
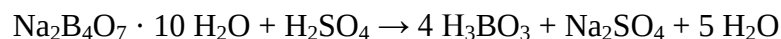


5. Cationii polivalenți formează cu ionul BO_2^- precipitate albe, solubile în acizi minerali diluați.

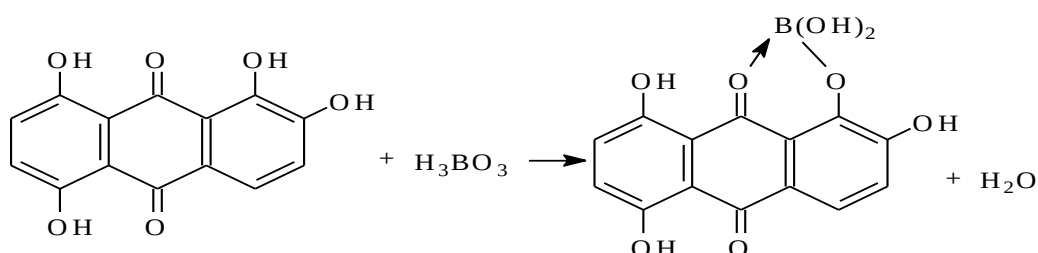
6. Alcoolul metilic / alcoolul etilic și acidul sulfuric concentrat formează cu ionul BO_2^- , la cald, boratul de metil / etil.

Mod de lucru: Într-o capsulă se pune o mică cantitate de acid boric sau borat solid, peste care se adaugă câteva picături de acid sulfuric concentrat. Se amestecă cu o baghetă

și se adaugă câțiva mililitri de alcool. Se aprinde și se observă apariția unei flăcări verzi, datorită formării esterului boric volatil.



7. Chinalizarina formează la cald cu ionul BO_2^- un complex intern de culoare albastră.



8. Hârtia de cucurma pe care se pune o picătură soluție de borat, acidulat în prealabil cu acid clorhidric, se colorează, la uscare, în roșu-brun. Dacă se adaugă hidroxid de amoniu, hârtia se colorează în albastru-cenușiu.

12.4. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI HPO_3^{2-}

Anionul fosfit acid, HPO_3^{2-} , provine de la acidul fosforos, H_3PO_3 . Sărurile acidului fosforos sunt de forma MeH_2PO_3 și Me_2HPO_3 . Fosfații alcalini și fosfatul de calciu sunt solubili în apă.

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

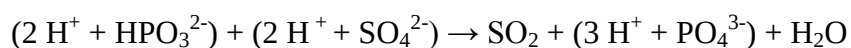
1. Reacția în tub închis

Prin calcinare în tub închis, fosfiții se descompun cu degajare de H_3P .

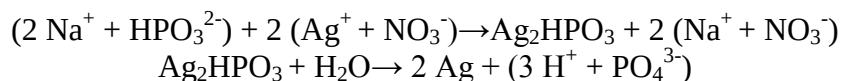
Reacții generale

Reacții în soluție

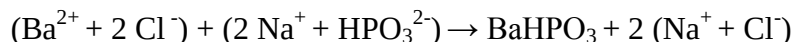
1. Acidul sulfuric concentrat, H_2SO_4 , este redus, la fierbere, la dioxid de sulf, care albăstrește hârtia de iod amidonată.



2. Azotatul de argint, AgNO_3 , formează cu ionul fosfit un precipitat alb de fosfit de argint. Sub acțiunea acidului fosforos, acesta suferă o reacție de autooxidare, cu separarea argintului metalic negru.



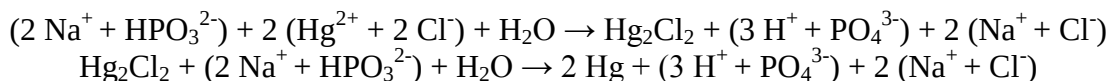
3. Clorura de bariu, BaCl_2 , formează cu ionul HPO_3^{2-} precipitatul alb de fosfit de bariu, solubil în acid azotic.



4. Acetatul de plumb, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, formează cu ionul HPO_3^{2-} fosfitul de plumb, solubil în acid azotic.



6. Clorura mercurică, HgCl_2 , este redusă, la cald, de ionul HPO_3^{2-} la clorură mercurioasă albă sau chiar mercur metalic negru.



12.5. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI PO_3^-

Anionul metafosfat, PO_3^- , provine de la acidul metafosforic, HPO_3 . Sărurile acidului metafosforic se numesc metafosfați. Metafosfații alcalini sunt solubili în apă.

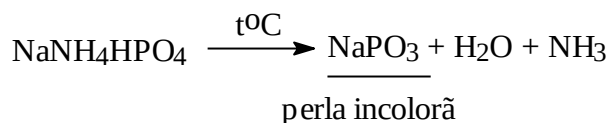
Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

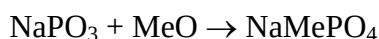
1. Formarea perlelor

Metafosfații alcalini la topire formează o masă sticloasă, transparentă, care cu unii oxizi formează ortofosfați diferit colorați.

Au loc reacțiile:



- perla se umezește, se atinge de substanța de analizat, iar apoi se încălzește din nou. Au loc următoarele reacții:



perlă colorată

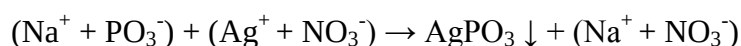
- dacă flacăra este reducătoare, cărbunele din flacăra poate produce reducerea cationului la metal, colorația perlei fiind dată de acesta:



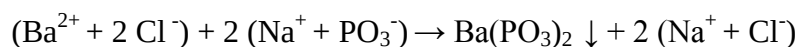
Reacții generale

Reacții în soluție

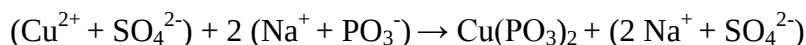
1. Azotatul de argint, AgNO_3 , formează cu ionul PO_3^- un precipitat alb de metafosfat de argint, solubil în acizi minerali și amoniac.



2. Clorura de bariu, BaCl_2 , formează cu ionul PO_3^- precipitatul alb de metafosfat de bariu, solubil în acid azotic concentrat și exces de metafosfat.



3. Sulfatul de cupru, CuSO_4 , formează cu ionul PO_3^- precipitatul alb-verzui de metafosfat de cupru, solubil în exces de reactiv și acid acetic.



4. Albușul de ou, adus în soluție și acidulat cu acid acetic, se coagulează în prezența metafosfaților. Această reacție îi deosebește de ortofosfați și pirofosfați.

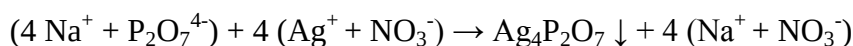
12.6. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

Anionul pirofosfat, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, provine de la acidul pirofosforic, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Sărurile acidului pirofosforic se numesc pirofosfați. Pirofosfații alcalini sunt solubili în apă.

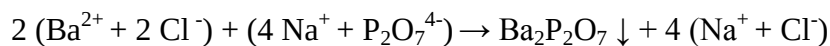
Reacții generale

Reacții în soluție

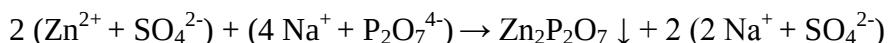
1. Azotatul de argint, AgNO_3 , formează cu ionul $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ un precipitat alb de pirofosfat de argint, solubil în acid acetic și amoniac.



2. Clorura de bariu, BaCl_2 , formează cu ionul $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ precipitatul alb de pirofosfat de bariu, solubil în acizi minerali.



3. Sulfatul de zinc, ZnSO_4 , formează cu ionul $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ precipitatul alb de pirofosfat de zinc, solubil în exces de reactiv și acid acetic.



4. Molibdatul de amoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, produce la fierbere, în prezența acidului azotic concentrat, fosfomolibdatul de amoniu, un precipitat galben.

12.7. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI IO_3^-

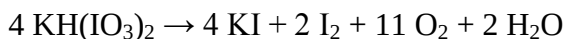
Anionul iodat, IO_3^- , provine de la acidul iodic, HIO_3 . Sărurile acidului iodic se numesc iodați. Iodații alcalini și de magneziu sunt solubili în apă.

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

1. Încălzirea în tub închis

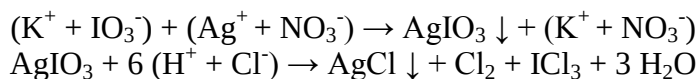
Iodații, încălziți în tub închis, se descompun fără a pune în libertate I_2 . Iodații alcalini se descompun formând iodură și oxigen.



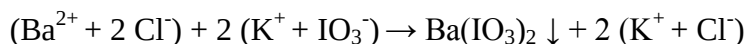
Reacții generale

Reacții în soluție

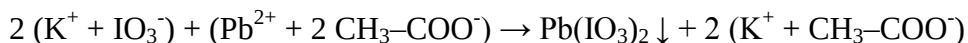
1. Azotatul de argint, AgNO_3 , formează cu ionul IO_3^- un precipitat alb-cazeos de iodat de argint, solubil în amoniac, greu solubil în acid azotic diluat. Dacă este încălzit cu HCl , iodatul de argint se transformă în clorură de argint, reacție care are loc degajare de Cl_2 și formare de ICl_3 .



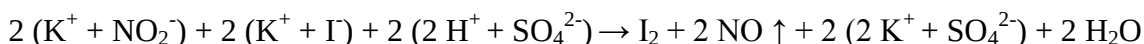
2. Clorura de bariu, BaCl_2 , formează cu ionul IO_3^- precipitatul alb de iodat de bariu, solubil în acizi minerali diluați, cu excepția H_2SO_4 .



3. Acetatul de plumb, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, formează cu ionul IO_3^- iodatul de plumb, precipitat alb, puțin solubil în acid azotic diluat.



4. Iodura de potasiu, KI , reduce iodații în mediu acid la I_2 .



12.8. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

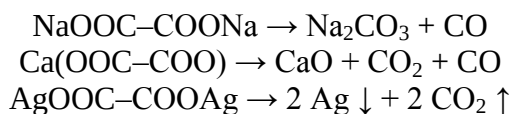
Anionul oxalic, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, provine de la acidul oxalic, $\text{HOOC}-\text{COOH}$. Sărurile acidului oxalic se numesc oxalați. Oxalații alcalini sunt solubili în apă, ionul oxalic având tendința de a forma complecși în general greu solubili în apă.

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

1. Încălzirea în tub închis

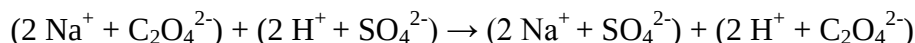
Oxalații alcalini, calcinați, se descompun în carbonați alcalini și CO, cei alcalino-pământoși trec în oxizii metalelor respective, CO, CO_2 , iar oxalații metalelor nobile, eliberează metalul respectiv.



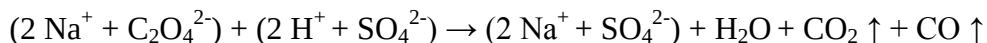
Reacții generale

Reacții în soluție

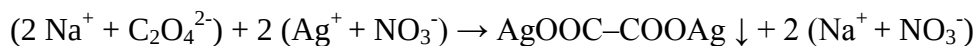
1. Acidul sulfuric diluat, H_2SO_4 , deplasează acidul oxalic din sărurile sale.



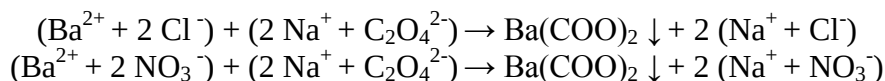
Acidul sulfuric concentrat reacționează în același mod, descompunând acidul prin deshidratare.



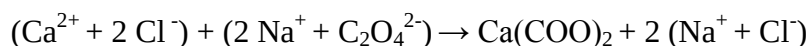
2. Azotatul de argint, AgNO_3 , formează cu ionul $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ un precipitat alb de oxalat de argint, solubil amoniac și acid azotic diluat.



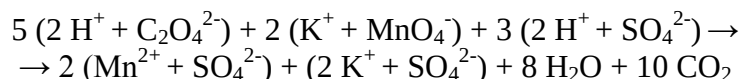
2. Clorura de bariu, BaCl_2 , sau azotatul de bariu, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, formează cu ionul $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ precipitatul alb de oxalat de bariu, solubil în acizi minerali, acid acetic și exces de reactiv.



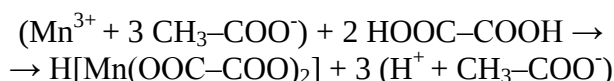
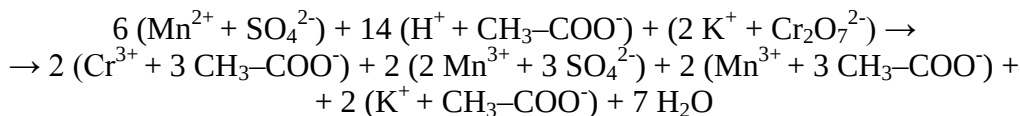
3. Clorura de calciu, CaCl_2 , formează cu ionul $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ precipitatul alb de oxalat de bariu, insolubil în acid acetic și amoniac, solubil în acid azotic și acid clorhidric.



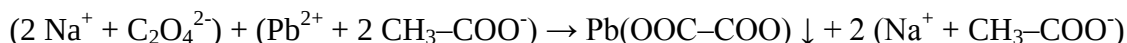
4. Permanganatul de potasiu, în mediu de acid sulfuric, oxidează ionul $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ la CO_2 , când se observă decolorarea soluției datorită reducerii MnO_4^- la Mn^{2+} .



5. Sulfatul de mangan, MnSO_4 , în mediu de acid acetic și în prezența bicromatului de potasiu, se oxidează la sarea manganică, ce formează cu ionul oxalic un complex roșu.



6. Acetatul de plumb, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, formează cu ionul $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ oxalatul de plumb, precipitat alb, solubil în acid azotic.



12.9. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$

Anionul tartric, $^-\text{OOC}-(\text{CHOH})_2-\text{COO}^-$, provine de la acidul tartric, $\text{HOOC}-(\text{CHOH})_2-\text{COOH}$. Sărurile acidului tartric se numesc tartrați. Tartrații alcalini sunt cei mai solubili în apă, iar tartrații metalelor grele formează numeroși complecși.

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

1. Încălzirea în tub închis

Acidul tartric suferă, la încălzire, un proces de racemizare și degradare până la acidul piruvic. Tartrații, prin calcinare, se descompun în cărbune, răspândind un miros de zahăr ars. Tartrații alcalini se descompun în carbonați și carbon, restul tartraților se descompun în oxizii metalelor respective.

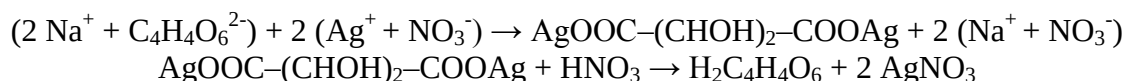
Reacții generale

Reacții în soluție

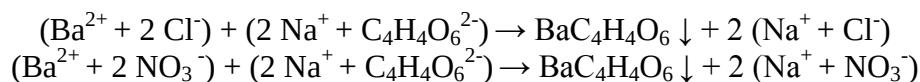
1. Acidul sulfuric diluat, H_2SO_4 , deplasează acidul tartric din sărurile sale.

Acidul sulfuric concentrat reacționează în același mod, descompunând acidul prin deshidratare și oxidoreducere, când se degajă CO_2 , iar H_2SO_4 se reduce la SO_2 .

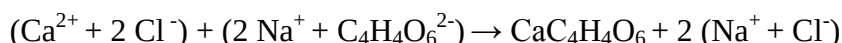
2. Azotatul de argint, AgNO_3 , formează cu ionul $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ un precipitat alb de tartrat de argint, solubil în acid azotic.



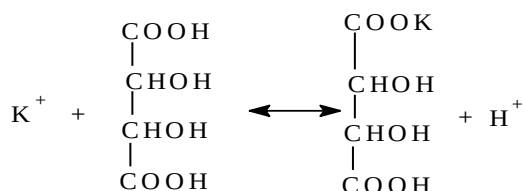
2. Clorura de bariu, BaCl_2 , sau azotatul de bariu, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, formează cu ionul $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, în prezența sărurilor de amoniu, precipitatul alb de tartrat de bariu, solubil în acizi minerali.



3. Clorura de calciu, CaCl_2 , formează cu ionul $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ precipitatul alb de tartrat de calciu, solubil în acid azotic.



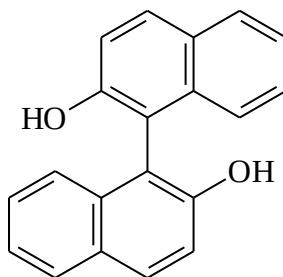
4. Clorura de potasiu, KCl , în mediu de acid acetic, formează un precipitat alb de tartrat acid de potasiu.



Tartratul acid de potasiu, prin calcinare, formează un reziduu de cărbune și carbonat de potasiu, care se recunoaște prin efervescența pe care o face cu acizii. Se deosebește astfel de tartratul acid de amoniu, care, la încălzire, lasă numai un reziduu de cărbune.

5. β, β' -dinaftolul, în mediu de acid sulfuric, dă cu acidul tartric o fluorescență verde.

Mod de lucru: peste soluția de cercetat se adaugă o mică cantitate de dinaftol solid, apoi 1 – 2 mL H_2SO_4 concentrat și se ține pe baia de apă la 85°C timp de 30 minute.



6. Acetatul de plumb, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, formează cu ionul tartrat, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, tartratul de plumb, precipitat alb, solubil în acid azotic.



12.10. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$

Anionul citrat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$, provine de la acidul citric. Sărurile acidului citric se numesc citrați. Citrații alcalini sunt ușor solubili în apă, iar cei ai metalelor grele, cu excepția celor de Fe, Zn, Al, Mg, sunt greu solubili în apă. Ionul $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ formează combinații complexe.

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

1. Încălzirea în tub închis

Acidul citric, prin încălzire la aproximativ 175°C , pierde apa și se transformă în acid nicotinic. La temperatură mai mare se formează cărbune și se degajă vapori.

Prin calcinare, citrații se descompun lăsând în urmă un reziduu și carbon. Citrații alcalini lasă în urmă un reziduu de carbonat și cărbune, iar cei ai metalelor grele formează oxidul respectiv și cărbune.

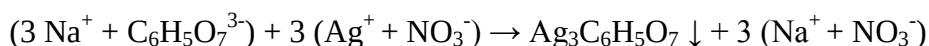
Reacții generale

Reacții în soluție

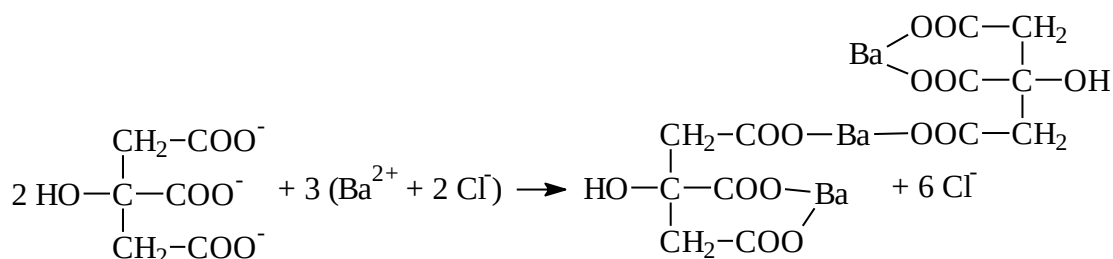
1. Acidul sulfuric diluat, H_2SO_4 , deplasează acidul citric din sărurile sale.

Acidul sulfuric concentrat reacționează în același mod, descompunând acidul prin deformilare, cu formare de acid acetondicarboxilic și apoi prin decarboxilare, formează acetonă. O parte din acidul citric este redus până la cărbune, care cu H_2SO_4 formează SO_2 .

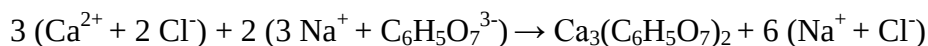
2. Azotatul de argint, AgNO_3 , formează cu ionul $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ un precipitat alb, floconos, de citrat de argint, solubil în acid azotic.



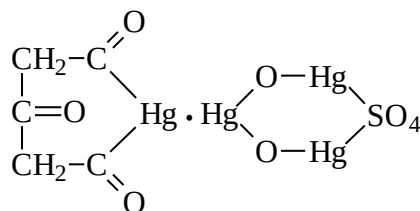
3. Clorura de bariu, BaCl_2 , în exces sau azotatul de bariu, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, formează cu ionul $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ precipitatul alb de citrat de bariu, solubil în acid azotic diluat, clorură de amoniu la rece, insolubil în mediu alcalin.



4. Clorura de calciu, CaCl_2 , formează cu ionul $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ precipitatul alb de citrat de calciu, solubil în acid azotic.



5. Sulfatul mercuric, HgSO_4 , în mediu de acid sulfuric (Reactivul Denigés), formează cu soluția unui citrat, încălzită la fierbere și tratată cu câteva picături de KMnO_4 , un precipitat alb, cristalin de forma:



6. Acetatul de plumb, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, formează cu ionul citrat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$, citratul de plumb, precipitat alb, solubil în acid azotic.



13. GRUPA A IV-A ANALITICĂ DE ANIONI

Din grupa a IV-a de anioni fac parte ionii: fosfat, PO_4^{3-} , tiosulfat, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, arsenit, AsO_3^{3-} , arsenat, AsO_4^{3-} , cromat, CrO_4^{2-} , bicromat, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Aceștia au ca însușire comună formarea cu ionul de argint(I), în soluții neutre de precipitate colorate, solubile în acizi minerali diluați, și cu ionul de bariu (clorură sau azotat de bariu), precipitate albe, solubile în acizi minerali diluați.

13.1. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI PO_4^{3-}

Anionul fosfat, PO_4^{3-} , provine de la acidul fosforic, H_3PO_4 . Sărurile acidului fosforic se numesc fosfați (exemplu pentru Me^+ : MeH_2PO_4 , Me_2HPO_4 , Me_3PO_4). Fosfații alcalini sunt solubili în apă.

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

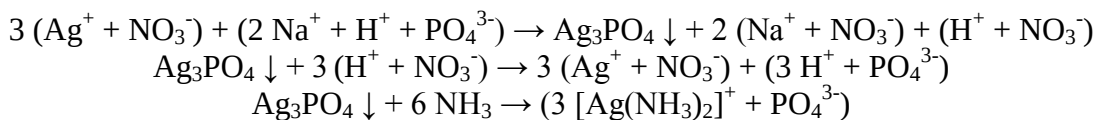
1. Formarea perlelor

Fosfații primari alcalini, calcinați pe grafit, platină sau oxid de magneziu trec în metafosfați, care dizolvă oxizii unor metale cu formare de perle colorate (formarea perlelor de fosfor).

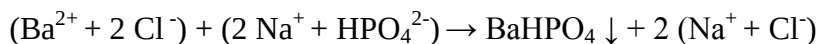
Reacții generale

Reacții în soluție

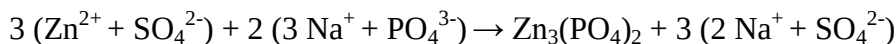
1. Azotatul de argint, AgNO_3 , formează cu ionul PO_4^{3-} un precipitat galben de fosfat de argint, solubil în acid acetic și amoniac. Precipitarea este completă în mediu neutru.



2. Clorura de bariu, BaCl_2 , formează cu ionul PO_4^{3-} precipitatul alb de fosfat acid de bariu, solubil în acid azotic și acid acetic. Dacă este prezent amoniacul, se formează fosfatul terțiar.



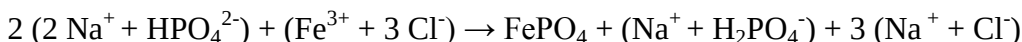
3. Sulfatul de zinc, ZnSO_4 , formează cu ionul PO_4^{3-} precipitatul alb de fosfat de zinc, solubil în acid azotic diluat.



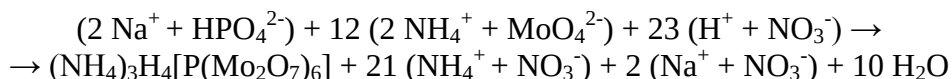
4. Acetatul de plumb, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, formează cu ionul fosfat, PO_4^{3-} , fosfatul de plumb alb, solubil în acid azotic.



5. Clorura ferică, FeCl_3 , formează cu ionul fosfat, PO_4^{3-} , fosfatul feric, precipitat alb-gălbui, solubil în acid azotic



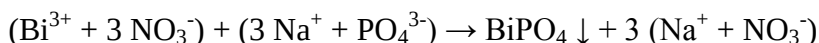
6. Molibdatul de amoniu în prezența acidului azotic concentrat, la cald, formează cu ionul PO_4^{3-} precipitatul galben cristalin de fosfomolibdat de amoniu, solubil în hidroxizi alcalini și amoniac.



7. Acetatul de uranil, $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$, formează cu ionul PO_4^{3-} precipitatul galben de fosfat de uranil, solubil în acizi minerali diluați.



8. Azotatul de bismut, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, formează cu ionul PO_4^{3-} un precipitat alb de fosfat de bismut, insolubil în acid azotic.



13.2. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

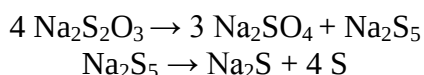
Anionul tiosulfat, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, provine de la acidul tiosulfuric, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, foarte instabil, care nu există în stare liberă. Sărurile sale se numesc tiosulfați. Tiosulfații alcalini sunt solubili în apă. Ionul $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ este reducător datorită existenței ionului S^- .

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

1. Încălzirea în tub închis

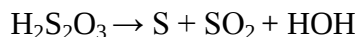
Tiosulfații alcalini, la încălzire în tub închis, în absența aerului, se descompun în sulfat și polisulfură, care, mai departe, se descompune în sulfură și sulf.



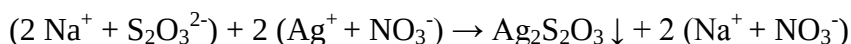
Reacții generale

Reacții în soluție

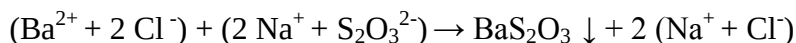
1. Acidul sulfuric diluat, H_2SO_4 , deplasează acidul tiosulfuric din sărurile sale, care se descompune.



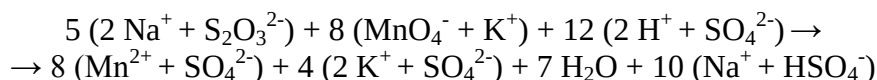
2. Azotatul de argint, AgNO_3 , formează cu ionul $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ un precipitat alb de tiosulfat de argint. Acesta suferă o hidroliză până la sulfura de argint neagră, trecând printr-o gamă de culori: alb-galben-roșu-brun-negru.



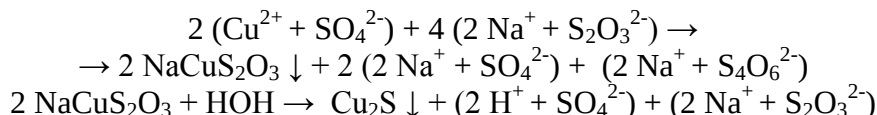
2. Clorura de bariu, BaCl_2 , formează cu ionul $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ precipitatul alb de tiosulfat de bariu de solubil în acizi.



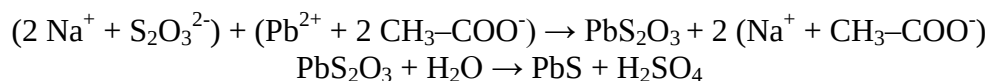
3. Permanganatul de potasiu, în mediu de acid sulfuric, oxidează ionul $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ la SO_4^{2-} . Se observă decolorarea soluției, datorită reducerii MnO_4^- la Mn^{2+} .



5. Sulfatul de cupru, CuSO_4 , formează cu ionul $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ precipitatul alb de tiosulfat de cupru, solubil în exces de reactiv, care, la încălzire, se descompune în sulfură cuproasă de culoare neagră.

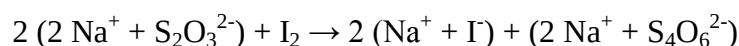


6. Acetatul de plumb, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, formează cu ionul $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, tiosulfatul de plumb, precipitat alb, care la fierbere trece în sulfură și sulfat.

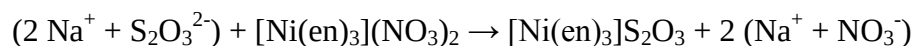


7. Clorura de nichel, NiCl_2 , formează cu ionul $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, în prezența etilendiaminei, un precipitat violet deschis, $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_3$.

8. Iodul, în soluție apoasă, este decolorat de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, fiind redus la I^- . Tiosulfatul se oxidează la tetracionat.



9. Azotatul de nicheletilendiamină (Reacția G. Spacu) formează cu ionul $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, în mediul alcalin sau neutru, un precipitat violet pal de tiosulfat de nicheletilendiamină.



13.3. REACȚII ANALITICE ALE IONILOR CrO_4^{2-} / $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

A se vedea reacțiile ionilor de crom (grupa a III a analitică de cationi).

13.4. REACȚII ANALITICE ALE IONILOR AsO_3^{3-} / AsO_4^{3-}

A se vedea reacțiile ionilor As^{3+} , As^{5+} (grupa a II a analitică de cationi).

14. GRUPA A V-A ANALITICĂ DE ANIONI

Din grupa a V-a de anioni fac parte ionii: azotat, NO_3^- , clorat, ClO_3^- , perclorat, ClO_4^- , persulfat, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, permanganat, MnO_4^- .

Aceștia au ca însușire comună formarea cu ionul de argint(I) și cu ionul de bariu de săruri solubile în apă.

14.1. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI NO_3^-

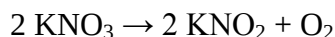
Anionul NO_3^- provine de la acidul azotic, HNO_3 . Sărurile acidului azotic se numesc azotați și majoritatea sunt solubili în apă.

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

1. Încălzirea în tub închis

Azotații alcalini, la încălzire în tub închis, se descompun cu degajare de oxigen, ce poate fi recunoscut prin aprinderea unui băț de chibrit.



Azotații metalelor grele se descompun în oxizi și oxigen.

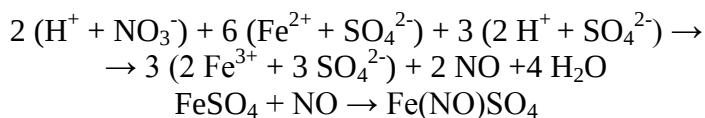


Reacții generale

Reacții în soluție

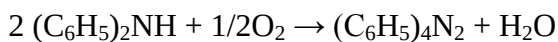
1. Acidul sulfuric diluat, H_2SO_4 , deplasează acidul azotic din sărurile sale, care se descompune instantaneu cu degajare de NO_2 (vapori bruni).

2. Sulfatul feros, FeSO_4 , în mediu de acid sulfuric concentrat, este oxidat la sulfat feric, ionul NO_3^- reducându-se la NO . Acesta formează cu sulfatul feros în exces, sulfatul nitrozo-feros de culoare brună.

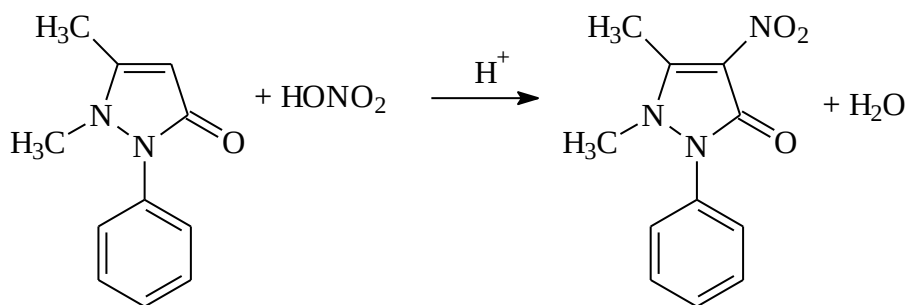


3. Hidrogenul în stare născândă reduce azotații la azotiți, în mediu acid sau la NH_3 , în mediu alcalin.

4. Difenilamina este oxidată în mediu de H_2SO_4 concentrat, colorându-se în albastru (tetrafenilhidrazina).



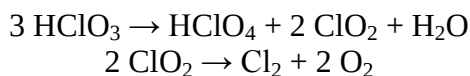
5. Antipirina, în mediu puternic acid, formează cu NO_3^- nitroantipirina de culoare roșie, care, la diluare cu apă, trece în roșu carmin.



14.2. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI ClO_3^-

Anionul ClO_3^- provine de la acidul cloric, HClO_3 , care nu există în stare liberă, ci numai în soluție, fiind un oxidant puternic.

La o încălzire ușoară se descompune în acid percloric și bioxid de clor, care mai departe se descompune în Cl_2 și O_2 .



Sărurile acidului cloric se numesc clorați. Clorații sunt incolori, greu solubili în apă.

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

Clorații se descompun în două etape cu degajare de oxigen.

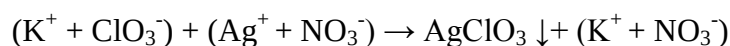


Reacții generale

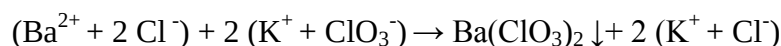
Reacții în soluție

1. Acidul sulfuric diluat, H_2SO_4 , deplasează HClO_3 din sărurile sale, care se descompune instantaneu cu degajare de ClO_2 (gaz galben, exploziv).

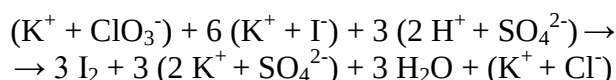
2. Azotatul de argint, AgNO_3 , formează cu ionul ClO_3^- un precipitat alb, parțial solubil în apă, insolubil în alcool.



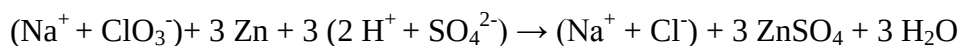
3. Clorura de bariu, BaCl_2 , formează cu ionul ClO_3^- precipitatul alb, parțial solubil în apă, insolubil în alcool.



4. Iodura de potasiu, KI , reduce clorații în mediu acid la cloruri.



5. Hidrogenul în stare născândă reduce clorații la cloruri. În soluția acidă se adaugă o granulă de zinc, iar după degajarea hidrogenului se observă reducerea ClO_3^- la Cl^- .



6. Sulfatul de anilină, în mediu de acid sulfuric sau acid clorhidric, dă în reacție cu clorații o colorație albastră sau violetă, ce trece în albastru în funcție de acidul cu care s-a lucrat.

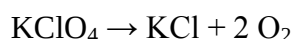
14.3. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI ClO_4^-

Anionul perclorat, ClO_4^- provine de la acidul percloric, HClO_4 . Sărurile acidului percloric se numesc perclorați.

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

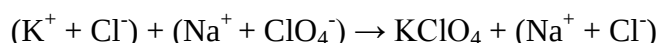
Perclorații se descompun cu degajare de oxigen lăsând un reziduu de clorura metalului respectiv.



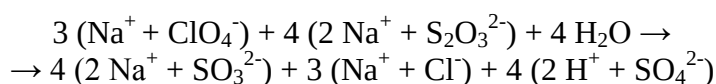
Reacții generale

Reacții în soluție

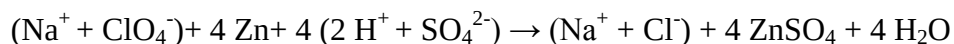
1. Clorura de potasiu, KCl , formează cu perclorații precipitatul alb de perclorat de potasiu, insolubil în acizi minerali.



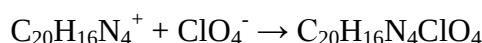
2. Tiosulfatul de sodiu, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, reduce ionul ClO_4^- la Cl^- , care poate fi pus în evidență cu ajutorul azotatului de argint, după adăugare de acid azotic.



3. Hidrogenul în stare născândă reduce perclorații la cloruri. În soluția acidă se adaugă o granulă de zinc, iar după degajarea hidrogenului, se observă reducerea ClO_4^- la Cl^- .



4. Nitronul, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$, în soluții acide, precipită percloratul de nitron alb.



14.4. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

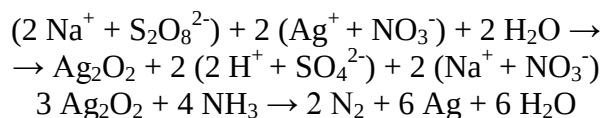
Anionul persulfat, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, provine de la acidul persulfuric, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Sărurile acidului persulfuric se numesc persulfăți. Persulfății sunt oxidanți puternici, aceștia

reducându-se la sulfat, sunt ușor solubili în apă, cu excepția persulfatului de amoniu, potasiu, rubidiu și cesiu.

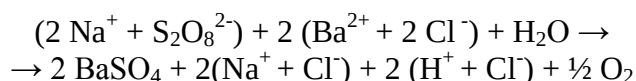
Reacții generale

Reacții în soluție

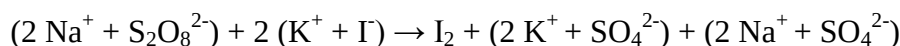
1. Azotatul de argint, AgNO_3 , formează cu ionul $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, în mediu amoniacal, peroxidul de argint, care oxidează amoniacul la azot liber și apă.



3. Clorura de bariu, BaCl_2 , formează cu ionul $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, la cald, precipitatul de sulfat de bariu.



4. Iodura de potasiu, KI , reduce ionul $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, în mediu slab acid, la SO_4^{2-} .



14.5. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI MnO_4^-

Anionul MnO_4^- provine de la acidul permanganic, HMnO_4 , care nu există în stare liberă, ci numai în soluție, fiind un oxidant puternic sau mai puțin puternic, în funcție de pH-ul mediului.

- În mediu puternic acid: $\text{MnO}_4^- + 5 \text{e}^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- În mediu neutru, slab acid, sau slab alcalin: $\text{MnO}_4^- + 3 \text{e}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4 \text{HO}^-$
- În mediu puternic alcalin: $\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

Permanganatii se descompun prin calcinare.



Reacții generale

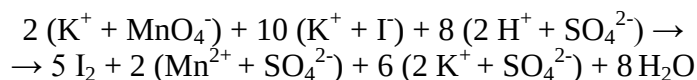
Reacții în soluție

1. Acidul sulfuric diluat, H_2SO_4 , deplasează HMnO_4 din sărurile sale, care se descompune instantaneu cu degajare de Mn_2O_7 (gaz violet).

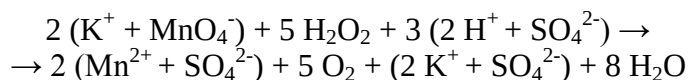
2. Reacții de oxidare în mediu acid

Au loc cu reducerea ionului MnO_4^- la Mn^{2+} (soluția violetă se decolorează).

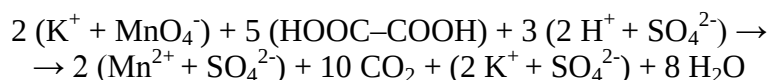
- Iodura de potasiu reduce ionul MnO_4^- la Mn^{2+} (anionul I^- este oxidat la iod elementar), iar soluția violetă este decolorată, apărând colorația galben-brună, caracteristică iodului elementar.



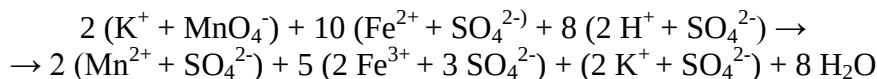
- Apa oxigenată reduce anionul permanganic, cu degajare de oxigen.



- Acidul oxalic este oxidat la CO_2 , reacția având loc cu decolorarea soluției de permanganat.

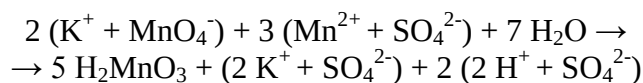


- Sulfatul feros decolorează soluția de permanganat. Ionul Fe^{2+} este oxidat la Fe^{3+} . Apare o colorație galbenă datorată sării ferice formate.



3. Reacții în mediu neutru sau slab alcalin

- Ionul permanganic este redus de către cationul manganos la manganit, Mn(IV) :



15. GRUPA A VI-A ANALITICĂ DE ANIONI

Din grupa a VI-a de anioni fac parte ionii: sulfat, SO_4^{2-} , fluorură, F^- , hexafluorosilicic, SiF_6^{2-} .

Aceștia au ca însușire comună formarea cu ionul de bariu, din clorură sau azotat de bariu, de precipitate albe, insolubile în acid azotic.

15.1. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI SO_4^{2-}

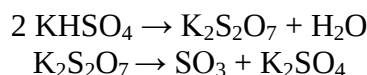
Anionul sulfat, SO_4^{2-} , provine de la acidul sulfuric, H_2SO_4 . Sărurile acidului sulfuric se numesc sulfatți. Sulfatții alcalini sunt solubili în apă. Sulfatții acizi sau bisulfatții

au o solubilitate mai mare. O însușire importantă a ionului SO_4^{2-} este aceea de a forma săruri duble, dintre care cele mai importante sunt alaunii (exemplu: alaunul de potasiu – $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

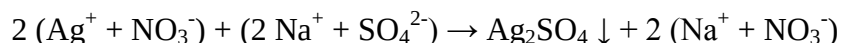
Sulfații se topesc fără descompunere, bisulfații se descompun în pirosulfați care, mai departe, se descompun în SO_3 și K_2SO_4 .



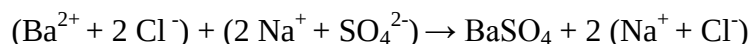
Reacții generale

Reacții în soluție

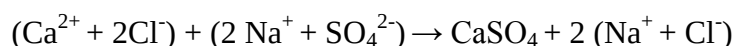
1. Azotatul de argint, AgNO_3 , în soluții concentrate, formează cu ionul SO_4^{2-} un precipitat alb de sulfat de argint.



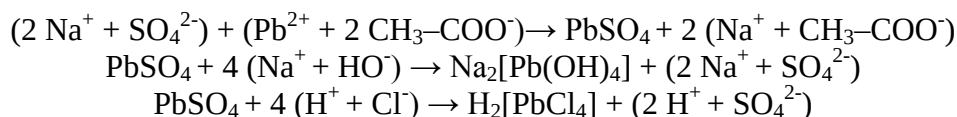
2. Clorura de bariu, BaCl_2 , formează cu ionul SO_4^{2-} precipitatul alb de sulfat de bariu, insolubil în acizi, solubil în acid sulfuric concentrat și la fierbere.



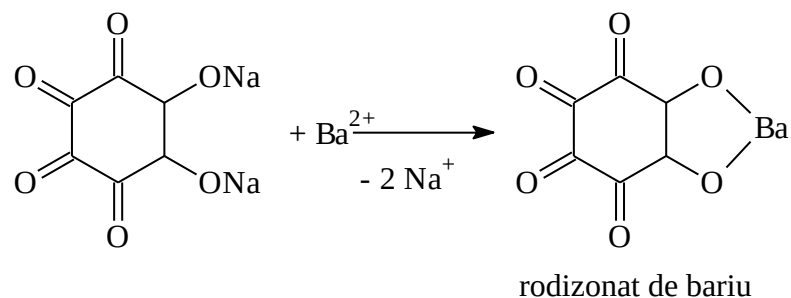
3. Clorura de calciu, CaCl_2 , formează cu ionul SO_4^{2-} precipitatul alb de sulfat de calciu.



4. Acetatul de plumb, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, formează cu ionul SO_4^{2-} , sulfatul de plumb alb, solubil în alcalii și acid clorhidric concentrat.



5. Rodizonatul de bariu (roșu) este decolorat de ionul SO_4^{2-} , cu formarea sulfatului de bariu. Rodizonatul de bariu se formează prin adăugarea peste câțiva mililitri de BaCl_2 de rodizonat de sodiu.



6. Acidul metilendisalicilic formează cu ionul SO_4^{2-} , la încălzire, o colorație roz sau roșie.

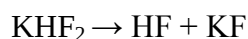
15.2. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI F^-

Anionul fluorură, F^- , provine de la acidul fluorhidric, HF, acid de tărie mijlocie care, în soluții concentrate, formează ionul HF_2^- care se comportă ca un acid bibazic formând fluoruri acide.

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

Fluorurile alcaline se volatilizează la temperaturi ridicate, fără a se descompune. Fluorurile acide se descompun cu eliberare de acid fluorhidric.

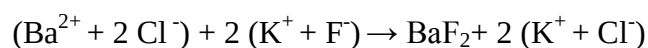


Reacții generale

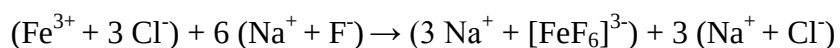
Reacții în soluție

1. Acidul sulfuric concentrat, H_2SO_4 , deplasează HF din sărurile sale, gaz cu miros înțepător, care atacă sticla.

2. Clorura de bariu, BaCl_2 , formează cu ionul F^- precipitatul alb, voluminos de fluorură de bariu, solubil în acizi minerali și clorură de amoniu la cald.



3. Clorura de calciu, CaCl_2 , formează cu ionul F^- precipitatul alb, gelatinos de fluorură de calciu.



4. Acetatul de zirconiu, $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_4$, formează cu ionul F^- fluorura de zirconiu, precipitat alb, insolubil în acizi diluați.



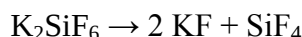
15.3. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI SiF_6^{2-}

Anionul SiF_6^{2-} provine de la acidul hexafluorosilicic, H_2SiF_6 , acid tare. Sărurile acidului hexafluorosilicic se numesc hexafluorosilicați. Hexafluorosilicatul de sodiu este singura sare solubilă.

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

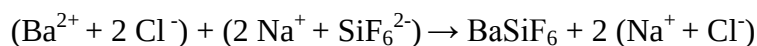
Hexafluorosilicații se descompun în fluorura metalică și tetrafluorură de siliciu.



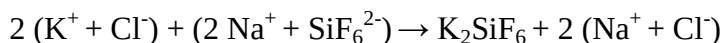
Reacții generale

Reacții în soluție

1. Clorura de bariu, BaCl_2 , formează cu ionul SiF_6^{2-} precipitatul alb de hexafluorosilicat de bariu, insolubil în alcool.



2. Clorura de potasiu, KCl , formează cu ionul SiF_6^{2-} , precipitatul gelatinos dehexafluorosilicat de potasiu.



3. Hidroxidul de amoniu descompune hexafluorosilicații, cu formare de acid silicic.



16. GRUPA A VII-A ANALITICĂ DE ANIONI

Din grupa a VII-a de anioni fac parte ionii: silicic, SiO_3^{2-} , wolframic, WO_4^{2-} , titanice, zirconice etc.

Aceștia au ca însușire comună formarea cu ionul de argint(I) și cu ionul de bariu de precipitate greu solubile în acid azotic.

16.1. REACȚII ANALITICE ALE IONULUI SiO_3^{2-}

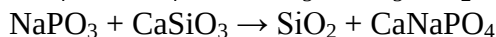
Anionul silicic, SiO_3^{2-} , provine de la acidul silicic, H_3SiO_3 . Sărurile acidului silicic se numesc silicați și majoritatea sunt greu solubili în apă, cu excepția silicaților alcalini.

Reacții preliminare

Reacții pe cale uscată

1. Formarea perlelor

Silicații încălziți în perla de fosfor se descompun trecând prin mai multe etape.

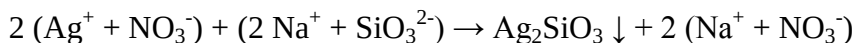


Reacții generale

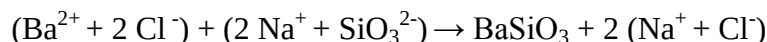
Reacții în soluție

1. Acizii minerali diluați: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 precipită acidul silicic din sărurile sale, sub forma unui precipitat alb, gelatinos.

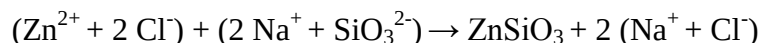
2. Azotatul de argint, AgNO_3 , formează cu ionul SiO_3^{2-} un precipitat galben de silicat de argint, care poate apărea colorat în brun datorită faptului că este amestecat și cu oxid de argint brun, format prin hidroliză.



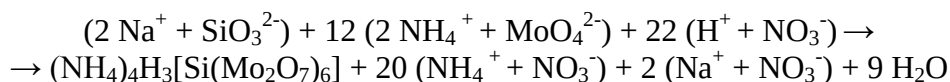
3. Clorura de bariu, BaCl_2 , formează cu ionul SiO_3^{2-} precipitatul alb de silicat de bariu solubil în acizi minerali.



4. Clorura de zinc, ZnCl_2 , formează cu ionul SiO_3^{2-} precipitatul alb de silicat de zinc.



5. Molibdatul de amoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, formează cu ionul SiO_3^{2-} , complexul galben de silicomolibdat de amoniu.



17. ANALIZA GENERALĂ DE CATIONI ȘI ANIONI

Analiza calitativă a unei probe necunoscute se desfășoară după următoarele etape:

- analiza preliminară;
- analiza cationilor;
- analiza anionilor.

17.1. ANALIZA PRELIMINARĂ

Se efectuează cu proba în stare solidă. Dacă proba de analizat este lichidă, atunci aceasta se concentrază pe baie până se obține un reziduu solid, pe care se efectuează probele preliminare.

Din analiza preliminară fac parte probele:

Examenul organoleptic

Examenul organoleptic cuprinde observații cu privire la starea de agregare, starea cristalină, culoarea, mirosul, solubilitatea și alte caracteristici ușor sesizabile ale probei.

Observații preliminare despre culoarea și solubilitatea soluțiilor și solidelor probelor necunoscute

Este important să se facă observații preliminare despre culoare și solubilitate, la fel ca și despre pH și miros, pentru a economisi timp și pentru a realiza o analiză exactă. O soluție necunoscută incoloră sau un amestec de săruri necunoscute, de culoarea albă, pot elimina testele pentru cinci sau șase ioni metalici. O soluție colorată poate indica prezența unuia sau a câtorva din cei șase ioni metalici colorați. O sare solidă colorată sau un amestec de săruri pot da unele indicații, deși mai puțin evidente decât în cazul soluțiilor.

Observații preliminare ale culorii

A. Soluții necunoscute

Diferitele culori ale ionilor metalici colorați sunt cuprinse în Tabelul 24.

În cazul unei soluții necunoscute incoloră se pot face câteva deducții. Folosind tabelul, se vor elimina Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Cr(III) și Cr(VII). Fe(II), de obicei nu este prezent în soluțiile necunoscute deoarece se oxidează la Fe(III); similar Mn(VII) sub formă de KMnO_4 , adesea nu este prezent în soluțiile necunoscute, deoarece se descompune ușor la o stare de oxidare inferioară. Mn(II) este incolor în majoritatea soluțiilor necunoscute, deoarece concentrația sa este de obicei de 0,1 M, prea scăzută pentru a putea fi observată.

Dacă o soluție necunoscută are o culoare pură, slabă, se pot face teste pentru confirmarea prezenței unui ion, fără separarea pe grupe analitice. De exemplu, dacă soluția are o culoare albastră, pură, cel mai probabil ea va conține fie $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, fie $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Un test de pH și observarea mirosului poate indica dacă amoniacul și $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ sunt prezente, dar adaosul de amoniac 6M ar putea, de asemenea, confirma unul dintre acești doi ioni. O schimbare de culoare la albastru-violet va confirma Cu(II), pe când o schimbare nesemnificativă de culoare va confirma Ni(II) sub forma ionului $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Tabelul 24. Culorile ionilor metalici în apă și în complexii cu amoniac

Ionul metalic	Culoarea în apă (Culoarea în HCl)	Culoarea complexilor cu NH_3
Cu(II)	Albastru deschis	Albastru violet intens $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
Ni(II)	Verde	Albastru $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

Co(II)	Roșu-roz	Brun-portocaliu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
Fe(II)	Verde deschis	Precipită cu NH_3
Fe(III)	Slab roșu (H^+ 1 M) Incolor la 0,1 M (H^+ 1 M)	Precipită cu NH_3
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	galben la pH 2 – 5 (FeCl_4^- galben)	
Mn(II)	Slab roz până la incolor la 0,1 M Slab roz distinct la 2 M	Nu complexează
Mn(VII)	MnO_4^- violet	Nu complexează
Cr(III)	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ violet (CrCl_2^+ verde)	Precipită cu NH_3
Cr(VI)	CrO_4^{2-} galben	Nu complexează
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	portocaliu	Nu complexează

B. Sare solidă necunoscută

Deoarece mulți cationi colorați formează săruri incolore, culoarea sărurilor solide sau a amestecurilor de săruri, nu este la fel de ușor de interpretat ca și în cazul soluțiilor. Totuși, sunt posibile câteva deducții. Tabelul 25. conține deducțiile care se pot face dacă proba necunoscută solidă este, de exemplu, albă. În general, se elimină în acest caz compușii cationilor colorați, cu câteva excepții minore. De exemplu, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ și CuSO_4 , ambele sunt săruri albe și anhidre.

Tabelul 25. Deducții din observarea culorii albe a unui amestec de săruri solide

Grupa	Compuși (sau ioni metalici) care se elimină datorită culorii albe
Grupele II, III (cationi)	Cu(II), Co(II), Ni(II), Cr(III), Cr(IV), majoritatea sărurilor Fe(III) și Fe(II)
Grupa I	AgBr (galben deschis), AgI, Ag_2S , Ag_2O , Ag_2CO_3 și Ag_2CrO_4 , PbI_2 , PbS , PbO și PbCrO_4 , Hg_2I_2 , Hg_2S , Hg_2O , Hg_2CO_3 și Hg_2CrO_4
Grupa a II-a	HgI_2 , HgS , HgO , HgCO_3 , HgCrO_4 , compușii Pb(II) de mai sus BiI_3 , BiBr_3 , Bi_2S_3 , Bi_2O_3 , CdCl_2 , CdO , CdS , toți compușii Cu(II), cu excepția CuSO_4 și a $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ anhidre, SbI_3 , Sb_2S_3 , SnI_4 , SnS_2 , Compușii As nu se utilizează la probele necunoscute,
Grupa a III-a	Toți compușii Co(II), toți compușii Ni(II), toți compușii Fe(III) cu excepția $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ este violet, toți compușii Cr(III), majoritatea compușilor Mn(II) sunt slab roz, sau slab colorați

Dacă o sare solidă sau un amestec de săruri au o culoare pură slabă, atunci culoarea poate indica câteva săruri posibile, ca și săruri conținând un anumit ion metalic colorat. Tabelul 26. sumarizează deducțiile care se pot face pentru fiecare culoare. Deducția uzuală este aceea că este prezentă o sare de cobalt(II), Fe_2O_3 este de asemenea posibil să fie prezent, deși este roșu-oranj. Sărurile de mangan(II) pot fi prezente, deși acestea au culoarea slab roșie sau roză, mai puțin perceptibilă decât roșul sărurilor de cobalt(II).

Tabelul 26. Deducții din observarea unei culori pure pentru o sare solidă sau un amestec de săruri solide

Culoare	Compuși sau ioni metalici ce pot fi prezenți
Albastru pur	O sare de Cu(II) hidratată, CoCl_2 anhidră
Verde pur	O sare de Ni(II) hidratată (NiCl_2 și NiSO_4 galbene); $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Cr_2O_3
Galben pur	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; AgI ; AgBr PbO ; CdO (galben brun);
Portocaliu pur	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Pb_3O_4 ;
Roșu pur	Sare de Co(II) hidratată; Fe_2O_3 (roșu-oranj); Sare de Mn(II) (roz);
Violet pur	Sare de Cr(III) hidratată (mai puțin CrCl_3 hidratată); KMnO_4 ;

Observații preliminare asupra solubilității

Soluții necunoscute

Dacă dintr-o soluție necunoscută trebuie să se identifice atât anionul cât și cationul și dacă se cunoaște identitatea anionului, se pot elimina câțiva cationi, care formează săruri insolubile cu acest anion. Se vor prezenta trei deducții tipice care se pot face pe baza identității anionului:

1. anionul este HO^- . Se elimină toți cationii, cu excepția celor de Ba^{2+} , Na^+ , K^+ și NH_4^+ ($\text{Sr}(\text{OH})_2$ este puțin solubil);
2. anionul este S^{2-} . Se elimină toți cationii, cu excepția celor din grupele a IV-a și a V-a analitice;
3. anionul este BO_2^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} sau SO_3^{2-} . Se elimină toți cationii, cu excepția celor din grupa a V-a analitică (MgSO_3 este puțin solubil).

Săruri solide

Observațiile trebuie făcute pe baza testelor de solubilitate, folosind solvenții în următoarea ordine: apă, HCl 6M și HNO_3 6M. Dacă sarea necunoscută este solubilă sau insolubilă în fiecare dintre solvenți, în fiecare se pot face câteva deducții.

Dacă proba solidă este solubilă în apă, se elimină toate sărurile anionilor BO_2^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} și SO_3^{2-} , cu excepția cationilor din grupa a V-a analitică (MgSO_3 este puțin solubil). Se elimină, de asemenea, toate sărurile anionului S^{2-} , cu excepția celor cu cationii din grupele a IV-a și a V-a analitice. În final, se elimină toți hidroxizii, cu excepția celor de Ba^{2+} , Na^+ , K^+ și NH_4^+ ($\text{Sr}(\text{OH})_2$ este puțin solubil).

Dacă proba solidă este solubilă în HCl , se elimină toate halogenurile (Br^- , Cl^- , I^-) cationilor din grupa I-a analitică, cu excepția PbCl_2 , care se dizolvă într-o oarecare măsură în HCl . Este posibilă prezența sărurilor care conțin anionii BO_2^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} și SO_3^{2-} , ca și a unor sulfuri.

Dacă proba solidă este solubilă în HNO_3 sau în apă regală (HCl/HNO_3), aceasta indică posibilitatea ca doar câțiva compuși să fie prezenți. Unele sulfuri cum ar fi As_2S_3 și sulfurile cationilor din grupa a I-a (cu excepția HgS), se dizolvă în HNO_3 (sau apă regală), dar nu și în HCl .

Se execută, pe rând, reacțiile preliminare:

Reacția de colorare a flăcării becului de gaz.

Încălzirea în tub închis.

Încălzirea pe cărbune.

Formarea perlelor.

Reacția pe capacul de creuzet.

Comportarea față de acidul sulfuric diluat.
Comportarea față de acidul sulfuric concentrat.

17.2. ANALIZA CATIONILOR

Cuprinde următoarele etape:

- verificarea prezenței ionului NH_4^+ ;
- aducerea probei în soluție pentru analiza cationilor;
- separarea cationilor pe grupe și identificarea lor.

Verificarea prezenței ionului amoniu

Identificarea cationului NH_4^+ se face inițial, înaintea împărțirii cationilor pe grupe analitice, cu ajutorul unei reacții de identificare a acestuia (exemplu: reacția de deplasare a acestuia cu bazele tari).

Aducerea probei în soluție

Proba de analizat solidă se împarte în două părți egale: o parte se folosește pentru analiza anionilor, iar cealaltă parte pentru cationi.

Pentru analiza cationilor se încearcă dizolvarea probei în apă sau solvenți acizi în următoarea succesiune: apă, acid clorhidric 2 M, acid clorhidric concentrat, acid azotic 2 M, acid azotic concentrat, apă regală.

Dizolvarea se încearcă întâi la rece, apoi la cald. Se consideră proba dizolvată când solventul dizolvă complet cantitatea de substanță. *Aceasta constituie soluția inițială.* Dacă proba nu se dizolvă în apă sau solvenții acizi enumerați, se recurge la diferite tipuri de dezagregări.

Separarea cationilor pe grupe analitice și identificarea lor

Analiza cationilor se efectuează pe soluția inițială.

Observații

- Analiza fiecărei grupe de cationi este precedată de verificarea prezenței grupei respective, cu reactivul de grupă, în condițiile de lucru specifice. Prezența grupei I de cationi se verifică în câteva picături din soluția inițială a probei.

Verificarea celorlalte grupe (II, III, IV, și V) se face, fie în soluția inițială dacă grupele precedente au fost absente, fie în soluția rămasă după precipitarea cationilor din grupa precedentă.

- Fiecare operație de precipitare este urmată de spălarea precipitatului.
- Prezența fiecărui ion se verifică prin cel puțin două reacții.

Separarea și identificarea cationilor din grupa I: a se vedea schema de separare.

Separarea cationilor din grupa I se bazează pe precipitarea acestora cu HCl 2 M, la rece, în exces.

Verificarea prezenței grupei I

Într-o eprubetă se prelevă 4 – 5 picături din soluția inițială și se tratează cu HCl 2 M în exces (pentru observarea formării precipitatului se privește conținutul eprubetei pe un fond de culoare închisă):

- dacă proba de este pozitivă (se observă precipitarea probei), sunt prezenți cationii din grupa I;
- dacă proba de tatonare este negativă, grupa I este absentă și într-o altă porțiune din soluția inițială, se verifică prezența grupei a II-a.

Soluția obținută după precipitare cantitativă se filtrează, precipitatul se spală cu o soluție diluată de reactiv de grupă și se folosește pentru identificarea cationilor din grupa I, ce se găsesc în precipitat sub formă de cloruri albe, greu solubile (AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2). Filtratul se oprește pentru analiza cationilor din grupa a II-a.

Precipitatul se tratează cu apă fierbinte, apoi se filtrează.

Separarea și identificarea Pb^{2+}

În filtrat se fac reacții de identificare pentru Pb^{2+} cu KI, H_2SO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ditizonă etc. Dacă reacțiile sunt pozitive, proba de analizat conține Pb (exemplu: pentru reacția cu KI se obține, în acest caz, PbI_2 , de culoare galbenă).

Separarea și identificarea Ag^+ și Hg_2^{2+}

Se tratează precipitatul obținut anterior (dacă la filtrare nu s-a obținut nici un precipitat, înseamnă că în probă nu sunt cationii Ag^+ și Hg_2^{2+}) cu NH_3 2 M, până la reacție bazică, verificată cu hârtie indicatoare de pH. AgCl trece în soluție sub formă de $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, iar Hg_2Cl_2 dismută în Hg și HgNH_2Cl .

Dacă precipitatul se înnegrește, proba de analizat conține Hg_2^{2+} (înnegrirea precipitatului de AgCl și Hg_2Cl_2 la tratare cu NH_3 2 M constituie o probă certă pentru identificarea Hg_2^{2+} în proba de analizat).

Se filtrează soluția și în filtrat se fac reacțiile pentru identificarea Ag^+ (cu KI, ditizonă, cu HNO_3 2 M, până la reacție acidă etc.). Dacă reacțiile sunt pozitive, proba de analizat conține Ag^+ .

Dacă precipitatul se dizolvă complet, proba de analizat nu conține Hg_2^{2+} .

Separarea și identificarea cationilor din grupa a II-a : a se vedea schema de separare.

Separarea cationilor din grupa a II-a se face prin precipitare cu H_2S , la pH 0-0,5, creat de HCl 2 M și încălzire la 60-70°C.

Analiza cationilor din grupa a II-a se face pe soluția inițială, în cazul în care cationii din grupa I sunt absenți, sau pe soluția rămasă, după separarea lor cu reactivul de grupă.

Verificarea prezenței cationilor din grupa a II-a

Soluția pregătită pentru separarea cationilor din grupa a II-a se aduce într-un pahar Berzelius.

(Soluția este constituită din 30 - 40 picături, aproximativ 2 mL soluție inițială, în cazul în care grupa I de cationi este absentă sau soluția păstrată după separarea cationilor grupei I, dacă ionii din această grupă au fost prezenți.

Se adaugă HCl 2 M până la pH – 0.5 (verificat cu hârtie indicator de pH) și soluție H_2S , se agită și se încălzește până aproape de fierbere;

Se filtrează soluția obținută. Precipitatul se oprește pentru analiza cationilor din grupa a II-a, iar filtratul se oprește pentru analiza cationilor din grupa a III-a.

Cationii din grupa a II-a se găsesc în precipitat sub formă de sulfuri greu solubile, colorate: HgS (neagră), PbS (neagră), Bi₂S₃ (neagră), CuS (neagră), CdS (galbenă), As₂S₃ (galbenă), As₂S₅ (galbenă), Sb₂S₃ (portocalie), Sb₂S₅ (portocalie), SnS (brună), SnS₂ (galbenă).

Separarea sulfoacizilor de sulfobaze

Separarea sulfoacizilor de sulfobaze se face prin tratarea precipitatului cu (NH₄)₂S₂, până la reacție bazică; sulfurile sulfoacizilor se dizolvă trecând în soluție sub formă de tiosăruri, iar în precipitat rămân sulfurile sulfobazelor.

Dacă precipitatul se dizolvă total, proba de analizat nu conține sulfobaze; în soluție se cercetează prezența sulfoacizilor. Dacă precipitatul nu se dizolvă sau se dizolvă parțial, proba de analizat conține sulfobaze.

Separarea și identificarea sulfobazelor

Precipitatul rămas după separarea sulfoacizilor cu polisulfura de amoniu servește la separarea și identificarea sulfobazelor.

Separarea și identificarea Hg²⁺

Separarea HgS se face prin tratarea precipitatului care poate conține HgS, PbS, Bi₂S₃, CuS și CdS cu 2-3 mL HNO₃ (d = 1,2g/mL), apoi se încălzește amestecul la fierbere, pe baia de apă: HgS nu se dizolvă, iar Bi₂S₃, CuS, CdS trec în soluție sub formă de nitrați.

Observație:

Dacă precipitatul se dizolvă complet, proba de analizat nu conține Hg²⁺. Dacă precipitatul nu se dizolvă sau se dizolvă parțial, proba de analizat conține Hg²⁺, iar soluția poate conține nitrații de Pb²⁺, Bi³⁺, Cu²⁺ și Cd²⁺.

Precipitatul se tratează cu 1 -2 mL apă regală și se aduce într-un creuzet de porțelan; se încălzește până la dizolvarea completă a precipitatului și se îndepărtează excesul de apă regală prin evaporare.

Atenție ! *Nu se evaporă la sec, pentru a preveni sublimarea HgCl₂.*

După răcire, soluția se diluează cu 1 – 2 mL apă și se folosește pentru identificarea Hg²⁺ prin reacțiile cu KI, NaOH, difenilcarbazona etc.

Separarea Pb²⁺

Căutarea Pb²⁺ la grupa a II-a nu se face decât atunci când acest ion a fost identificat la grupa I.

Solubilitatea relativ mare a PbCl₂ face posibilă regăsirea Pb²⁺ în soluția care conține cationii grupelor a II-a, a III-a, a IV-a și a V-a. Pb²⁺ precipită împreună cu sulfobazele la grupa a II-a sub formă de PbS. Deoarece interferează identificarea Bi³⁺, Cu²⁺ și Cd²⁺, este necesară îndepărtarea Pb²⁺. Soluția se concentrează în eprubetă la aproximativ 2 mL și se precipită cu 4-5 picături H₂SO₄ 2 M, în prezența unui volum egal de etanol. Se filtrează soluția, precipitatul conținând PbSO₄, iar soluția poate să conțină ionii Bi²⁺, Cu²⁺ și Cd²⁺.

Separarea și identificarea Bi³⁺

Soluția obținută după separarea PbSO_4 sau cea obținută după separarea HgS , (când Pb^{2+} este absent), se tratează cu NH_3 concentrat, până la reacție bazică (verificare cu hârtie indicator de pH). Se filtrează și se spală soluția.

Observație:

Dacă nu se formează precipitat alb, proba de analizat nu conține Bi^{3+} , dacă se formează precipitat alb, proba de analizat conține Bi^{3+} . Precipitatul se dizolvă în 1-2 mL HCl 2 M și soluția servește pentru identificarea Bi^{2+} printr-una din reacțiile de identificare a acestuia (cu KI, cromati, bicromati, cinconina etc.).

Identificarea Cu^{2+} și Cd^{2+}

Dacă soluția obținută după tratare cu NH_3 este incoloră, proba de analizat nu conține Cu^{2+} ; se verifică prezența Cd^{2+} , prin tratare cu tioacetamidă, la ușoară încălzire. Dacă se formează precipitat galben (CdS), proba de analizat conține Cd^{2+} . Dacă soluția obținută după tratare cu NH_3 este albastră, proba de analizat conține Cu^{2+} .

Varianta I:

În soluția obținută după tratare cu NH_3 se adaugă KCN până la decolorare și se verifică prezența Cd^{2+} prin reacțiile de identificare (cu piridină și sulfocianura de amoniu (R. Spacu), cu ditizonă etc.).

Varianta II:

În soluția obținută după tratare cu amoniac se adaugă H_2SO_4 2 M până la pH acid (verificare cu hârtie indicator de pH), și se tratează cu fier metalic; se formează un precipitat roșu de Cu_2O . Se filtrează și în soluție se fac reacțiile de identificare pentru Cd^{2+} .

Separarea și identificarea sulfoacizilor

Soluția obținută după tratarea precipitatului sulfurilor din grupa a II-a cu polisulfura de amoniu poate conține tiosărurile sulfoacizilor ($(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$).

Se tratează cu CH_3COOH 2 M până la reacție acidă (verificare cu hârtie indicator de pH), se încălzește pe baie de apă 10 minute la fierbere pentru îndepărtarea H_2S . O hârtie de filtru tratată cu 1 – 2 picături $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ se aduce deasupra eprubetei. Hârtia nu trebuie să se înnegrească.

Dacă se formează precipitat, proba de analizat conține sulfoacizi. La încălzire este posibilă brunificarea precipitatului datorită formării SnS . Dacă nu se formează precipitat, proba de analizat nu conține sulfoacizi.

Separarea și identificarea As^{5+}

Precipitatul se spală de 2 – 3 ori cu 1 – 2 mL apă. Se adaugă 1 – 2 mL HCl 1:1 și se încălzește pe baie de apă la 50 – 60° C. Dacă precipitatul se dizolvă complet, proba de analizat nu conține As^{5+} .

Dacă precipitatul nu se dizolvă sau se dizolvă parțial, proba de analizat conține As^{2+} ; în soluție pot fi prezenți Sb^{3+} , Sn^{4+} și Sn^{2+} .

Se filtrează soluția, se spală precipitatul cu 2 – 3 mL apă. Precipitatul se pune într-un creuzet și se tratează cu 10 picături HNO_3 concentrat. Se încălzește până la dizolvarea totală a precipitatului și se îndepărtează excesul de HNO_3 prin evaporare.

Atenție ! Nu se evaporă la sec pentru a nu sublima As_2S_5 .

Soluția se diluează cu aproximativ 2 mL apă și se folosește la identificarea As^{5+} (cu mixura magneziană, AgNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ etc.).

Separarea și identificarea Sb^{5+}

În soluția care conține Sb^{3+} , Sn^{2+} și Sn^{4+} se adaugă oxalat de amoniu, apoi se barbotează hidrogen sulfurat. Se filtrează și se spală. Dacă se formează un precipitat portocaliu, proba de analizat conține Sb^{5+} , dacă nu se formează precipitat, proba nu conține Sb^{5+} .

Precipitatul se dizolvă în 1 – 2 mL HCl 2 M și soluția servește pentru identificarea Sb^{5+} , printr-una din reacțiile de identificare a acestuia (cu rodamina, KI etc.).

Identificarea Sn^{2+}

Soluția rămasă de la separarea Sb servește la identificarea Sn^{2+} . În aceasta se fac reacțiile de identificare (cu ditiolul, KI, HgCl_2 etc.).

Separarea și identificarea cationilor din grupa a III-a

Separarea cationilor din grupa a III-a se face prin precipitare cu o soluție de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ la pH 8 – 9, creat de amestecul tampon $\text{NH}_3 / \text{NH}_4\text{Cl}$ și încălzire la 60 – 70°C.

Analiza cationilor din grupa a III-a se face pe soluția inițială, în cazul în care cationii grupei I și a II-a au fost absenți, sau pe soluția rămasă după separarea lor cu reactivii de grupă, sau pe filtratul rămas după precipitarea cationilor din grupa a II-a cu hidrogenul sulfurat.

Verificarea prezenței cationilor din grupa a III-a

Într-o eprubetă se prelevă 4 – 5 picături din soluția pregătită pentru analiza cationilor din grupa a III-a.

Se adaugă 2 - 3 picături NH_3 2 M și soluție NH_4Cl , picătură cu picătură, până la pH 8-9 (verificare cu hârtie indicator de pH). Se încălzește pe baia de apă la 60 – 70°C și se adaugă 4 – 5 picături soluție $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, sub continuă agitare.

Dacă proba este pozitivă, se observă precipitarea soluției, și se indică prezența cationilor din grupa a III-a.

Dacă proba este negativă, grupa a III-a este absentă și se trece la verificarea prezenței grupei a IV-a.

Canonii din grupa a III-a analitică se găsesc în precipitatul colorat: CoS (neagră), NiS (neagră), FeS (neagră), Fe_2S_3 (neagră), $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (verde-cenușiu), MnS (roz), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (alb), ZnS (alb).

În cazul în care separarea cationilor din grupa a III-a se face în soluția rămasă după precipitarea cationilor din grupa a II-a, fierul precipită numai sub formă de FeS, deoarece hidrogenul sulfurat reduce Fe^{3+} la Fe^{2+} .

Separarea și identificarea Co^{2+} și Ni^{2+}

Se tratează precipitatul cu HCl 2N până la reacție acidă (verificare cu hârtie indicator de pH), când CoS și NiS nu se dizolvă.

Dacă precipitatul se dizolvă complet, proba de analizat nu conține Co^{2+} și Ni^{2+} . În soluție se cercetează prezența ionilor Fe^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} .

Dacă precipitatul nu se dizolvă sau se dizolvă parțial, proba de analizat conține Co^{2+} și Ni^{2+} .

Reacțiile Co^{2+} și Ni^{2+} nu se interferează, de aceea se pot identifica în soluție unul în prezența celuilalt.

Precipitatul se tratează cu 1 - 2 mL apă regală, se aduce într-un creuzet de porțelan și se evaporă la sec. Reziduul se dizolvă în 3 – 4 mL apă. În soluție se identifică ionii Co^{2+} (cu NH_4SCN , α -nitrozo- β -naftol, piridină etc.) și Ni^{2+} (cu α -dimetigliximă, 8-hidroxicinoleina, acidul rubeanic etc.).

Separarea Fe^{3+} , Cr^{3+} și Mn^{2+} de Al^{3+} și Zn^{2+}

Separarea se bazează pe proprietățile diferite ale hidroxizilor și oxizilor hidratați ai acestor cationi: Fe^{3+} , Mn^{2+} și Cr^{3+} formează oxizi hidratați și hidroxizi cu caracter predominant bazic, iar hidroxizii de Al^{3+} și Zn^{2+} au caracter amfoter și se dizolvă în exces de baze alcaline cu formarea hidroxocomplecșilor.

Soluția obținută după adăugarea HCl 2N se aduce într-un pahar Berzelius și se tratează cu NaOH 30 % în exces, până la reacție bazică (verificare cu hârtie indicator de pH), apoi se încălzește la fierbere.

Dacă nu se formează precipitat, proba de analizat nu conține Fe^{3+} , Cr^{3+} și Mn^{2+} , în soluție sunt posibil prezenți Al^{3+} și Zn^{2+} .

Dacă se formează precipitat, proba de analizat conține Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} .

Se filtrează și se spală precipitatul cu apă.

Separarea Fe^{3+} și Cr^{3+} de Mn^{2+}

Separarea se bazează pe funcția acidă mai puternică a Fe^{3+} și Cr^{3+} , care precipită oxizi hidratați la pH acid, în timp ce Mn^{2+} rămâne în soluție.

Se tratează precipitatul cu HCl concentrat, adăugat picătură cu picătură, până la dizolvare și apoi se adaugă NH_3 în exces.

Dacă nu se formează precipitat, proba de analizat nu conține Fe^{3+} și/sau Cr^{3+} ; în soluție este posibil prezent Mn^{2+} .

Dacă se formează precipitat, proba de analizat conține Fe^{3+} și/sau Cr^{3+} .

Se filtrează soluția, se spală precipitatul cu o soluție diluată de NH_4Cl (1 parte NH_4Cl 2 M se diluează cu 9 părți apă).

Identificarea Fe^{3+} și Cr^{3+}

Reacțiile Fe^{3+} și Cr^{3+} nu se interferează, de aceea, se pot identifica în precipitat unul în prezența celuilalt.

O porțiune din precipitat se dizolvă în HCl 2 M. În soluție se fac reacțiile de identificare pentru Fe^{3+} (cu o-fenantrolina, acid salicilic, cupferona, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ etc.). Dacă reacțiile sunt pozitive, proba de analizat conține Fe^{3+} .

Pe o porțiune din precipitatul care servește la identificarea Cr^{3+} , se fac reacțiile cu Na_2CO_3 (pe cale uscată).

Altă porțiune de precipitat se dizolvă în HCl 2 M și se fac reacțiile cu H_2O_2 6 %, în mediu de NaOH 4M, complexonul III etc.

Dacă reacțiile sunt pozitive, proba de analizat conține Cr^{3+} .

Identificarea Mn^{2+}

Soluția rămasă după separarea Fe^{3+} și Cr^{3+} se concentrează și se folosește la identificarea Mn^{2+} .

Se fac reacțiile de identificare cu apă de brom în mediu bazic (reacția Deniges), cu reacția Volhard-Crum, cu persulfatul de amoniu etc. Dacă reacțiile sunt pozitive, proba de analizat conține Mn^{2+} .

Separarea și identificarea Al^{3+} și Zn^{2+}

Separarea Al^{3+} de Zn^{2+} se bazează pe comportarea diferită a celor doi ioni față de NH_3 : Al^{3+} precipită sub formă de $Al(OH)_3$, iar Zn^{2+} formează o amină complexă, solubilă și incoloră, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$.

Soluția care conține Al^{3+} și/sau Zn^{2+} sub formă de hidroxocomplecși, se tratează cu HCl 2 M, până la reacție acidă (verificare cu hârtie indicator de pH).

Se adaugă NH_3 concentrat, picătură cu picătură, până la reacție bazică (verificare cu hârtie indicator de pH).

Se filtrează și se spală precipitatul. Dacă nu se formează precipitat, proba de analizat nu conține Al^{3+} , în soluție este posibil să fie prezent Zn^{2+} . Dacă se formează un precipitat alb, gelatinos, proba de analizat conține Al^{3+} .

Pe o porțiune din precipitat se face reacția pe cale uscată cu $Co(NO_3)_2$, obținerea albastrului lui Thénard. O altă porțiune din precipitat se dizolvă în HCl 2 M și se fac reacțiile cu aluminona, alizarina S etc.

Dacă reacțiile sunt pozitive, proba de analizat conține Al^{3+} .

În soluție se fac reacțiile cu: H_2S în mediu de CH_3COOH 2 M, cu ditizona, cu $K_4[Fe(CN)_6]$.

Dacă în reacția cu H_2S se obține un precipitat alb, după filtrare se poate face reacția pe cale uscată cu $Co(NO_3)_2$ (obținerea verdei lui Rinmann), cu ditizona, cu $K_4[Fe(CN)_6]$. Dacă reacțiile sunt pozitive, proba de analizat conține Zn^{2+} .

Separarea și identificarea cationilor din grupa a IV-a

Separarea cationilor din grupa a IV-a are la bază precipitarea cu $(NH_4)_2CO_3$ la pH 8 – 9, creat de amestecul tampon NH_3 / NH_4Cl , și încălzire la 60 – 70°C.

Analiza cationilor din grupa a IV-a se face pe soluția inițială, în cazul în care cationii grupelor I, a II-a, și a III-a sunt absenți, sau pe soluția rămasă după separarea lor, cu reactivii de grupă.

Verificarea prezenței cationilor din grupa a IV-a

Într-o eprubetă se prelevă 4 – 5 picături din soluția pregătită pentru analiza cationilor din grupa a IV-a. Se tratează cu 2 – 3 picături NH_3 2 M și soluție NH_4Cl , picătură cu picătură, până la pH 8 – 9 (verificare cu hârtie indicator de pH). Se încălzește pe baia de apă la 60 – 70°C și se adaugă 4 – 5 picături soluție $(NH_4)_2CO_3$, sub continuă agitare.

Cationii din grupa a IV-a se găsesc în precipitatul alb, sub formă de carbonați greu solubili ($BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$).

Caracteristica separării cationilor din grupa a IV-a analitică o reprezintă verificarea prezenței fiecărui ion, înaintea operației propriu-zise de separare a acestuia. În cazul în care verificarea este pozitivă, întreaga cantitate de soluție se tratează cu reactivul de precipitare. Dacă proba de verificare este negativă, nu se mai adaugă reactivul de precipitare și se continuă cu următoarea etapă de separare.

Verificarea prezenței Ba^{2+}

Precipitatul se tratează cu CH_3COOH 2 M până la dizolvare completă (1 – 2 picături soluție se aduc într-o eprubetă și se tratează cu 5 picături $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ și 5 – 10 picături CH_3COONa). Dacă nu se formează precipitat galben, proba de analizat nu conține Ba^{2+} . Se trece la tatonarea prezenței Sr^{2+} și Ca^{2+} . Dacă se formează precipitat galben, proba de analizat conține Ba^{2+} .

Separarea și identificarea Ba^{2+}

Se tratează precipitatul cu HCl 2 M până la dizolvare. Se tratează soluția cu Na_2CO_3 20 %, sub agitare, până la reacție bazică (verificare cu hârtie indicator de pH).

Se filtrează și se spală precipitatul de 2 – 3 ori cu câte 2 – 3 mL apă, apoi se dizolvă precipitatul în HCl 2 M. Soluția se utilizează pentru identificarea Ba^{2+} .

Se fac reacțiile de identificare cu H_2SO_4 , rodizonat de sodiu etc.

Verificarea prezenței Ca^{2+} și Sr^{2+}

Dacă ionul Ba^{2+} a fost identificat, este necesară îndepărtarea excesului de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ folosit la precipitarea acestuia, prin precipitarea Ca^{2+} și Sr^{2+} sub formă de carbonați. Dacă ionul Ba^{2+} nu a fost identificat, această etapă se elimină.

Soluția se tratează cu soluție de Na_2CO_3 , la cald, sub agitare, până la reacție bazică (verificare cu hârtie indicator de pH). Dacă nu se formează precipitat, proba de analizat nu conține Ca^{2+} și Sr^{2+} . Dacă se formează precipitat alb, proba de analizat conține Ca^{2+} și/sau Sr^{2+} .

Se spală precipitatul cu apă până la îndepărtarea completă a ionilor CrO_4^{2-} (apele de spălare nu mai sunt colorate în galben). Se tratează precipitatul cu CH_3COOH 2 M până la dizolvare. Soluția se folosește pentru separarea și identificarea Ca^{2+} și Sr^{2+} .

Separarea și identificarea Ca^{2+} și Sr^{2+}

Se bazează pe comportarea diferită a ionilor de Ca^{2+} și Sr^{2+} în reacțiile cu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ în mediu de NH_4Cl .

Verificarea prezenței Ca^{2+}

Se prelevă câteva picături soluție și se tratează cu 5 – 10 picături soluție $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ și 5 – 10 picături NH_4Cl . Dacă nu se formează precipitat, proba de analizat nu conține Ca^{2+} . Soluția se folosește pentru identificarea Sr^{2+} . Dacă se formează un precipitat alb, proba de analizat conține Ca^{2+} .

Soluția servește la identificarea Sr^{2+} .

Se dizolvă precipitatul (care conține $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) în HCl 2 M. Soluția obținută se folosește pentru identificarea Ca^{2+} . Se fac reacțiile de identificare cu acidul picrolonic, oxalatul de amoniu, murexidul etc.

Verificarea prezenței Sr^{2+}

Se fac reacțiile de identificare în soluție cu H_2SO_4 1 M, rodizonat de sodiu etc.

Separarea și identificarea cationilor din grupa a V-a

Cationii din grupa a V-a nu au reactiv de grupă. Dacă Mg^{2+} este prezent se îndepărtează, iar cationii metalelor alcaline se identifică prin reacții specifice unul în prezența celorlalți.

Analiza cationilor din grupa a V-a se face pe soluția inițială în cazul în care ionul NH_4^+ și cationii din grupele I, II, III și IV au fost absenți sau pe soluția rămasă, după separarea lor cu reactivii de grupă.

Identificarea și separarea Mg^{2+}

Cationul Mg^{2+} interferează reacțiile de identificare ale cationilor metalelor alcaline (mai ales ale Na^+). De aceea, înaintea analizei ionilor Li^+ , Na^+ , K^+ , este necesară identificarea și îndepărtarea acestuia.

Se precipită Mg^{2+} sub formă de $MgNH_4PO_4$, în mediu amoniacal, astfel:

- se prelevă într-o eprubetă 2 – 3 picături din soluția pregătită pentru analiza cationilor din grupa a V-a;
- se adaugă 2 – 3 picături soluție NH_3 2 M sub agitare și apoi soluție NH_4Cl , până la dizolvarea precipitatului eventual format;
- se adaugă 1 – 2 picături soluție Na_2HPO_4 și se agită.

Dacă nu se formează precipitat, proba de analizat nu conține Mg^{2+} . (Confirmarea absenței Mg^{2+} se face și prin efectuarea altor reacții de identificare ale acestuia, cu oxina, cu magnezonul II etc.)

Dacă reacțiile de identificare ale ionului Mg^{2+} au fost negative, soluția pregătită pentru analiza cationilor din grupa a V-a se folosește pentru cercetarea cationilor Li^+ , Na^+ , K^+ .

Dacă se formează un precipitat alb, proba de analizat conține Mg. (Confirmarea prezenței Mg^{2+} se face și prin efectuarea altor reacții de identificare ale acestuia). Separarea Mg^{2+} se face prin precipitare cu $Ba(OH)_2$ sub formă de $Mg(OH)_2$.

Soluția separată prin filtrare conține un exces de ioni Ba^{2+} care trebuie îndepărtați. Excesul de ioni Ba^{2+} se îndepărtează prin precipitare cu $(NH_4)_2CO_3$ (a se vedea condițiile de precipitare a Ba^{2+} de la grupa a IV-a), apoi se filtrează soluția. Aceasta este folosită mai departe la identificarea Li^+ , Na^+ , K^+ .

Verificarea prezenței Li^+

Se fac reacțiile de identificare cu acetatul de zinc și uranil, Na_2HPO_4 , oxina etc. Dacă reacțiile sunt pozitive, proba de analizat conține Li^+ .

Verificarea prezenței Na^+

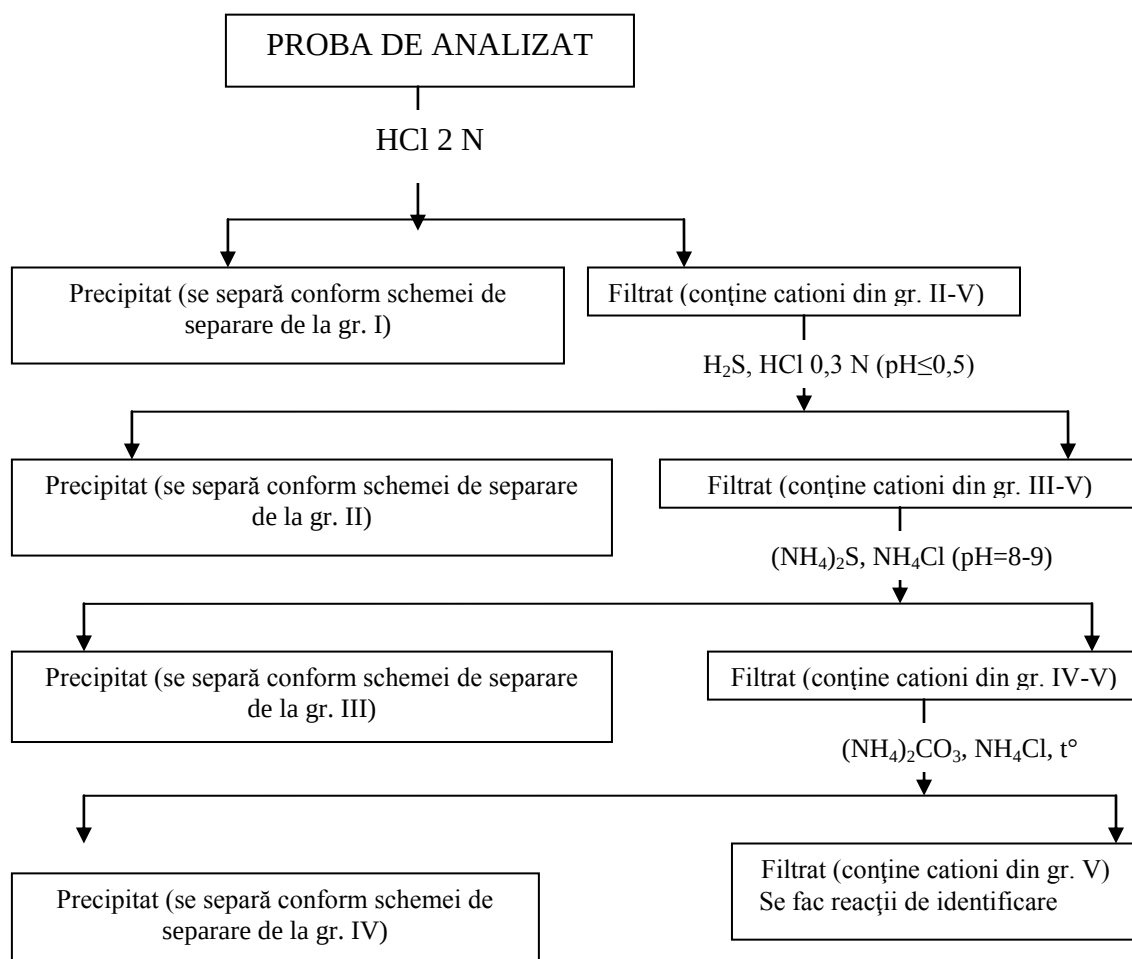
Se fac reacțiile de identificare cu $(UO_2)(CH_3COO)_2$, pirostibiatal acid de potasiu etc. Dacă reacțiile sunt pozitive, proba de analizat conține Na^+ .

Verificarea prezenței K^+

Se fac reacțiile de identificare cu acidul hexacloroplatinic, acid tartric, tetrafenilboratul de sodiu hexanitrocobaltatul de sodiu etc.

Dacă reacțiile sunt pozitive, proba de analizat conține K^+ .

Schematic, mersul general al unei analize a cationilor poate fi reprezentat astfel:



17.3. ANALIZA ANIONILOR

Cuprinde următoarele etape:

- aducerea probei în soluție pentru analiza anionilor;
- probele redox;
- verificarea prezenței ionilor NO_2^- și NO_3^- ;
- tatonarea prezenței grupelor de anioni prin precipitare cu Ag^+ și Ba^{2+} ;
- reacții de detecție specifice pentru anionii din grupele identificate în probele de tatonare cu Ag^+ și Ba^{2+} și în probele preliminare.

Aducerea probei în soluție pentru analiza anionilor

Pentru analiza anionilor aducerea probei în soluție se face diferit, în funcție de cationii identificați:

1. dacă proba de analizat conține cationi din grupele I-IV este necesară îndepărtarea acestora prin precipitare cu o soluție de Na_2CO_3 (extractul carbonic);
2. dacă proba de analizat nu conține cationi din grupele I-IV, analiza anionilor se face pe soluția inițială.

1. Extractul carbonic (îndepărtarea cationilor din grupele I-IV)

Cationii din grupele I-IV se îndepărtează prin precipitare cu o soluție de carbonat de sodiu; se formează carbonați neutri, carbonați bazici, hidroxizi și oxizi hidratați greu solubili în apă, iar în soluție trec sărurile de sodiu ale anionilor.

Mod de lucru:

Se tratează proba cu 20 – 25 mL soluție Na_2CO_3 20 % apoi se fierbe 5 – 10 minute, se verifică pH-ul soluției, care trebuie să fie bazic (verificare cu hârtie indicator de pH). Se filtrează apoi soluția iar precipitatul se spală cu 4 – 5 mL apă.

Soluția conține sărurile de sodiu ale anionilor și excesul de Na_2CO_3 , iar precipitatul conține majoritatea cationilor din grupele I-IV sub formă de carbonați neutri, carbonați bazici, hidroxizi sau oxizi hidratați, precum și substanțe care nu se descompun la fierbere cu Na_2CO_3 . Soluția sărurilor de sodiu ale anionilor se împarte în două porțiuni:

- o porțiune (aproximativ o treime din soluție) se neutralizează cu acid acetic (se adaugă picătură cu picătură până la $\text{pH} = 6$ apoi se adaugă NaOH 2 M până la $\text{pH} = 7$) și servește la efectuarea probelor redox și la verificarea prezentei anionilor NO_2^- , NO_3^- ;
- o porțiune (aproximativ două treimi din soluție) se neutralizează cu acid azotic 2 M și servește la efectuarea probelor de verificare ale grupelor de anioni cu Ag^+ și Ba^{2+} și la efectuarea reacțiilor de identificare.

Probele redox

Se efectuează pe o porțiune din soluția sărurilor de sodiu ale anionilor, neutralizată cu acid acetic.

Proba cu KMnO_4

Mod de lucru:

2 – 3 picături din soluția sărurilor de sodiu ale anionilor neutralizată cu CH_3COOH , se tratează cu 3 – 4 picături H_2SO_4 diluat și se agită. Se adaugă 1 – 2 picături soluție KMnO_4 și se observă modificările de culoare.

Proba cu KI

Mod de lucru:

2 – 3 picături din soluția sărurilor de sodiu ale anionilor neutralizată cu CH_3COOH , se tratează cu 3 – 4 picături H_2SO_4 diluat și se agită. Se adaugă 1 – 2 picături soluție KI și se observă modificările de culoare. În cazul în care se observă brunifierea soluției, se adaugă 5 – 6 picături CHCl_3 și se agită energic (în prezența iodului, stratul cloroformic se colorează în violet).

Verificarea prezentei ionilor NO_2^- și NO_3^-

Verificarea prezentei ionilor NO_2^- și NO_3^- se face pe o porțiune din soluția sărurilor de sodiu ale anionilor neutralizată cu CH_3COOH .

Ionii NO_2^- și NO_3^- se identifică prin reacțiile de formare a inelului de sulfat nitrozil feros de culoare brună.

Verificarea prezentei grupelor de anioni prin precipitare cu Ag^+ și Ba^{2+}

Verificarea prezenței grupelor de anioni se face pe o porțiune din soluția sărurilor de sodiu ale anionilor, neutralizată cu HNO_3 2 M.

Mod de lucru:

Se adaugă soluție de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ în exces până la precipitare. Dacă nu se formează precipitat, proba de analizat nu conține anioni din grupele III, IV, VI. Dacă se formează precipitat, proba de analizat poate conține anioni din grupele III, IV, VI, VII. În soluție se cercetează prezența anionilor din grupele I, II, V.

Precipitatul se filtrează și se tratează cu HNO_3 2N în exces.

Dacă precipitatul se dizolvă total, proba de analizat nu conține anioni din grupa a VI-a; în soluție se cercetează prezența anionilor din grupele III, IV, VII.

Se adaugă HCl 2N picătură cu picătură; dacă s-a format un precipitat, proba de analizat conține anioni din grupa a VII-a. Se filtrează soluția.

În soluție se fac reacții de identificare a anionilor grupelor III – IV (exemplu: dacă se adaugă NaOH 2 M picătură cu picătură, la zona de contact se formează un inel colorat, indicând prezența anionilor CrO_4^{2-} sau $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Peste soluția care poate conține anioni din grupele I, II, V se adaugă o soluție de AgNO_3 în exces până la precipitare, în cazul în care se formează precipitat.

Dacă nu se formează precipitat, proba de analizat nu conține anioni din grupele I, II. Dacă se formează precipitat, proba de analizat conține anioni din grupele I și/sau a II-a, iar în soluție se cercetează prezența anionilor din grupa a V-a. Se filtrează soluția, iar precipitatul se tratează cu HNO_3 2N în exces, la încălzire. Dacă precipitatul se dizolvă total, proba de analizat nu conține anioni din grupa I; în soluție se cercetează prezența anionilor din grupa a II-a. Dacă precipitatul nu se dizolvă sau se dizolvă parțial, proba de analizat conține anioni din grupa I, iar soluția poate conține anioni din grupa a II-a. Se filtrează soluția și în ea se verifică prezența anionilor din grupa a II-a.

Analiza amestecului de halogenuri Cl^- , Br^- , I^-

Dacă a fost identificată prezența grupei I de anioni și precipitatul este colorat în galben, este necesară verificarea prezenței anionilor Cl^- , Br^- ,

Analiza amestecului de ioni halogenură are la bază diferența de solubilitate a sărurilor lor de argint în NH_3 . Clorura și bromura de argint se dizolvă în exces de NH_3 , cu formarea aminelor complexe, în timp ce AgI , practic, nu se dizolvă.

După separarea precipitatului de AgI , aminocomplecșii se descompun cu hidrogen sulfurat (precipită Ag_2S).

După separarea Ag_2S , soluția se acidulează cu H_2SO_4 1 M și se identifică ionul Br^- (de exemplu cu apă de clor în prezența cloroformului).

Ionul Cl^- se poate identifica, de exemplu, prin reacția cromilului.

Analiza amestecului de ioni CN^- , Cl^- , Br^- , I^-

Dacă în probele preliminare s-au făcut observații cu privire la prezența ionului CN^- și dacă în proba de verificare cu Ag^+ s-a format un precipitat galben, este necesară verificarea prezenței anionilor CN^- , Cl^- , Br^- , I^- în amestec. Analiza amestecului se face în soluția sărurilor de sodiu ale anionilor.

Analiza amestecului de ioni CN^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Dacă a fost identificată prezența grupei I de anioni, precipitatul format cu AgNO_3 este roșu-portocaliu și, de asemenea, dacă în probele preliminare s-au făcut observații cu privire la prezența anionului CN^- , este necesară verificarea prezenței ionilor CN^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ în amestec.

Exemplu:

Anionul CN^- se poate identifica prin deplasarea HCN cu CO_2 la $\text{pH} \sim 8,5$ creat de NaHCO_3 . Soluția rămasă după îndepărtarea ionului CN^- , se tratează cu FeCl_3 , în prezența ionului SCN^- , se colorează în roșu-sânge, iar ionul $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ determină formarea unui precipitat albastru, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, albastrul de Berlin.

După separarea precipitatului, în soluția obținută se adaugă soluție de FeSO_4 . Formarea unui precipitat albastru ($\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, albastrul de Turnbull, indică prezența ionului $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Analiza amestecului S^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Dacă în probele preliminare se fac observații cu privire la prezența unor anioni proveniți de la sulf, este necesară verificarea prezenței acestor ioni în amestec.

Exemplu:

Se verifică prezența ionului Sn^{2-} prin reacția cu nitroprusiat de sodiu în mediu bazic. Dacă se formează o colorație violetă, anionul S^{2-} este prezent în proba de analizat și este necesară îndepărtarea lui prin precipitare cu CdCO_3 , sub formă de CdS .

În soluția rămasă după îndepărtarea ionului S^{2-} , se verifică prezența anionilor oxigenați ai sulfului, cu $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Anionii SO_3^{2-} și SO_4^{2-} formează precipitate albe, iar ionul $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ rămas în soluție, se verifică prin reacții specifice.

Precipitatul constituit din SrSO_3 și SrSO_4 se tratează cu HCl 2 M: SrSO_4 nu este solubil și se separă prin filtrare, iar în soluție se identifică ionul SO_3^{2-} prin reacții de identificare specifice.

Analiza amestecului de ioni NO_2^- , NO_3^-

Dacă la verificarea prezenței ionilor NO_2^- , NO_3^- prin reacția de obținere a inelului de sulfat nitrozil feros proba pentru ionul NO_2^- este pozitivă, ionul NO_3^- se poate identifica după îndepărtarea anionului NO_2^- .

Ionul NO_2^- se poate descompune în prezența ureei (metoda Piccini), a azidei de sodiu (metoda Sommer-Pincas) și a sărurilor de amoniu.

Exemplu:

Analiza amestecului NO_2^- , NO_3^- se face în soluția sărurilor de sodiu ale anionilor neutralizată cu CH_3COOH .

Metoda Piccini

2 mL din soluția sărurilor de sodiu ale anionilor se aduc într-o eprubetă. Se adaugă H_2SO_4 1 M și uree solidă, în porțiuni mici, sub agitare continuă. În soluția obținută se verifică prezența ionului NO_3^- prin reacții specifice.

BIBLIOGRAFIE

Materialul bibliografic a fost aranjat în ordinea anilor de apariție.

1. Chimie analitică – semimicroanaliza, R. Ripan, E. Popper, C. Liteanu, *Editura Tehnică*, București, 1954.
2. Chimie analitică, G. Popa, I. A. Paralescu, *Editura Didactică și Pedagogică*, București, 1977.
3. Chimie analitică, C. Nedea, *Editura Didactică și Pedagogică*, București, 1979.
4. Chimie analitică calitativă, L. Kékedy, *Editura Scrisul Românesc*, Craiova, 1982.
5. Lucrări de laborator de chimie generală, I. Gănescu, O. Rusu, L. Chirigiu, *Editura Chimenerg Craiova*, 1995.
6. Chimie analitică – lucrări practice, V. Dorneanu, M. Stan, Reprografia U.M.F. Iași, 1996.
7. Lucrări de laborator de chimie anorganică – nemetalele, I. Gănescu, M. Mureșeanu, L. Chirigiu, *Editura Chimenerg Craiova*, 1995.
8. Chimie și probleme de chimie, I. Bolocan-Viașu, G. Chirigiu, L. Chirigiu, *Editura Sibila Craiova*, 1996.
9. Lucrări de laborator de chimie anorganică – metalele, I. Gănescu, L. Chirigiu, M. Mureșeanu, L. Ivănuș, *Editura Sitech Craiova*, 1997.
10. Analiză calitativă – baze practice, C. M. Monciu, A. Neagu, A. Nedelcu, C. Aramă, C. Constantinescu, *Editura Tehnoplast*, București, 2001.
11. Chimie analitică calitativă, L. Chirigiu, *Editura Învățământului*, Craiova, 2002.
12. Chimie anorganică, L. Chirigiu, E. Nițulescu, M. Tătucu, I. Bolocan-Viașu, *Editura Medicală Universitară*, Craiova, 2004.
13. Chimie analitică calitativă, L. Chirigiu, *Editura Universitaria*, Craiova, 2005.
14. Prepararea soluțiilor în laboratoarele de Chimie, Medicină și Farmacie, L. Chirigiu, M. Licuț, *Editura Universitaria*, Craiova, 2006.
15. Chimie analitique qualitative, L. Chirigiu, C. Ștefan, *Editura Medicală Universitară*, Craiova, 2009.
16. Analiza organică calitativă, S. Radu, L. Chirigiu, M. Mogoșanu, *Editura Sitech*, Craiova, 2009.
17. Analiza chimică a alimentelor, L. Chirigiu, M. V. Bubulică, L. Radu, *Editura Sitech*, Craiova, 2010.