

SIMONA GABRIELA BUNGĂU
DANA COPOLOVICI ♦ LUCIAN COPOLOVICI
MIHAELA ALEXANDRA BOGDAN

CHIMIE ANALITICĂ

ANALIZA CALITATIVĂ

EDIȚIA A III-A



EDITURA
UNIVERSITĂȚII
DIN ORADEA

SIMONA GABRIELA BUNGĂU
DANA COPOLOVICI LUCIAN COPOLOVICI
MIHAELA ALEXANDRA BOGDAN

CHIMIE ANALITICĂ

ANALIZA CALITATIVĂ

EDIȚIA A III-A



**EDITURA
UNIVERSITĂȚII
DIN ORADEA**

2024

Desen copertă și figurile IV.1., V.3., VII.1:
Arh. Dr. Ioana Francesca Hanga-Fărcaș

© Copyright Editura Universității din Oradea, 2024
Str. Universității nr. 1, C.P. nr. 114, O.P. 1 Oradea
Tel./fax: 0259408221
e-mail: editura@uoradea.ro ; editura.uo@gmail.com

ISBN 978-606-10-2356-1

Editura Universității din Oradea este recunoscută CNCS.

CUPRINS

CUVÂNT ÎNAINTE	7
CAPITOLUL I. INTRODUCERE ÎN ANALIZA CALITATIVĂ	9
I.1. Obiectul chimiei analitice și importanța sa pentru învățământul farmaceutic.....	9
I.2. Ramurile chimiei analitice.....	10
I.3. Tehnici în chimia analitică.....	10
I.4. Chimia analitică calitativă și cantitativă	11
I.5. Clasificarea metodelor de analiză	11
I.6. Criterii de alegere a metodei de analiză.....	13
I.7. Aplicațiile chimiei analitice.....	14
CAPITOLUL II. APARATURA ȘI USTENSILELE DE LABORATOR ÎN ANALIZA CALITATIVĂ.....	15
II.1. Vase din sticlă	15
II.2. Vase din porțelan.....	16
II.3. Spălarea vaselor de laborator	17
II.4. Becuri de gaz	18
II.5. Agitator magnetic fără/cu încălzire	18
II.6. Balanța.....	19
II.7. Spatule și linguri.....	21
II.8. Centrifuga.....	22
II.9. Accesorii metalice	22
CAPITOLUL III. PRINCIPALELE OPERAȚII ÎN ANALIZA CALITATIVĂ	23
III.1. Clasificarea etapelor analizei calitative.....	23
III.2. Luarea probei pentru analiză.....	23
III.3. Dizolvarea probei pentru analizat	26
III.3.1. Dizolvarea în soluție	26
III.3.2. Dezagregarea	31
III.4. Precipitarea componentelor în vederea separării	32
III.5. Separarea precipitatelor.....	33
III.6. Evitarea pierderilor	36
CAPITOLUL IV. REACȚII ANALITICE ȘI REACTIVI UTILIZAȚI ÎN ANALIZA CALITATIVĂ.....	37
IV.1. Caracterul analitic al moleculelor și ionilor.....	37
IV.1.1. Ionii. Definiție, clasificare, proprietăți	38
IV.2. Echilibre în soluție	39
IV.2.1. Soluții	39

IV.3. Reacții totale și reacții parțiale.....	44
IV.4. Abordarea cinetică a echilibrului chimic. Legea acțiunii maselor.....	45
IV.4.1. Factori care influențează echilibrul chimic. Principiul lui Le Chatelier - Braun	46
IV.5. Amfoliți.....	48
IV.6. Apa, component al soluției	49
IV.6.1. Disocierea apei	49
IV.6.2. pH-ul.....	50
IV.7. Alegerea reacțiilor analitice	51
IV.8. Caracteristicile reacțiilor analitice	53
IV.8.1. Perceptibilitatea	53
IV.8.2. Selectivitatea	54
IV.8.3. Sensibilitatea	57
IV.9. Clasificarea reacțiilor de recunoaștere	59
IV.10. Modul de execuție a reacțiilor de recunoaștere.....	62
IV.10.1. Reacții pe cale umedă.....	62
IV.10.2. Reacții pe cale uscată.....	64
IV.11. Reactivi utilizați în analiza calitativă.....	65
IV.11.1. Clasificarea reactivilor.....	65
IV.11.2. Criterii de alegere a reactivilor	66
CAPITOLUL V. ANALIZA CATIONILOR.....	68
V.1. Clasificarea ionilor	68
V.2. Mersul general al analizei cationilor	70
V.3. Separarea și identificarea cationilor grupei I (grupa HCl)	73
V.3.1. Ionul Ag^+	75
V.3.2. Ionul Pb^{2+}	77
V.3.3. Ionul Hg^+ (Hg_2^{2+} , mercuros)	78
V.4. Separarea și identificarea cationilor grupei II (grupa H_2S)	79
V.4.1. Ionul Hg^{2+} (mercuric)	85
V.4.2. Ionul Bi^{3+}	86
V.4.3. Ionul Cu^{2+}	87
V.4.4. Ionul Cd^{2+}	88
V.4.5. Ionul As^{3+}	89
V.4.6. Ionul Sn^{2+}	90
V.4.7. Ionul Sb^{3+}	90
V.5. Separarea și identificarea cationilor grupei III (grupa $(\text{NH}_4)_2\text{S}$)	91
V.5.1. Ionii Fe^{2+} și Fe^{3+}	94
V.5.2. Ionul Cr^{3+}	97
V.5.3. Ionul Al^{3+}	98
V.5.4. Ionul Co^{2+}	99
V.5.5. Ionul Ni^{2+}	99

V.5.6. Ionul Mn^{2+}	101
V.5.7. Ionul Zn^{2+}	102
V.6. Separarea și identificarea cationilor grupei IV (grupa $(NH_4)_2CO_3$)	102
V.6.1. Ionul Ca^{2+}	105
V.6.2. Ionul Sr^{2+}	106
V.6.3. Ionul Ba^{2+}	106
V.7. Separarea și identificarea cationilor grupei V (fără reactiv de grupă) .	108
V.7.1. Identificarea Mg^{2+}	109
V.7.2. Identificarea K^+	112
V.7.3. Identificarea Na^+	113
V.7.4. Identificarea Li^+	114
V.7.5. Identificarea NH_4^+	114
CAPITOLUL VI. ANALIZA ANIONILOR.....	117
VI.1. Generalități	117
VI.1.1. Definiție. Clasificare.....	117
VI.1.2. Analiza anionilor	118
VI.2. Anionii grupei I.....	121
VI.2.1. Ionul Cl^-	122
VI.2.2. Ionul ClO^-	123
VI.2.3. Ionul Br^-	124
VI.2.4. Iod molecular.....	125
VI.2.5. Ionul I^-	125
VI.2.6. Ionul CN^-	126
VI.2.7. Ionul SCN^-	127
VI.2.8. Ionul $[Fe(CN)_6]^{4-}$	128
VI.2.9. Ionul $[Fe(CN)_6]^{3-}$	128
VI.3. Anionii grupei II	129
VI.3.1. Ionul S^{2-}	129
VI.3.2. Ionul NO_2^-	129
VI.3.3. Ionul CH_3COO^-	131
VI.3.4. Ionul $HCOO^-$	131
VI.4. Anionii grupei a III-a	132
VI.4.1. Ionul CO_3^{2-}	132
VI.4.2. Ionul SO_3^{2-}	133
VI.4.3. Ionul $C_2O_4^{2-}$	134
VI.4.4. Ionul $C_4H_4O_6^{2-}$	135
VI.4.5. Ionul $C_6H_5O_7^{3-}$	136
VI.5. Anionii grupei a IV-a.....	136
VI.5.1. Ionul $S_2O_3^{2-}$	137
VI.5.2. Ionii CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$	138
VI.5.3. Ionul PO_4^{3-}	139

VI.6. Anionii grupei a V-a	139
VI.6.1. Ionul NO_3^-	140
VI.6.2. Ionul MnO_4^-	141
VI.7. Anionii grupei a VI-a	142
VI.7.1. Ionul SO_4^{2-}	142
VI.8. Anionii grupei a VII-a	143
CAPITOLUL VII. SISTEMATICA ANALIZEI.....	144
VII.1. Generalități	144
VII.2. Analiza preliminară	144
VII.2.1. Încălzirea în tubușor (Reacția în tub închis).....	146
VII.2.2. Colorația flăcării.....	149
VII.2.3. Încălzirea pe cărbune.....	151
VII.2.4. Formarea perlelor de borax	153
VII.2.5. Comportarea față de bazele tari.....	155
VII.2.6. Comportarea față de acidul sulfuric	156
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ ȘI COMPLEMENTARĂ	161
ANEXE.....	163
Anexa 1. Reactivi organici utilizați la determinarea cationilor.....	163
Anexa 2. Reactivi organici utilizați la determinarea anionilor.....	164

„Un bun chimist este de douăzeci de ori mai folositor decât cel mai bun poet.”

Ivan Turgheniev în „Părinți și copii” (1862)

„Chimia este o știință care va avea asupra vieții o influență imensă și o amplă aplicare.”

Goethe

„Pământul? Un accident cosmic. Viața? Un accident chimic. Omul? Un accident biologic.”

aforism de Valeriu Butulescu în „Stepa memoriei”

CUVÂNT ÎNAINTE

Lucrarea de față se dorește a fi o variantă întinerită, mai simplă, mai ușor de asimilat, a volumului apărut în 2014, dedicat *Chimiei analitice calitative*. Prin urmare, conținutul este constituit din aceleași părți (introducerea în această materie, bazele teoretice și practice necesare unor cunoștințe minime în domeniu și, în mod obligatoriu, aplicații practice care au rolul de a particulariza cunoștințele teoretice). Scopul a fost ca acestea să fie revizuite, îmbogățite cu imagini de la activitățile practice din cadrul disciplinei, iar în unele capitole informațiile au fost reduse sau altfel sistematizate, pentru a fi mai la îndemâna studenților, păstrând acele exemple/reacții care sunt relevante și sunt efectuate în laborator.

După zeci de ani de experiență la catedră și în cercetare, precum și mai bine de 10 ani de la apariția ultimei ediții a acestei cărți, era momentul unei înnoiri, cu o viziune îmbogățită asupra unora dintre subiecte, cu exemple practice care să țină cont de disponibilitatea tinerei generații și de posibilitățile oferite de infrastructura și dotarea existentă.

Deși chimia analitică, în special analiza calitativă anorganică, este o disciplină cu caracter preponderent practic, partea teoretică are totuși o mare importanță pentru formarea și pregătirea farmaciștilor, chimiștilor și inginerilor din industrie (farmaceutică, alimentară, textilă, a materialelor de construcții, petrolieră etc), specialiștilor în protecția mediului etc. Aceștia trebuie să cunoască bine teoriile fenomenelor chimice pe care le întâlnesc în practica de laborator, etapele unei analize propriu zise, precum și diferitele tehnici de analiză. Fenomenele care au loc trebuie înțelese, deci lămurite, iar în final se impune formularea concluziilor corespunzătoare, respectiv întocmirea unor buletine de analiză corecte.

Pregătirea științifică temeinică a specialiștilor este deci necesară deoarece, datorită numeroaselor aplicații în atât de multe domenii – enumerate și mai sus, chimia analitică intervine major în practică, atât în industrie, cât și în laborator, în cercetare, uneori chiar în viața de zi cu zi.

Pornind de la aceste premise, autorii și-au dat silința să alcătuiască un manual revizuit – ediția a III-a, în care teoria să se împletească cu noțiunile practice într-un mod mai simplu, mai ușor asimilabil de către studenți, cu aplicabilitate reală, păstrând totuși, în mare parte, conținutul anterior al lucrării. Materialul de față se constituie astfel într-un suport de curs și aplicații practice, de uz didactic, pentru a servi ca instrument în activitatea de asimilare a cunoștințelor din acest domeniu al chimiei analitice. De menționat că toate fotografiile inserate în carte au fost realizate în timpul lucrărilor practice de laborator, de la disciplină.

Cunoștințele teoretice dobândite prin lecturarea acestei cărți îngăduie studenților ori celor interesați să întrebuințeze rațional și practic noțiunile importante de analiză calitativă, sau reamintirea lor succintă.

Neavând pretenția că prin acest mod de abordare, analiza calitativă a substanțelor anorganice se reduce la conținutul acestui volum, autorii asigură de utilitatea acestuia pe toți cei care folosesc chimia analitică în pregătire sau activitate, mai ales pe studenții viitori specialiști în domeniul Farmacie, și rămân recunoscători pentru orice sugestii care ar duce la optimizarea acestui material.

Oradea, octombrie, 2024

Autorii

CAPITOLUL I

INTRODUCERE ÎN ANALIZA CALITATIVĂ

Acest capitol de început are rolul de a face o introducere în ceea ce înseamnă analiza calitativă, cu importanța și utilitatea sa, alături de prezentarea unor prime noțiuni de inițiere în studiul chimiei analitice, noțiuni fundamentale, care să pună baze corecte și solide studiului acestei discipline.

I.1. Obiectul chimiei analitice și importanța sa pentru învățământul farmaceutic

CHIMIA ANALITICĂ poate fi definită ca fiind știința caracterizării și determinării chimice sau știința principiilor, metodelor de identificare și determinare a componenței atomice, moleculare, fazice și de structură. Această disciplină ocupă în învățământul fundamental farmaceutic un loc important, având drept scop *studiul compoziției substanțelor simple și a celor complexe, izolate sau din amestecuri*.

Materia poate fi cercetată din două puncte de vedere calitativ / cantitativ. Conform celor două aspecte, se poate vorbi despre chimia analitică calitativă și cantitativă pe de o parte, respectiv despre analiza calitativă și cantitativă pe de altă parte. Chimia analitică nu se poate confunda cu analiza chimică.

ANALIZA CHIMICĂ reprezintă ansamblul metodelor de detectare și determinare a compoziției chimice din cele mai diverse probe.

În orice abordare analitică, aspectul calitativ precede obligatoriu aspectul cantitativ, adică este necesar ca mai întâi să se cunoască compoziția în specii/elemente chimice și apoi să se determine raportul cantitativ al acestora în proba supusă analizei. Procedeele și metodele de analiză au numeroase utilizări și se bazează pe o multitudine de cunoștințe din domeniul chimiei anorganice și chimiei organice, fizicii și matematicii. Controlul chimic este necesar mai ales în studiul compoziției calitative și cantitative a substanțelor, precum și în urmărirea și studiul proprietăților fizico-chimice ale substanțelor (structură chimică, numărul și tipul legăturilor, grupările funcționale, aspectul stereochemic).

Pe baza celor spuse până acum, *chimia analitică se poate defini ca fiind știința ce se ocupă cu elaborarea procedeeelor și a metodelor de analiză calitativă și cantitativă, precum și cu interpretarea rezultatelor analitice, adică a informațiilor ce se obțin prin aceste metode.*

I.2. Ramurile chimiei analitice

Chimia analitică are în componența sa:

- **analiza calitativă anorganică** studiază prezența / absența unui element / compus anorganic într-o probă.
- **analiza calitativă organică** stabilește prezența/absența unui compus organic / grupe funcționale într-o probă.
- **analiza cantitativă** determină cantitatea de element / substanță dintr-o probă.

I.3. Tehnici în chimia analitică

În cadrul chimiei analitice există tehnici utilizate speciale, bazate în special pe aparatură, pentru analiza probelor complexe în ceea ce privește detectarea și stabilirea compoziției:

- **Separarea chimică** – proces esențial atunci când se lucrează cu amestecuri complexe și matrici complicate (spre exemplu, extractele de plante de natură organică). În laboratoarele de specialitate, metoda de separare chimică a fost înlocuită de metodele moderne, bazate pe cromatografia de lichide în special cromatografia de înaltă performanță (HPLC).
- **Titrimetria** (volumetria) – metodă a analizei chimice în care cantitatea de substanță este determinată prin măsurarea cu precizie a volumului unei reactant care reacționează cu substanța de interes.
- **Spectroscopia** – tehnică analitică ce utilizează interacțiunea între materie și radiație pentru determinarea identității, a concentrației unei specii. În funcție de tipul, natura interacțiunii, spectroscopia poate să fie atomică, moleculară și nucleară. Astfel există spectroscopia de absorbție în vizibil și ultraviolet (UV-VIS), în infraroșu (IR), spectroscopia de absorbție atomică (SAA), spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (RMN), spectroscopia Raman, spectroscopia de raze X.
- **Spectrometria de masă**, se bazează pe determinarea masei moleculelor dintr-o probă prin măsurarea raportului de masă (m/z) a ionilor săi.

- Tehnici analitice utilizate frecvent, care combină metode (tehnici hibride) pentru a crește performanțele determinării din punct de vedere al caracteristicilor analitice (sensibilitate, reproductibilitate, precizie etc.), fiind enumerate mai jos:
 - Cromatografia de gaze cuplată cu spectrometria de masă (GC-MS) – tehnică utilizată pentru separarea și identificarea substanțelor organice volatile și semivolatile din amestecuri complexe (ex.: uleiuri volatile din probe biologice, în special extracte de plante, probe de aer, alimente etc.);
 - Cromatografia de lichide cuplată cu spectrometria de masă (LC-MS sau HPLC-MS) – tehnică utilizată pentru separarea și identificarea substanțelor organice din amestecuri complexe (medicamente, peptide, probe biologice etc.).

I.4. Chimia analitică calitativă și cantitativă

Compoziția unei substanțe se stabilește sub două aspecte, așa cum am mai spus, principal diferite.

- ✓ Primul aspect este cel calitativ, având ca scop identificarea naturii particulelor chimice (ioni, atomi, molecule), care formează substanța respectivă. Astfel de investigații se constituie în obiectul ***chimiei analitice calitative***.
- ✓ Cel de-al doilea aspect se referă la determinarea cantității relative de componenți identificați pe parcursul analizei calitative, ceea ce intră în preocupările ***chimiei analitice cantitative***.

Procedând la analiza sistematică a unei substanțe necunoscute, analiza calitativă precede întotdeauna analiza cantitativă.

I.5. Clasificarea metodelor de analiză

Alegerea metodelor de analiză se face cu mare atenție și discernământ, pentru asigurarea calității analitice și a parametrilor analitici optimi (exactității, preciziei și a reproductibilității rezultatelor obținute prin analiză). Trebuie precizat că, în anumite cazuri, limitele de detecție (și deci sensibilitatea metodelor de analiză) depind nu numai de metoda de analiză, ci și de natura analitului.

Componenții unei substanțe de analizat (**analiți**), funcție de cantitatea în care se regăsesc în substanța probă, pot fi:

- conținuți în cantități $> 1\%$, fiind *componenți principali / majori*;
- conținuți în proporție de $1-0,01\%$ sunt *secundari / minori*;
- conținuți în proporție $< 0,01\%$ sunt *microcomponenți / urme*.

În tabelul I.1. sunt date în ordine alfabetică câteva metode de dozare și sensibilitatea corespunzătoare acestora.

Tabel I.1. Comparație între sensibilitățile metodelor de dozare

g/L	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}
Cromatografie									
Electro-Gravimetrie									
Fluorimetrie									
Fotometrie									
Gravimetrie									
Potențiometrie									
Spectrometrie atomică									
Titrimetrie									
Voltametrie									

Considerând cantitatea de analit și de limita de detecție, analiza chimică se poate clasifica astfel:

- macroanaliza analizează 10^{-1} -1g probă, limită de detecție de 10^{-4} g
- semimicroanaliza 10^{-2} - 10^{-1} g $L_r=10^{-5}$ g
- microanaliza 10^{-3} - 10^{-2} g $L_r=10^{-6}$ g
- ultramicroanaliza 10^{-3} g $L_r=10^{-6}$ - 10^{-9} g
- submicroanaliza 10^{-6} - 10^{-3} g $L_r=10^{-9}$ - 10^{-12} g
- subultramicroanaliza $<10^{-9}$ g $L_r=10^{-12}$ - 10^{-15} g

În macroanaliză și semimicroanaliză, reacțiile se pot executa în eprubete sau pahare, precipitatele separându-se prin filtrare; în microanaliză reacțiile se execută prin tehnici de spot test (placa cu godeuri, hârtia de filtru, lama de microscop), iar separările se fac prin centrifugare. În submicroanaliză, reacțiile se execută în capilare și se observă sub lupă sau la microscop.

Orice analiză implică parcurgerea unor etape ce asigură obținerea rezultatelor optime, stabilindu-se astfel o strategie a analizei. În toate determinările analitice, etapa de măsurare este precedată de combinarea unui grup de alte etape, cum sunt: prelevarea probei, modificările fizice, reacțiile chimice, amestecarea și separarea.

Când concentrația substanței de determinat este destul de mare se folosesc reacții obișnuite, dar când se analizează elemente în urme este necesar să se folosească reacțiile catalitice sau metodele cinetice de analiză, a căror sensibilitate este deosebit de mare, metode de preconcentrare, automatizarea proceselor și procedeele analitice.

Sensibilitatea mare a metodelor catalitice se explică prin faptul că o cantitate foarte mică de catalizator participă la inițierea a numeroase procese elementare, determinând apariția în număr mare a particulelor de produși de reacție.

I.6. Criterii de alegere a metodei de analiză

Din informațiile furnizate până acum, se constată faptul că analistul se vede pus în fața unui vast spectru de metode de analiză, ce pot fi folosite în obținerea informațiilor dorite. Alegerea se va baza pe considerații cum sunt:

- viteza (timpul necesar măsurătorii/determinării),
- avantajele oferite de metoda aleasă,
- acuratețea acesteia,
- performanțele aparatului folosit la determinare,
- numărul de analiți ce se cere a fi determinați/dozați,
- cantitatea de probă care poate fi utilizată în analiză,
- domeniul de concentrație a analitului etc.

Succesul sau eșecul analizei este adesea dependent de selecția metodei alese, rezultatele fiind uneori puternic influențate de metoda selectată de către analist. Din păcate nu există reguli generale aplicabile atunci când, pe un criteriu, se alege o metodă de analiză sau alta, alegerea fiind numai o problemă de raționament. Abilitatea alegerii acestor metode de analiză este, în condițiile date, destul de dificilă, dar ea se dezvoltă o dată cu acumularea experienței în domeniu și punând pe primul plan scopul determinării, atunci când nu este condiționată de factori colaterali (aparatură, reactivi, cost etc.).

Selecția propriu-zisă a metodei de analiză ar trebui să depindă numai de posibilitățile sale tehnice și de limitele sale. Acestea, combinate cu cele mai convenabile facilități și echipamente de laborator accesibile, vor permite alegerea unei metode care să furnizeze informațiile necesare, cu sensibilitate cât mai ridicată și rezultate ușor reproductibile. Apoi, luând în considerare munca depusă și costul efectiv, se va reuși alegerea celei mai economice și convenabile metodă de analiză.

I.7. Aplicațiile chimiei analitice

Deoarece preocupările chimiei analitice constau tocmai în analiza și controlul substanțelor din diverse probe, aceasta are o largă aplicabilitate în toate domeniile care presupun analiza materiilor prime, produșilor intermediari și a celor finiți.

Astfel, metodele analitice și procedeele specifice acestei discipline sunt utilizate în industria chimică, industria ușoară, industria metalurgică, industria extractivă și de prelucrare a petrolului și a gazelor, în industria materialelor de construcții, industria parfumurilor și produselor cosmetice, industria alimentară etc.

Nu în ultimul rând trebuie amintită industria de medicamente în cadrul căreia analiza și controlul medicamentelor obținute sunt esențiale, începând cu materiile prime, produsele finite, stabilitatea medicamentelor, componența acestora / conținutul în substanță activă etc.

Acest control este asigurat la nivel național de către Agenția Națională a Medicamentului și Dispozitivelor Medicale din România (ANMDMR), de laboratoarele județene de analiză și control, în laboratoarele specializate din cadrul fabricilor de medicamente și în laboratoarele sau pe mesele de analiză din farmacii.

De asemenea, informațiile furnizate de chimia analitică se folosesc în laboratoarele clinice, laboratoarele de cercetare ale diferitelor discipline cum sunt: biochimia, biologia, agricultura, zootehnia etc.

CAPITOLUL II

APARATURA ȘI USTENSILELE DE LABORATOR ÎN ANALIZA CALITATIVĂ

Pentru ca analizele chimice să se desfășoare în mod optim din punctul de vedere al analizei calitative, este obligatorie respectarea unor condiții de lucru ce se impun în cadrul laboratorului unde se desfășoară activitatea, privind aparatura, ustensilele de laborator și echipamentul.

II.1. Vase din sticlă

Majoritatea vaselor utilizate în analiza calitativă sunt confecționate din sticlă. Printre acestea se numără: eprubetele de diverse mărimi, pahare cilindrice (Berzelius), de la 25 cm³ la 1000 cm³, baloane cu fund plat de 50 - 100 cm³, flacoane conice (Erlenmeyer) de 100 - 200 cm³, sticle de ceas cu diametru de 3 - 10 cm, pipete automate (figura II.1b.), pipete gradate, pipete cu bulă (rezervor), pipete Pasteur, tubușoare de sticlă, cilindrii gradați, pâlnii cu diametru de 3 - 10 cm, stropitor, capsule de sticlă, cristalizor cu sau fără cioc, baghete de sticlă cu diametru de 3 - 5 mm și lungime de 10 - 15 cm, pâlnii de separare, pâlnii de sticlă pentru filtrare rapidă la vid, exicator de sticlă, set de site pentru cernut materialele de analizat omogenizate, tuburi capilare, mojar de porțelan sau de sticlă pentru triturare, plăci de sticlă pentru întins straturi subțiri, sticle de reactivi diverse, fiole de cântărire cu capac, baloane cotate destinate preparării soluțiilor de o concentrație dată etc. În figura II.1a. sunt prezentate câteva vase din sticlă, utilizate frecvent în laborator.

Eprubetele se păstrează în stative metalice, din lemn sau de plastic, inclusiv în timpul lucrului.

Dintre vasele de sticlă, unele trebuie să aibă anumite dimensiuni și să fie confecționate din sticle speciale rezistente la presiuni scăzute și temperaturi înalte sau temperaturi scăzute. La utilizarea vaselor de sticlă trebuie să se țină seama că sticla (mai ales sticla obișnuită, ordinară, ce conține silicați de sodiu și de calciu) este atacată de apa distilată și de soluțiile de reactivi, atac ce este proporțional cu temperatura. Este recomandabil ca vasele noi din sticlă să se clătească cu apă distilată, înainte de întrebuințare, și să se fiarbă câteva ore.

**a.****b.****Fig.II.1.a.**Vase de sticlă și porțelan; **b.** Pipete automate

Apa distilată este mai agresivă față de sticlă decât acizii diluați. Hidroxizii alcalini și carbonații alcalini atacă și dizolvă sticla într-o măsură mai mare. Nici soluțiile diverselor săruri nu sunt indiferente față de sticlă, atacând-o. Din aceste considerente, numeroși reactivi se livrează de către fabricile producătoare, în flacoane de material plastic.

Pentru lucrul efectiv în laborator, se utilizează vase confecționate din sticle speciale, mai rezistente la agenții chimici, cum sunt sticlele de potasiu, de cuarț etc., cu coeficienți de dilatare mici (Rasoterm-Jena, Duran, Pyrex, ultimele fiind rezistente și la șocuri mecanice, loviri). De remarcat că vasele confecționate din sticlă de cuarț sunt foarte rezistente la temperaturi ridicate (până la aprox. 1300-1400 °C) și foarte rezistente față de soluțiile de acizi / acide (mai puțin față de acidul boric și acidul fosforic), dar acestea sunt atacate de către alcaliile topite sau dizolvate și de către toți oxizii metalici (oxizi bazici).

II.2. Vase din porțelan

În numeroase operații analitice se utilizează vase confecționate din porțelan de foarte bună calitate, de regulă smălțuite în interior, feldspatul ce intră în compoziția smalțului conferindu-le o rezistență chimică, termică și mecanică mare.

Dintre vasele de laborator confecționate din porțelan se pot menționa capsule, creuzete și capace de creuzet, nacele (utilizate pentru

mineralizarea substanțelor organice), plăci cu godeuri (adâncituri), mojar cu pistil pentru triturare, linguri și spatule, pâlnii filtrante-Büchner sau Hoffman, plăci de porțelan pentru exicator, plăci de porțelan nesmălțuite pentru uscarea precipitatelor etc.

Dintre aceste vase, se lucrează la cald numai cu capsule și creuzete, (cu acestea din urmă până la aprox. 1000 °C). Încălzirea acestor vase trebuie să se facă treptat, la început cu flacără mică, apoi prin creșterea treptată a temperaturii. Dacă se ajunge rapid la temperaturi ridicate, vasele de porțelan se sparg și se pierde proba de analizat, adesea în faze avansate de lucru, ceea ce necesită reluarea analizei.

II.3. Spălarea vaselor de laborator

Siguranța rezultatelor analitice, depinde în mare măsură de acuratețea cu care se lucrează, această acuratețe depinzând de calitatea / cantitatea cunoștințelor analistului, de îndemânarea sa, de interesul lui, de puritatea reactivilor, de curățenia vaselor și a ustensilelor de laborator etc. Adesea, lucrul neglijent, utilizarea vaselor murdare sau incorect spălate, duce la rezultate analitice eronate.

Spălarea vaselor de laborator din sticlă se face în funcție de natura lor și a substanțelor care au intrat în contact cu acestea. Astfel, vasele din sticlă se spală cu **amestec sulfocromic** (dicromat de potasiu + acid sulfuric concentrat), acesta fiind un oxidant puternic și având proprietatea de a îndepărta grăsimea ori alte impurități organice de pe pereții vaselor, mai ales la cald. Dacă se lucrează la rece, pereții vaselor trebuie să stea în contact cu amestecul cromatic câteva ore.

Vasele de sticlă se mai pot spăla cu soluții concentrate de acizi tari (mai ales acid sulfuric și acid azotic), cu soluții de hidroxizi alcalini în etanol, cu soluții apoase de săpun sau cu soluții de detergenți.

Indiferent cu ce agent chimic se spală vasele, după spălare, acestea se clătesc bine, de mai multe ori cu apă de robinet, iar în final, se clătesc cu apă distilată (de 2-3 ori) și se pun la uscat pe stativ de laborator; vasele de sticlă se pot usca și în etuvă. Vasele de laborator se pot șterge la exterior, dar interiorul lor nu se șterge niciodată.

Vasele de porțelan, creuzete și capsule, se spală prin fierbere cu soluții de acizi tari ori disulfat de potasiu încălzit în vas până la topire, după care se clătesc cu apă de robinet, respectiv cu apă distilată. Adesea, la

spălare, se utilizează perii speciale de diverse mărimi, pentru eprubete mici și mari și pentru biurete sau sticle de reactivi. Se consideră că un vas este bine spălat dacă picăturile de lichid nu mai aderă pe pereții săi.

II.4. Becuri de gaz

Pentru executarea diverselor operații analitice, de obicei, este necesară încălzirea substanțelor solide ca atare sau în amestecuri cu diverși reactivi (la proba în tub închis sau pe capac de creuzet, reacția perlei etc.), ori este obligatorie încălzirea unor soluții. În acest scop, se utilizează becuri de gaz cum sunt becurile Bunsen (fig. II.2), Mecker sau Teclu.

Diferența între diversele tipuri de becuri de gaz o reprezintă temperatura și dimensiunea flăcării, în general becurile Teclu utilizându-se în cazul în care este necesară o temperatură de lucru mare. Încălzirea se face direct pe flacără deschisă sau pe sită, treptat, până la atingerea temperaturii de lucru. O încălzire bruscă a vaselor de sticlă sau din porțelan duce de regulă la spargerea lor și la pierderea soluțiilor sau a topiturilor, analiza trebuind să fie reluată de la început.



Fig.II.2. Bec de gaz

Uneori, pentru a obține temperaturi ridicate (peste 800 °C) și pentru a observa ceea ce se întâmplă în flacără (reacția flăcării sau a perlei de borax), becul trebuie bine reglat, astfel încât să se observe clar, flacăra oxidantă și cea reducătoare.

Mai ales la executarea perlelor de borax sau de fosfat, ori la efectuarea reacțiilor pe cărbune, este necesară evitarea căderilor de substanțe în interiorul becurilor de gaz, deoarece aceste substanțe obturează diuza, ceea ce reduce debitul de gaz și, implicit, temperatura flăcării.

II.5. Agitator magnetic fără/cu încălzire

Pentru efectuarea unor etape în analiza chimică este necesară utilizarea constantă a agitării unor amestecuri de substanțe la temperatura camerei sau la temperatură înaltă, în vederea dizolvării sau executării unei reacții chimice. În



Fig.II.3. Agitator de laborator tip Vortex

acest caz se folosesc agitatoare magnetice fără/cu încălzire.

II.6. Balanța

În analiza calitativă, se utilizează de obicei, pentru cântărirea substanțelor și a vaselor de laborator necesare, balanța tehnică, ce are o sensibilitate de 10^{-2} - 10^{-3} g și balanța analitică, având diferite sensibilități, de la 10^{-4} la 10^{-8} g.

Pentru păstrarea exactității și preciziei balanței tehnice, aceasta trebuie menținută într-o stare de curățenie perfectă. În general, balanța nu se păstrează și nu se utilizează în laboratoare cu atmosferă corozivă, ci ar trebui să existe o încăpere special amenajată, ferită de curenții de aer și prevăzută cu console stabile ca suport pentru balanțe.

Cântăririle la balanță se fac pe fiole de cântărire, hârtii de filtru, hârtie albă curată, pe folii de mase plastice, pe sticle de ceas sau în creuzete.

Observație: Nu se pune niciodată substanța direct pe platanul balanței și nici vase cu temperatură ridicată!

Un lucru important de reținut este faptul că de mecanismele de reglare a balanței se ocupă numai specialistul, atingerile și manipulările neavizate ducând la dereglarea acesteia.

Caracteristicile unei balanțe sunt:

1. **Sensibilitatea** – numărul de diviziuni de pe scală cu care se deplasează acul indicator pentru o sarcină de 1 mg, sau numărul de mg necesar pentru devierea acului indicator cu 1 diviziune.
2. **Precizia** – măsura gradului reproductibilității datelor obținute la cântăriri succesive ale aceluiași obiect.
3. **Exactitatea** – diferența dintre valoarea masei cântărite și valoarea reală.

Figura II.4. prezintă câteva tipuri de balanțe. Clasificarea balanțelor analitice se poate face după valoarea sensibilității, așa cum se prezintă și în tabelul II.1.



a.



b.

Fig.II.4. Balanța analitică: **a.** cu un singur taler; **b.** electronică (automată)**Tabel II.1.** Clasificarea balanțelor analitice după sensibilitate

Tipul balanței	Sensibilitatea [g/div]
Macrobalanțe	$5 \cdot 10^{-4}$ - 10^{-4}
Semimicrobalanțe	10^{-5}
Microbalanțe	10^{-6}
Ultramicrobalanțe	10^{-7} - 10^{-8}
Balanțele tehnice	10^{-2}
Balanțele farmaceutice	10^{-3}

Punctul zero al unei balanțe reprezintă poziția de echilibru a balanței neîncărcate; cântăririle se încep prin determinarea punctului zero.

Punctul de repaus al unei balanțe este dat de poziția de echilibru a unei balanțe având talerele încărcate.

Pentru cântărire la balanța analitică se respectă în mod obligatoriu următoarele **reguli**:

- *punctul zero* al balanței se controlează înainte / după orice cântărire.
- balanța se menține curată; talerul / talerele balanței se curăță de praf ori impurități, înainte de cântărire, cu o periuță moale;
- balanța va fi oprită când nu este folosită;
- cel ce lucrează la balanță trebuie să aibă mâinile curate / uscate;

- pe parcursul cântăririi, se lucrează doar prin ușițele laterale ale incintei balanței, pentru a evita introducerea în incintă a vaporilor proveniți din respirație și stingherirea cântăririi;
- adăugarea / preluarea a obiectelor / greutateăților pe/de pe talere se va face doar când balanța este oprită.
- este recomandabil ca balanța să se încarce doar până la limita de greutate maximă admisă, deoarece balanța se poate bloca; de asemenea, cu cât greutatea încărcăturii crește, cu atât scade sensibilitatea balanței;
- substanțele se vor cântări în fiole închise cu dop șlefuit; la cântărirea substanțelor în nacele, acestea se introduc în întregime în fiole speciale de cântărire (în cazul substanțelor ce pierd apa de cristalizare, care se volatilizează, ori a substanțelor ce pot absorbi gaze / apă din aer).
- sticla de ceas se va utiliza doar la cântărirea substanțelor stabile, nehidroscopice, care nu au tendința de a adsorbi unele gaze;
- pluta, hârtia obișnuită / de filtru, vasele cu amprente digitale au greutate inconstantă, nefiind cântăribile la balanța analitică;
- variațiile de temperatură (cauzate de razele soarelui, corpuri / obiecte calde, lămpi, inclusiv mâinile celui care realizează operația de cântărire) în preajma balanței vor fi evitate.

II.7. Spatule și linguri

Pentru a scoate substanțe solide din borcanele de sticlă sau de plastic, se utilizează diverse spatule și linguri, confecționate din oțel inoxidabil, sticlă acrilică sau porțelan; lingurile se confecționează din alamă și se nichează pentru a nu fi corodate de substanțele cu care se lucrează. În figura II.5. se prezintă diverse spatule și linguri din oțel folosite în laboratoarele de chimie analitică.



Fig.II.5. Spatule și linguri

Atât spatulele, cât și lingurile, trebuie să fie păstrate în stare perfect curată și uscată. De aceea nu se lasă niciodată, după utilizare, spatulele și lingurile în contact cu substanța cu care s-a lucrat.

Observație: O spatulă sau o lingură introdusă într-o substanță nu introduce într-o altă substanță decât doar după prealabilă sa curățire (prin spălare cu

apă sau cu o soluție de detergent) și ștergerea atentă, cu o cârpă curată care nu lasă scame.

II.8. Centrifuga

În general, separarea precipitatelor în microanaliza calitativă se face prin filtrare pe hârtie de filtru calitativă, introdusă într-o pâlnie de sticlă. În semimicroanaliză și microanaliză, separarea precipitatelor din soluția în care se formează se face prin centrifugare (figura II.6.).

Operația se poate executa în eprubete de centrifugă (de obicei conice), utilizând centrifugă electrică; aceasta din urmă are avantajul că se pot separa mai multe precipitate concomitent, separarea fiind mai bună, din cauza turației mult mai mari (până la 45000 ture/minut). După centrifugare, lichidul de deasupra precipitatului, numit și supernatant, se decantează. În cazul microreacțiilor, separarea precipitatelor se poate face direct pe o hârtie de filtru plană.



Fig.II.6. Centrifugă

II.9. Accesorii metalice

Analiza calitativă presupune utilizarea unor accesorii din metal, ce se folosesc în diverse scopuri. Printre acestea se numără trepiedele și stativale pentru biurete, pahare ori alte vase din sticlă ce se folosesc la realizarea unei instalații, clemele necesare fixării vaselor de sticlă, cleștele de laborator – necesar prinderii obiectelor fierbinți (de obicei, creuzete). Figura II.7. prezintă câteva tipuri de accesorii metalice folosite în laborator.



Fig.II.7. Accesorii metalice de laborator

CAPITOLUL III

PRINCIPALELE OPERAȚII ÎN ANALIZA CALITATIVĂ

III.1. Clasificarea etapelor analizei calitative

Pentru executarea corectă a unei analize calitative este necesară parcurgerea unor etape distincte, fiecare etapă corespunzând unei operații. Aceste operații, în ordinea obligatorie în care se parcurg, sunt următoarele:

- luarea probei pentru analiză;
- dizolvarea probei de analizat (aducerea în soluție);
- precipitarea componentelor în vederea separării lor;
- filtrarea și spălarea precipitatelor;
- evaporarea soluțiilor și calcinarea reziduurilor;
- evitarea pierderilor;
- executarea reacțiilor de identificare;
- rezolvarea interferențelor de reacție etc.

Fiecare dintre aceste operații sau etape trebuie parcursă cu toată atenția și acuratețea, de acestea depinzând exactitatea informațiilor ce se obțin, deci rezultatele analitice.

III.2. Luarea probei pentru analiză

Luarea probei pentru analiză este primul pas în orice experiment, studiu sau proces ce implică măsurători analitice. În mod uzual, substanța de analizat este un amestec eterogen, iar luarea probei reprezintă o decizie a analistului care presupune că proba luată reprezintă atât exact, cât și precis, întreaga cantitate de substanță supusă analizei respective. Astfel, luarea probei poate reprezenta punctul slab de pornire a unei analize, de aici generându-se un șir de erori ce conduc la rezultate false.

Prelevarea probei joacă un rol important în mod special la studiile de mediu, în analizele clinice, în analizele sensibile cu cantități infime de analit în probă. Astfel, probele sunt colectate din diverse surse luate în studiu. Măsurătorile se realizează pe subprobe, dar trebuie să specificăm că dacă o probă este dintr-un anumit sit (contaminat sau nu), nu se poate spune că este reprezentativ pentru acesta.

Luarea și pregătirea probei pentru analiză depinde de:

- scopul urmărit,
- natura substanței ce trebuie analizată (eterogenitate, uniformitate etc.),
- metodele utilizate pentru luarea probelor,
- cantitatea de probă necesară analizei.

Proba luată trebuie să fie atât exactă, cât și precisă în cadrul unui set de specificații, pentru a fi reprezentativă pentru un lot. Caracteristicile probelor trebuie să fie aceleași și pentru toate subprobele luate în lucru.

Dacă se urmărește stabilirea prin analiză a compoziției unei substanțe, aceasta trebuie adusă în stare de **puritate analitică** (puritate >99,5 %). Pentru o astfel de substanță, constantele fizice (punct de topire / fierbere, indice de refracție) sunt practic invariabile pe parcursul procedeelor de purificare cunoscute cum sunt: sublimarea, recristalizarea, distilarea fracționată, extracția cu solvenți selectivi etc. Abia după purificare și separare se pornește la analiza substanței. În astfel de cazuri luarea probei pentru analiză și pregătirea acesteia nu prezintă dificultăți deosebite.

Dacă însă trebuie să se stabilească, prin analiză, compoziția chimică a unei mase mari de substanță (zeci, sau chiar sute de tone), cum este cazul minereurilor în metalurgie și în general al mineralelor sau a șarjelor industriale de substanțe, proba pentru analiză trebuie să reprezinte cât mai fidel compoziția medie a materialului de analizat.

Prin urmare, în astfel de cazuri, trebuie să se ia o **probă medie**, de cel mult un gram, astfel:

- Dacă se analizează soluții sau amestecuri gazoase, proba medie se ia ușor, fiind vorba de amestecuri omogene.
- Dacă însă este vorba de materiale cu granulații mari și cu forma și compoziție diferite ale granulelor, luarea probei medii necesită atenție maximă, deoarece proba medie trebuie să includă material din toate granulațiile, proporțional cu cota de participare a fiecărui granulații (mass size distribution) la amestecul de analizat. Aceasta înseamnă că se iau de fapt mai multe probe medii, câte una de fiecare tip, mărime și compoziție de granulație, acestea reunindu-se apoi într-una singură, prin mărunțire și amestecare până la omogenizarea materialului mărunțit cât mai fin (mărunțirea se face prin triturare sau prin concasare) utilizând moară cu bile, cu disc, cu vibrație sau concasoare speciale. După mărunțire proba

se reduce utilizând un procedeu de reducere a mărimii probelor din care cel mai utilizat este **metoda sferturilor**.

- Pentru aceasta, materialul mărunțit se întinde sub forma unui pătrat, cu aceeași grosime a stratului, se trag diagonalele și se iau apoi două triunghiuri opuse, care se macină din nou, se întinde materialul obținut sub forma unui nou pătrat, se trag diagonalele și se iau alte două triunghiuri opuse etc. Ultima probă trebuie să aibă masă de 10-15 g, se mărunțește din nou, se cerne prin site foarte fine, aceasta reprezentând de fapt proba medie, din care se prelevează proba de analizat. Există în literatură diverse procedee derivate incluzând aici metoda conurilor, metoda de separare a solidelor prin orificii utilizând un separator Jones cu 20 sau mai multe părți, sau metoda fracțională.
- În cazul probelor lichide, o metodă simplă, eficientă și ieftină de luare a probelor implică utilizarea unei bucăți de hartie de filtru împărțită în opt părți egale. Lichidul se toarnă în picături în timp ce hârtia de filtru se învâрте lent astfel ca în opt pahare să fie aproximativ aceeași cantitate de lichid.

Mărimea probei pe care o analizăm este condiționată de compoziția substanței, adică de concentrația analitului, de natura și compoziția substanțelor utilizate la separarea și identificarea componentilor, de metodele și procedeele analitice ce se utilizează, precum și de higroscopicitatea substanței, higroscopicitatea crescând cu gradul de mărunțire.

În plus, pentru separări și identificări, se utilizează numeroase reacții de precipitare și că precipitatele se impurifică prin adsorbție. De aceea, de regulă, nu se lucrează pe probe prea mari (peste un gram) deoarece prin prelucrare rezultă cantități mari de precipitate, care, pe lângă faptul că se impurifică rapid, se filtrează și se spală greu. Trebuie reținut că analiza se execută pe întreaga cantitate de soluție ce se obține la dizolvarea probei analizate.

Pentru a se evita pierderile în timpul analizei, trebuie respectate următoarele **recomandări**:

1. Precipitățile se execută cu exces mic de reactiv, încercându-se totdeauna în primele porțiuni de filtrat dacă precipitarea este completă, prin adăugare câtorva picături din reactivul de precipitare. În cazul unei precipitări incomplete, o parte din ioni vor trece în alte grupe, reacțiile de

identificare vor fi interferate, interpretările fiind astfel susceptibile de erori.

2. Precipitatele obținute pentru fiecare grupă, trebuie spălate întotdeauna cu soluțiile indicate.

3. În timpul filtrării și spălării, trebuie să se colecteze în întregime soluțiile; în cazul transvazărilor, vasul în care s-a aflat soluția se spală o dată sau de două ori, cu aprox. 1 mL apă distilată.

4. Neutralizările se fac cu atenție, adăugându-se acidul sau baza în porțiuni mici, sub agitare.

5. Îndepărtarea substanțelor organice sau a sărurilor de amoniu prin evaporare și calcinare sunt operații care trebuie conduse cu precauție, pentru a evita pierderile prin stropire.

III.3. Dizolvarea probei pentru analizat

III.3.1. Dizolvarea în soluție

Dizolvarea substanței pentru analiză se face cu atât mai facil și rapid cu cât suprafața de contact dintre substanță și solvent este mai mare, adică cu cât substanța de analizat este mai fin pulverizată / mărunțită.

Prin dizolvare, trebuie să se aducă întreaga cantitate de probă în soluție. Se încearcă mai întâi solubilitatea substanțelor în apă, la rece / cald, iar dacă nu se dizolvă, se încearcă dizolvarea acestora în soluții de acizi (HCl, H₂SO₄, HNO₃ etc.) diluați / concentrați, la rece / cald, sau în soluții cum sunt amestecurile de acizi, ori prin dezagregare pe cale uscată.

Această operație are importanța sa deoarece executarea celei mai mari părți din analiza calitativă se execută în soluție, atât pentru cationi, cât și pentru anioni.

Încercările pentru testarea solubilității substanțelor se fac în eprubetă, pe cantități mici de substanță și cu cantități mici de solvent, sau agent de dizolvare. După stabilirea dizolvanțului potrivit, se procedează la dizolvarea unei cantități mai mari de substanță (aprox. 1/3 din ea) pentru analiza cationilor, păstrând aprox. 1/3 din probă pentru analiza anionilor și 1/3 pentru reluări / verificări.

În general, proba de analizat trebuie să fie de 0,1 - 0,5 g substanță care se dizolvă în 20 - 50 mL de apă (se dizolvă de fapt în 2-5 mL apă și se diluează cu apă la 20 - 50 mL în funcție de mărimea probei). Lucrând în soluții mai diluate, se obțin cantități mici de precipitat, care sunt mai pure, se filtrează

mai repede, se spală mai ușor, micșorându-se considerabil durata unei analize.

A. Dizolvarea în apă

La dizolvarea substanței de analizat se vor considera mai ales solubilitatea în apă a sărurilor (conform tabelului III.1.), precum și combinațiile greu solubile ce se pot forma prin interacția componentilor amestecului de analizat.

Tabel III.1. Solubilitatea sărurilor anorganice în apă/grupe analitice de anioni

Săruri	Solubile în apă	Greu solubile	Observații
I			
Cloruri	majoritatea	AgCl, Hg ₂ Cl ₂ , PbCl ₂ , CuCl, TlCl, BiOCl, SbOCl	AgCl sol. în exces de KCl, PbCl ₂ sol. în HCl
Bromuri		idem	-
Ioduri		AgI, Hg ₂ I ₂ , HgI ₂ , CuI, TlI, BiI ₃ , PbI ₂ , PdI ₂	HgI ₂ , BiI ₃ , PdI ₂ solubile în exces de KI
Cianuri	NaCN, KCN, LiCN, Ca(CN) ₂ , Mg(CN) ₂ , Sr(CN) ₂ , Ba(CN) ₂ , Hg(CN) ₂	majoritatea	Cianurile greu solubile se dizolvă în exces de soluție de KCN sau NaCN
Tiocianuri	NaSCN, KSCN, Ca(SCN) ₂ , Hg(SCN) ₂ , Sr(SCN) ₂ , Ba(SCN) ₂		-

Hexaciano ferați (II)	alcalini, magneziu, stronțiu, bariu		
Hexaciano ferați (III)	alcalini și alcalino- pământoși		
II			
Azotiți	toți	-	-
Acetați neutri			Cei bazici greu solubili
Sulfurile	alcaline, alcalino- pământoase, de amoniu	majoritatea	Cele de As, Sb, Sn solubile în Na ₂ S- tiosulfuri
Hipofosfiți	toți	-	
III			
Sulfiți	alcalini	majoritatea	-
Carbonați neutri	alcalini și de amoniu		
Carbonați acizi	alcalini, alcalino- pământoși, Mn(II), Fe(II)		
Oxalați	alcalini, amoniu		Cei ai metalelor grele, cu exces de oxalat dau complexi
Tartrați	alcalini neutri și acizi de Na, Li		
Citrați	alcalini, amoniu		
IV			
Fosfați	alcalini, amoniu	majoritatea	Cel de Fe ³⁺ dă complex cu exces de acidul fosforic
Arseniți			-
Arseniat			
Cromați	Na, K, NH ₄ , Ca, Mg, Zn, Mg(II), Fe(II)		-

Tiosulfați	alcalini		Cei de Ag, Hg dau prin hidroliză sulfuri negre
V			
Azotați	majoritatea	Azotați bazici de Bi, Pb etc.	-
Perclorați	toți	-	
Permanganati			
VI			
Sulfați	majoritatea	Ca, Sr, Ba, Pb și unii sulfați	-
Fluoruri	Na, K, NH ₄ , Ag, Hg	majoritatea	Cele de Al, Fe trivalent solubile în exces dând complecși
VII			
Silicați	alcalini	majoritatea	Din aceeași grupă fac parte și wolframati, niobații etc.

Așa cum se poate observa, majoritatea sărurilor alcaline și de amoniu, printre care azotații, clorurile, sulfații, carbonații, fosfații, acetati, citrații etc. (excepție LiF, Li₂CO₃, Li₂HPO₄) sunt solubile în apă. De altfel, majoritatea clorurilor (excepție AgCl, Hg₂Cl₂, PbCl₂, CuCl, BiOCl, TiCl, SbOCl etc.), azotaților neutri, permanganatilor, cloraților, sulfaților (excepție BaSO₄, PbSO₄, SrSO₄, CaSO₄) sunt solubili în apă.

În decursul unei analize este importantă evaluarea potențialului de obținere a unor combinații greu solubile prin interacția componentilor în soluție apoasă. De exemplu, Na₂HPO₄ și FeCl₃ sunt solubile în apă, dar prin amestecarea celor două săruri în soluție, se formează FePO₄, compus greu solubil de culoare galbenă. Prin acidularea însă a soluției cu HCl diluat, precipitatul de fosfat feric se dizolvă.

În general, dizolvarea substanței de analizat în apă poate indica prezența sărurilor alcaline (excepție Li₂CO₃, Li₃PO₄), a sărurilor de amoniu, sau a azotaților altor metale (excepție azotatul bazic de bismut), a

sulfatilor, cu excepția celor greu solubili menționați mai sus, sau a clorurilor majorității cationilor, cu excepția celor greu solubile, menționate anterior. Dacă soluțiile apoase obținute la dizolvare se tulbură, apărând un precipitat, înseamnă că substanța de analizat hidrolizează, fiind prezente săruri de staniu, stibiu și bismut, și deci trebuie utilizat la dizolvare acidul clorhidric. Pe de altă parte, controlul pH-ului soluțiilor apoase cu hârtia indicator pH universal oferă informații asupra naturii sărurilor prezente. Astfel, dacă pH-ul soluției este acid, sunt prezente săruri acide ale unor acizi tari sau de tărie mijlocie (NaHSO_4 , NaH_2PO_4 etc.) sau săruri cu hidroliză acidă (cum sunt NH_4Cl , FeCl_3 , AlCl_3 etc.).

B. Dizolvarea în acizi

Se încearcă mai întâi dizolvarea substanțelor în acizi minerali diluați. Spre exemplu, pentru 0,1 g substanță de analizat, pulverizată se utilizează aprox. 0,5 mL HCl 2N; în cazurile în care dizolvarea în acid clorhidric se face mai greu, se pot adăuga mai întâi 2-3 picături de acid clorhidric concentrat și apoi se adaugă acid clorhidric diluat. De exemplu, pentru a evita hidroliza sărurilor de bismut, staniu și stibiu, aceste săruri se umețesc întâi cu câteva picături de acid clorhidric concentrat și apoi cu acid clorhidric diluat.

După dizolvarea substanței de analizat, mai ales în HCl conc., este necesară eliminarea excesului de acid (care poate stânjeni sau împiedica mersul analizei) prin evaporare până aproape de uscare și reluarea reziduului cu apă slab acidulată. În general, nu se face o evaporare până la uscare, deoarece pot avea loc pierderi ale unor cloruri volatile cum sunt cele de mercur, arsen(III), staniu(II) etc.

În acid clorhidric se dizolvă sărurile acizilor slabi cum sunt carbonații, oxalații, fosfații, unele sulfuri (de fier, mangan, zinc etc.), arseniații, unii oxizi de staniu și stibiu etc. Dacă substanța de analizat se dizolvă în HCl , aceasta înseamnă că ea nu conține cationi din grupa analitică I (trebuie totuși verificat, deoarece PbCl_2 se dizolvă ușor în HCl 2N).

Dacă este necesară oxidarea unor cationi (ca Fe(II) , Hg(I) , As(III) etc.), la dizolvare se utilizează acid azotic concentrat, la cald, iar în unele cazuri, apă regală (pentru HgS , CoS , NiS) sau apă de brom (pentru dizolvarea Hg_2Cl_2). Și în aceste cazuri trebuie eliminat excesul de acizi sau

de brom prin evaporare până aproape de uscare. Agenții oxidanți oxidează hidrogenul sulfurat în timpul precipitării la grupa II-a, rezultând sulf coloidal care deranjează și din acest motiv trebuie eliminat excesul de oxidanți utilizați la dizolvare. Trebuie reținut că amestecul de **apă regală** se utilizează numai atunci când substanța de analizat nu se dizolvă în alți acizi.

Pe de altă parte, la dizolvarea substanței de analizat în acizi trebuie să se observe dacă în timpul dizolvării se degajă gaze. De exemplu, degajarea unor gaze (CO_2 , SO_2 , H_2S , HCN , NO_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 etc.) indică prezența în analit a carbonaților, sulfiților, sulfurilor, cianurilor, azotiților, azotaților, a clorurilor, bromurilor și iodurilor etc. Dacă degajarea SO_2 este însoțită de separare de sulf, aceasta confirmă prezența tiosulfatilor.

În general, degajarea de clor are loc din cloruri, dacă sunt prezenți oxidanți, sau la dizolvarea substanței în HCl , dacă substanța conține oxidanți, iar degajarea de brom și iod are loc la dizolvarea substanței de analizat în H_2SO_4 concentrat.

C. Dizolvarea substanțelor insolubile în apă regală

Din practică, singurele substanțe insolubile în apă regală ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$ în raport de volume 3:1) sunt halogenurile greu solubile ca cianurile, unii sulfați etc.

III.3.2. Dezagregarea

Pentru solubilizarea substanțelor nedizolvabile pe cale umedă, deci sunt total sau parțial insolubile în acizi sau amestecuri de acizi, se folosesc metode de dezagregare pe cale uscată.

Această dezagregare se realizează prin topirea substanței analit în prezența unui **fondant** sau **amestecuri de fondanți**, într-o capsulă sau creuzet, la temperaturi și durate de încălzire bine determinate. Produșii rezultați după topire, sunt dizolvați apoi în apă distilată / acizi minerali diluați / concentrați.

Substanțele folosite la dezagregare pe cale uscată (fondanți) pot fi clasificați în două grupe, conform acțiunii lor chimice:

- **Fondanți cu caracter alcalin:** carbonat de sodiu sau de potasiu, anhidri, în absența sau prezența azotatului de potasiu, peroxid de sodiu,

tetraborat de sodiu etc.; hidroxizi alcalini în absența / prezența peroxidului de sodiu; sulfură de sodiu.

- **Fondanți cu caracter acid:** disulfat și piro-sulfat de potasiu / sodiu, oxid de bor; fluoruri acide de potasiu sau de amoniu etc.

III.4. Precipitarea componentelor în vederea separării

Precipitarea ionilor se face pentru efectuarea separării lor pe grupe analitice, pentru identificarea ionilor sau pentru mascarea lor în vederea rezolvării interferențelor de reacție. În funcție de scopul urmărit, precipitarea se face în pahare cilindrice, eprubete, pe placa de porțelan sau pe lama de microscop.

La precipitarea în pahare cilindrice sau în eprubetă, reactivul de precipitare se adaugă cu pipeta, în porțiuni mici (picături), sub agitare cu bagheta sau cu bara magnetică utilizând agitatorul magnetic, și **în mic exces** pentru realizarea precipitării cantitative. Precipitarea este terminată când la adaosul unei picături de reactiv, soluția limpede de deasupra precipitatului nu se tulbură, deci nu se mai formează precipitat.

Precipitarea se face la cald, deoarece căldura favorizează coagularea precipitatelor coloidale, depunerea tuturor precipitatelor, formarea precipitatelor perfecte (mărind viteza de aranjare a ionilor în rețeaua cristalină), desorbția ionilor adsorbiți pe suprafața precipitatelor, în consecință obținându-se precipitate mai pure. Pentru coagularea precipitatelor coloidale cu viteză mai mare se utilizează **electroliti de coagulare** cum sunt: HCl, NH₄Cl, NH₄NO₃, CH₃-COONH₄ etc.

În cazurile în care se poate, precipitarea este bine să se facă în medii acide, ionul de hidrogen desorbind toți ceilalți ioni de pe suprafața precipitatelor. Pe de altă parte, trebuie să se evite adăugarea unui exces mare de reactiv de precipitare, deoarece acesta poate provoca dizolvarea unor precipitate cum sunt: HgI₂, BiI₃, PdI₂, AgCl, PbCl₂, AgCN, Hg(CN)₂ etc. Aceste precipitate se dizolvă în prezența unui exces de iodură alcalină, clorură de potasiu sau în cianură de potasiu.

Precipitarea pe placă de porțelan cu godeuri se face punând într-un godeu 1-2 picături de soluție de analizat și 1-2 picături din soluția de reactiv, agitând cu bagheta subțire de sticlă (pentru precipitatele albe se folosesc plăci negre, iar pentru precipitatele colorate se folosesc plăci albe).

Fiecare reactiv se prepară într-o sticlă proprie, de obicei în sticlă picurătoare, utilizând o pipetă proprie. O pipetă de sticlă utilizată o dată nu se introduce într-un alt reactiv, decât după prealabila ei spălare atentă. După spălare pipetele sunt păstrate în stative. De asemenea, în cazul utilizării pipetelor automate este imperios necesară schimbarea vârfului de pipetă în cazul utilizării acestora pentru diverși reactivi.

III.5. Separarea precipitatelor

Separarea precipitatelor de mediul de reacție în care se formează se poate face prin trei metode: filtrare, centrifugare, decantare.

Filtrarea se face de obicei pe hârtie de filtru calitativă (dar pentru analize fine se utilizează runde de hârtie de filtru cantitativă, deci de calitate mai bună), utilizând o pâlnie de sticlă. În unele cazuri se recomandă filtrarea pe hârtii cu o anumită porozitate:

- cu pori mai mari sau cu bandă roșie, dedicată precipitatelor macrocristaline/gelatinoase ca $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$;
- cu pori medii sau cu bandă galbenă, pentru precipitate amorfe: AgCl ;
- cu pori mici sau cu bandă albastră, pentru precipitatele microcristaline BaSO_4 .

Mărima porilor filtrului, temperatura la care se efectuează filtrarea și presiunea exercitată asupra lichidului care se filtrează contribuie la viteza de filtrare. Precipitațiile prea fine acoperă adesea porii filtrelor, reducând viteza de filtrare, motiv pentru care se caută întotdeauna obținerea unor precipitate mari din punct de vedere al particulelor ce se depun.

Forma pâlniei influențează de asemenea viteza de filtrare. În general se folosesc pâlnii care au unghiul conului de 60° , diametrul în deschidere 7 cm, tubul de scurgere minim 10 cm și diametrul interior 3-4 mm. Înainte de filtrare, pâlnia trebuie pregătită astfel: se astupă capătul tijei cu degetul, se umple tija pâlniei cu apă distilată până la vârful conului, se potrivește rondela de hârtie de filtru îndoită sub forma unui con, pe pâlnie, umezită cu apă distilată din tija pâlniei, astfel încât, între hârtie și pâlnie să nu rămână bule de aer.

Dacă pâlnia pentru filtrare este bine pregătită, atunci când se ia degetul de la tija pâlniei, apa nu trebuie să curgă, sau mai exact, coloana de lichid trebuie să se mențină în tija pâlniei. Limita hârtiei de filtru să fie cu

1 cm mai jos față de marginea pâlniei. Pâlnia, astfel pregătită, se sprijină pe un stativ, astfel încât capul tubului de scurgere, care este tăiat oblic, mai exact vârful tăieturii, va adera la pereții paharului care colectează soluția filtrată, fără a intra în această soluție.

După ce precipitatul s-a depus la fundul paharului, se poate efectua filtrarea. Când se filtrează, ciocul paharului Berzelius se sprijină pe bagheta folosită la agitarea din timpul precipitării. Soluția nu curge astfel direct în vârful hârtiei de filtru, ci se prelinge de-a lungul baghetei și curge pe pereții conului. Ulterior decantaării soluției, precipitatul se adaugă pe filtru cu o pipetă, cu soluția de spălare / apă distilată.

Filtrarea se poate face pe pâlnii / creuzete filtrante; în ambele cazuri filtrul este confecționat din placă poroasă de sticlă (există și plăci poroase din porțelan, acestea fiind însă mai puțin utilizate). Operația se execută numai după verificarea precipitării cantitative și după depunerea precipitatului pe fundul paharului.

Centrifugarea se utilizează mai ales în semimicroanaliză, pentru separarea precipitatelor cristaline și amorfă care se depun ușor. În unele cazuri se pot utiliza substanțe tensioactive care favorizează depunerea (și chiar creșterea) cristalelor; de exemplu acidul picric se utilizează în cantități foarte mici la precipitarea AgCl , BaSO_4 etc.

În cazul precipitatelor coloidale (sau chiar amorfă) se utilizează pentru a grăbi depunerea lor, electroliții de coagulare. Centrifugarea se face 3-4 minute la cca. 2000 rotații/minut cu centrifuga, precipitarea făcându-se direct în eprubeta de centrifugă (de obicei aceasta este conică).

Centrifugarea se realizează numai prin utilizarea a două eprubete similare (una cu proba de analizat și una cu apă) pentru echilibrare (altfel axul centrifugii se poate rupe, mai ales la turații foarte mari). După centrifugare, se decantează supernatantul sau se îndepărtează prin sifonare ori cu o pipetă, precipitatul fiind utilizat în continuare pentru executarea analizei. Eprubetele de centrifugă trebuie să fie foarte curate și degresate în interior pentru a ușura depunerea precipitatelor.

Spălarea precipitatelor este necesară deoarece în precipitatele filtrate se reține dparte din soluția care a provocat precipitarea, cantitatea de lichid reținut depinzând de suprafața totală a particulelor precipitatului, crescând o dată cu diminuarea dimensiunii particulelor precipitatului. De asemenea, spălarea se face și pentru îndepărtarea substanțelor străine din precipitat. Se fac 2-3 spălări cu apă sau cu soluții de spălare, ce conțin de obicei electroliți cu **ioni comuni** cu unul dintre ionii componenți ai precipitatului (ionul comun este adesea ionul precipitant), sau electroliți de coagulare.

Controlul spălării se face astfel: se pun 2-3 picături din filtrat pe o placă cu godeuri și se adaugă o picătură dintr-un reactiv potrivit pentru detecția ionului ce trebuie îndepărtat prin spălare. Dacă reacția este negativă, spălarea s-a făcut corect, dacă reacția este pozitivă spălarea trebuie continuată. De exemplu, dacă se precipită ionul Ba(II) ca BaSO₄, cu sulfat alcalin, precipitatul de sulfat de bariu se spală cu apă până când filtratul nu mai dă reacțiile pentru ionul sulfat (cu azotat de bariu, hidroxid de bariu sau cu rodizonat de bariu).

Precipitatele centrifugate se spală astfel: după decantare se adaugă 0,5-1 mL apă sau soluție de spălare, se scutură eprubeta, iar după depunerea precipitatului (se poate face o nouă centrifugare) se decantează soluția (operația se repetă de 2-3 ori).

Filtratele rămase de la separarea precipitatelor servesc de obicei la continuarea analizei. Adesea însă, aceste filtrate au un volum mare, în care componenții de analizat se găsesc în concentrație prea mică (sunt prea diluați) pentru a putea continua analiza. De aceea, soluțiile voluminoase se evaporă la volum mic, în pahare de sticlă, sau mai bine în capsule de porțelan, pe baie de apă în fierbere sau pe baie de nisip, sau direct pe sită de azbest, la flacără micșorată, fără ca soluția să fiarbă violent (pentru a nu se produce pierderi prin stropire). De obicei se poate asigura o fierbere liniștită a soluției, introducând în soluție o bucată de porțelan poros, dar acest procedeu este puțin utilizat, deoarece poate impurifica soluția, mai ales dacă aceasta este acidă sau bazică.

Adesea evaporarea se face până aproape de uscare pentru a evita descompunerea substanței de analizat. Reziduul rezultat după evaporare servește la continuarea analizei. În unele cazuri reziduul de la evaporare trebuie calcinat înainte de a continua analiza, pentru îndepărtarea sărurilor

de amoniu (la 200-250⁰C) introduse la grupele analitice III și IV de cationi, și care interferează cu reacțiile ionului de potasiu. După calcinare se reia reziduul cu apă, iar se filtrează (dacă este cazul) și analiza se continuă.

În cazul în care în analiza preliminară s-a stabilit prezența unor acizi organici (tartric, citric) ce au o acțiune complexantă, aceștia se îndepărtează înaintea grupei a III-a de cationi, prin calcinarea reziduului rămas după evaporarea filtratului de la grupa a II-a. Și în acest caz se face o calcinare ușoară (250-300⁰C) pentru a evita formarea Al₂O₃ și Cr₂O₃ (greu de adus ulterior în soluție).

III.6. Evitarea pierderilor

În cursul operațiilor analitice (dizolvare, precipitare, fierbere, filtrare, spălare etc.) se pot produce pierderi ale unor cationi sau anioni. Pentru ca aceste pierderi să fie minime, se recomandă respectarea următoarelor reguli de executare a diferitelor operații:

✓ Efectuarea precipitărilor la cald (aproape de fierbere dar nu la fierbere); dacă la încălzire soluția începe să fiarbă se scoate becul de gaz de sub sită și după încetarea fierberii se face precipitarea.

✓ Adăugarea reactivului de precipitare trebuie să se facă în porțiuni mici (picături), pe pereții paharului / eprubetei în mic exces, verificându-se **precipitarea cantitativă**. Precipitarea incompletă este una dintre cauzele cele mai importante ale pierderilor. Ionii neprecipitați în cadrul unei grupe analitice trec în grupele următoare, provocând erori mari în analiză.

- Spălarea precipitatelor cu soluții de spălare potrivite: se fac 2-3 spălări; se verifică apoi spălarea corectă.
- Colectarea filtratelor (inclusiv a celor provenite din spălare) și evaporarea lor atentă, fără stropiri prin fierbere, până la volum mic sau până la uscare, după caz.
- Calcinarea reziduurilor sau a precipitatelor în stare uscată cu precauție; calcinarea precipitatelor în stare umedă poate produce pierderi însemnate prin stropire.
- Neutralizarea cu precauție a soluțiilor acide / bazice, pentru a evita pierderile prin stropire (căldura de neutralizare poate provoca fierberea soluției, mai ales în cazul soluțiilor concentrate puternic acide și bazice).

CAPITOLUL IV

REAȚII ANALITICE ȘI REACTIVI UTILIZAȚI ÎN ANALIZA CALITATIVĂ

IV.1. Caracterul analitic al moleculelor și ionilor

Datorită compoziției substanțelor analizate, analiza lor se poate clasifica în:

- analiza substanțelor anorganice și
- analiza substanțelor organice.

Când vine vorba de chimia analitică, cele două grupuri de substanțe se diferențiază prin aceea că cele mai multe substanțe anorganice sunt solubile în electroliti (solvenți polari), fiind prezente sub formă de ioni, în timp ce majoritatea substanțelor organice sunt solubile numai în solvenți organici.

Reacțiile analiților anorganici sunt reacții ionice, ce decurg instantaneu. Prin urmare, scopul în analiza analiților anorganici va fi **identificarea + determinarea cantitativă** (dozare) a acelor ioni din soluțiile acestor combinații. Cunoscând disocierea electrolitică, ionii identificați vor facilita stabilirea compoziției substanței dizolvate.

Combinațiile organice sunt alcătuite dintr-un număr mic de elemente (C, H, O, N, S, halogeni, uneori și altele) comparativ cu cele anorganice, numărul substanțelor organice fiind totuși mult mai mare decât al anorganicilor.

Identificarea substanțelor organice necesită o multitudine de date/informații despre structura moleculară, reactivitatea, anumite constante fizice / chimice și altele. Datele analizei elementare sau, altfel spus, analiza propriu-zisă calitativă trebuie completată cu stabilirea grupărilor funcționale, a proprietăților fizico-chimice ca punctul de fierbere / de topire, constanta dielectrică, indice de refracție, spectrul de absorbție etc.

Metodele de analiză din domeniul organic sunt mai specifice, făcând necesară identificarea individuală a substanțelor. Reacțiile substanțelor organice sunt reacții mai lente, ele fiind în mare parte neelectroliti, insolubili în apă, solubili numai în solvenți nepolari. Ca regulă, substanțele se dizolva în acei solvenți care au structură chimică similară.

IV.1.1. Ionii. Definiție, clasificare, proprietăți

Clasificarea substanțelor din punct de vedere al comportării lor față de curentul electric este următoarea:

1. **Conductori de clasa I** – substanțe ce nu suferă nici o modificare a structurii lor atunci când conduc electricitatea. De exemplu: metalele, cărbunele, gazele rarefiate.
2. **Conductori de clasa a II-a / electroliți** – substanțe care conduc curentul electric în stare topită / în soluție, concomitent cu fenomenele chimice care au loc, descompuneri (ex.: acizi, baze și săruri).
3. **Conductorii de clasa a III-a** sau izolanți, neconductori, dielectrici – nu conduc curentul electric.

Pentru ca să explice fenomenul conductibilității curentului electric în cazul electroliților, Arrhenius a presupus apariția unor particule constitutive mai mici, încărcate electric odată cu dizolvarea substanțelor în solvenți. Aceste particule cu sarcini electrice se mișcă liber, printre moleculele dizolvantului și se numesc **ioni**.

Ionii sunt particule materiale, încărcate electric cu sarcini electrice pozitive (cationi) sau negative (anioni). **Cationii** sunt acei ioni cu sarcină pozitivă, formați prin cedare de electroni, în general de către atomii metalelor. Tendința metalelor de a ceda electroni se caracterizează prin energie de ionizare și potențial de ionizare. În funcție de numărul de electroni cedați, există:

a) Cationi monoatomici

- monovalenți: Li^+ , Na^+ , K^+ , Cu^+ , Ag^+ , Tl^+ ;
- bivalenți: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} ;
- trivalenți: Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} ;

b) Cationi poliatomici

- monovalenți: H_3O^+ , Hg_2^{2+} , NH_4^+ , R-NH_3^+ , BiO^+ , SbO^+ ;
- bivalenți: MoO_2^{2+} .

Anionii sunt ioni cu sarcină negativă care se formează prin acceptarea electronilor de către atomii nemetalelor, aceștia având afinitate de electroni; acest proces are loc cu eliberare de energie. În funcție de numărul de electroni acceptați, există:

a) Anioni monoatomici

- monovalenți: F^- , Br^- , Cl^- , I^- ;

- bivalenți: O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} ;
- trivalenți: N^{3-} , As^{3-} , Sb^{3-} ;

b) Anioni poliatomici

- monovalenți: CN^- , SCN^- , OH^- , NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- , $HCOO^-$
- bivalenți: CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$;
- trivalenți: PO_4^{3-} , BO_3^{3-} , AsO_3^{3-} , AlF_6^{3-} , $[Fe(CN)_6]^{3-}$;
- tetravalenți: $[Fe(CN)_6]^{4-}$;

La fel ca și în cazul atomilor, proprietățile ionilor se schimbă periodic în funcție de numerele atomice Z ale atomilor din care au provenit. În marea lor majoritate, elementele chimice sunt situate, în sistemul periodic actual, în ordine crescătoare a maselor lor atomice A , cu câteva excepții: Ar-K, Co-Ni, Te-I, care sunt situate în ordine inversă a maselor lor atomice.

Proprietățile ionilor, la fel ca cele ale atomilor, sunt:

I. Proprietăți fizice:

Ia) periodice – densitatea, volumul ionic, razele ionice, punctele de topire și de fierbere, energia de ionizare, potențialul ionic, spectrele optice, proprietăți magnetice.

Ib) neperiodice – numărul atomic Z , masa atomică A , spectrul de raze X .

II. Proprietăți chimice: valența și caracterul electrochimic (electropozitiv – metalic, electronegativ – nemetalic).**IV.2. Echilibre în soluție****IV.2.1. Soluții**

O soluție este un amestec omogen de mai multe substanțe și rezultă atunci când substanțele sunt puse în contact. În funcție de starea de agregare a componentilor, soluțiile pot fi gazoase, lichide sau solide. În chimia analitică prezintă interes mai ales **soluțiile lichide**, în mediu apos sau neapos.

O soluție se compune dintr-un dizolvant (solvent) și una sau mai multe substanțe dizolvate (solvat, solut).

În soluții există două tipuri de **interacțiuni**:

- A.** între particulele dizolvate și moleculele dizolventului;
- B.** între particulele dizolvate.

A. Interacțiunea dintre particulele dizolvate și dizolvant

Este la rândul său de două feluri:

A1. Acțiunea de aproape sau solvatarea

Constă în faptul că particulele substanței dizolvate își asociază una sau mai multe molecule ale dizolvantului, într-o combinație mai mult sau mai puțin stabilă. În cazul soluțiilor apoase, solvatarea se numește **hidratare**.

Substanțele solide (sărurile) pot fi hidratate, astfel o moleculă de substanță poate fi însoțită de una sau mai multe molecule de apă.

Exemplu:

$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ – sare amară;

$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ – ipsos

$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ – piatră vântată;

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – borax

$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ – ghips

A2. Acțiunea de distanță

Observațiile efectuate în urma determinărilor structurale au arătat că moleculele unui lichid nu se află într-o stare cu totul dezordonată, cum este cazul gazelor, ci formează o asociere similară cu rețelele cristaline.

Ca în cristale solide, moleculele lichidului oscilează în jurul unei poziții de echilibru, cu deosebirea că această poziție se schimbă încet.

Amplitudinea de mișcare a moleculelor fiind mai mare decât în cristale, moleculele de lichid se ciocnesc între ele. Cu cât lichidul se află la o temperatură mai scăzută (mai îndepărtată de punctul său de fierbere), cu atât structura cristalină este mai încheagată și de aceea acest tip de structură se numește **cvasicristalină**. Astfel, volumul apei crește prin înghețare; densitatea gheței este mai mică comparativ cu cea a apei în stare lichidă, deoarece numărul de legături de hidrogen dintre atomi este net superior. Tensiunea superficială și vâscozitatea apei scad odată cu creșterea temperaturii acesteia.

Apa are o structură asemănătoare cu a cuarțului (varietatea tridimit). Particulele unei substanțe dizolvate într-un lichid cu structura apei deteriorează această structură cvasicristalină.

B. Interacțiunea dintre particulele dizolvate

Particulele substanței dizolvate se influențează reciproc, mai ales datorită sarcinilor electrice pe care le pot avea și care se manifestă prin atragere sau respingere, fără a se uni. Alte proprietăți ce se modifică datorită acestui tip de interacțiune sunt:

- scădere aparentă a numărului de particule din soluție;
- presiunea osmotică a soluției, care este mai mică decât ar trebui să fie teoretic;
- se modifică punctul de congelare, fierbere, conductibilitatea electrică.

În general, proprietățile soluțiilor se manifestă ca și cum nu toate particulele aflate în soluție ar fi active. Ansamblul tuturor interacțiunilor dintr-o soluție, dintre dizolvant și particulele dizolvate, precum și dintre particule (între ele), se numește **mediu termodinamic**.

IV.2.1.1. Soluții de electroliți

Considerînd felul în care se comportă dizolvatul, soluțiile sunt

- de electroliți;
- de neelectroliți.

Neelectroliții sunt identificabili în soluție ca molecule / asociații de molecule.

Electroliții (denumiți și conductorii de clasa a II-a) sunt acele substanțe care, în stare dizolvată au topită, conduc curentul electric, datorită disociației în ioni. Majoritatea sunt substanțe mai mult sau mai puțin heteropolare. Stabilitatea moleculelor heteropolare se datorează forțelor electrostatice de atracție dintre cation și anion.

Expresia acestei forțe după Coulomb este (pentru vid) următoarea:

$$E = \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad (4.1)$$

în care q_1 , q_2 sunt cele două sarcini, iar r este distanța dintre sarcini.

Deoarece în moleculele heteropolare:

$$q_1 = q_2 \Rightarrow E = \frac{q^2}{r^2} \quad (4.2)$$

într-un mediu cu constanta dielectrică D , forța de atracție va fi mai mică, și anume:

$$E = \frac{q^2}{r^2 D} \quad (4.3)$$

Apa, avînd o constantă dielectrică mare ($D=81$), forța de atracție este diminuată considerabil; ca urmare molecula disociază.

Nu toți electroliții disociază total, uneori numai o parte din molecule sunt desfăcute în ioni. Frațiunea de molecule disociate dintr-o moleculă

gram dizolvată se numește **grad de disociere** și se notează cu α . Acesta se poate determina din valoarea conductibilității electrice a soluției și este dat în formula următoare:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \quad (4.4)$$

unde λ este conductibilitatea echivalentă a soluției pentru concentrația de lucru și λ_{∞} este conductibilitatea echivalentă a soluției pentru diluție infinită.

Sărurile total disociate au $\alpha=1$. Cei mai mulți acizi și baze au $\alpha<1$, fiind deci electroliți parțial disociați. În aceste cazuri α crește pe măsură ce crește și diluția soluției, apropiindu-se de unitate când diluția este infinită.

Gradul de disociere α se poate defini și ca raportul dintre număr molecule disociate (notate cu m) și număr total de molecule dizolvate (notate cu n), conform formulei:

$$\alpha = \frac{m}{n} \cdot 100 \quad (4.5)$$

După gradul de disociere α , electroliții sunt tari (puternic disociați) cu $\alpha>30\%$ (disociază complet în soluție apoasă), electroliți de tărie medie cu $5\%<\alpha<30\%$ și electroliți slabi (puțin disociați) cu $\alpha<5\%$. Soluțiile de electroliți slabi conțin atât molecule, cât și ioni.

IV.2.1.2. Soluții saturate

Practic, orice substanță, oricât de greu solubilă, se dizolvă într-o oarecare măsură în apă.

În aceleași condiții de temperatură, cantitatea de substanță dizolvată într-un dizolvant (apa) este constantă; soluția care se găsește în contact cu precipitatul (în imediata apropiere) este o soluție **saturată**. Soluțiile de concentrație mai mică decât cea saturată, se numesc soluții **nesaturate**, iar cele cu concentrație mai mare se numesc soluții **suprasaturate**.

Dacă la acele soluții nesaturate sau suprasaturate se adaugă noi cantități de substanță dizolvată, soluția nesaturată se concentrează până ajunge la concentrația soluției saturate, iar la soluția suprasaturată scade concentrația, o parte din substanța dizolvată separându-se în forma solidă / precipitat.

Se poate concluziona că starea de echilibru a unei soluții se atinge când concentrația sa corespunde unei soluții saturate. Solubilitatea

substanțelor rămâne constantă într-un dizolvant oarecare atâta timp cât temperatura și presiunea rămân constante, crescând de obicei o dată cu creșterea temperaturii și cu scăderea presiunii.

Proprietățile soluțiilor depind de natura componentelor și de concentrația lor.

IV.2.1.3. Concentrația soluțiilor

Concentrația soluțiilor reprezintă raportul dintre solvat (substanța dizolvată) și solvent, exprimat într-un mod oarecare.

Există multiple feluri de raportare a concentrației soluțiilor:

Fracția de masă C_i a unui component i dintr-o soluție care conține n componenți se exprimă cu ajutorul relației:

$$C_i = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + \dots + m_i + \dots + m_n} \quad (4.6)$$

în care $m_1, m_2, \dots, m_n$ sunt cantitățile componentilor exprimate în grame, kilograme sau alte unități de masă. Dacă exprimarea se face în grame, atunci fracțiunea de masă C_i este egală cu cantitatea în grame de component i care se găsește într-un gram de soluție.

Procentul de masă sau concentrația procentuală este fracțiunea de masă amplificată cu 100, adică:

$$C_{\%} = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + \dots + m_i + \dots + m_n} \cdot 100 \quad (4.7)$$

Acest mod de exprimare a concentrației este unul dintre cele mai utilizate, alături de molaritate și normalitate.

Fracția de volum se utilizează în special pentru componenții gazoși, exprimarea cantităților făcându-se în mililitri, litri sau alte unități de volum.

Fracția molară x_i a unui component i este dată de relația:

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i} = \text{număr de moli } i / \text{număr total de moli} \quad (4.8)$$

Molaritatea sau concentrația molară este dată de numărul de moli dintr-o substanță, dintr-un litru de soluție:

$$C_M = \frac{md}{V_s(L) \cdot M} \quad (4.9)$$

Molalitatea reprezintă număr de moli de solvat / kilogram de solvent.

Normalitatea (C_N) sau **concentrația normală** se exprimă prin număr echivalenți-gram (vali) substanță la un litru de soluție.

$$C_N = \frac{md}{V_s(L) \cdot Eg} \quad (4.10)$$

Titrul (T) este egal cu cantitatea de substanță (în grame) dintr-un cm³ (mL) soluție.

Părți per milion; părți per bilion. În cazul soluțiilor foarte diluate este convenabilă și facilă exprimarea concentrațiilor în termenii:

- părți per milion: ppm = (masa substanței dizolvate/masa soluției)10⁶
- părți per bilion: ppb = (masa substanței dizolvate/masa soluției)10⁹

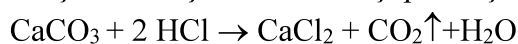
Dacă solventul este apa, iar cantitatea de substanță dizolvată este atât de mică încât densitatea soluției poate fi considerată 1,00 g / mL, atunci ppm ≈ mg solut / L soluție.

IV.3. Reacții totale și reacții parțiale

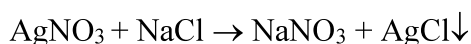
Identificarea ionilor se realizează adesea prin utilizarea de reacții chimice, observând fenomenele ce apar și proprietățile produșilor de reacție. Este deci important să știm dacă reacția este completă sau numai parțială.

Reacțiile la care, după stabilirea echilibrului, randamentul este 100%, se numesc reacții totale sau ireversibile. Un randament maxim se poate obține în următoarele cazuri:

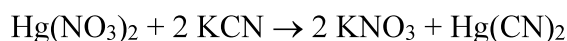
- unul dintre produșii de reacție este volatil și părăsește sistemul:



- unul dintre produșii de reacție este greu solubil și, prin precipitare, iese din sistem:



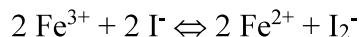
- unul dintre produșii de reacție este solubil, dar puțin disociat:



Aceste reacții nu sunt absolut totale, ci numai practic totale. Majoritatea reacțiilor pot fi influențate pentru a se asigura o transformare cât mai completă în produși, prin intermediul unor parametri experimentali, cum sunt: concentrația reactanților, temperatură, presiune etc.

Reacțiile la care randamentul este < 100% se numesc reacții parțiale, unele dintre acestea fiind reversibile (pot avea loc în ambele

sensuri, fără însă a duce la o transformare completă, starea finală a sistemului numindu-se stare de echilibru):



Starea de echilibru se caracterizează prin faptul că este guvernată de legi bine cunoscute, care precizează exact concentrația tuturor speciilor din sistemul aflat în echilibru electrochimic. Concentrațiile la echilibru și posibilitățile de a deplasa echilibrul într-un sens sau altul sunt una dintre preocupările chimiei analitice teoretice.

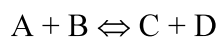
Cantitativ, problema echilibrului chimic poate fi abordată atât prin prisma aspectelor cinetice ale reacției respective, fie sub aspectul energetic (termodinamic).

IV.4. Abordarea cinetică a echilibrului chimic. Legea acțiunii maselor

Viteza unei reacții chimice (sau altfel spus, număr de moli transformați în unitatea de timp) depinde de doi factori: numărul total de ciocniri în unitatea de timp, între reactanți, respectiv fracțiunea de ciocniri favorabile (care duc la transformare).

Această fracțiune depinde la rândul ei de temperatură și de prezența catalizatorilor, iar dacă acești parametri se mențin constanți, viteza de reacție va fi o funcție a numărului total de ciocniri dintre particulele reactante, în unitatea de timp. Numărul total de ciocniri depinzând de numărul de particule din unitatea de volum (concentrație), viteza reacțiilor chimice va fi o funcție a concentrației reactanților.

Fie reacția reversibilă:



unde v_1 este viteza reacției directe, iar v_2 viteza reacției inverse. Prin calculul probabilităților și din experiențe simple, s-a demonstrat că:

$$v_1 = k_1[\text{A}][\text{B}] \quad (4.11)$$

unde $[\text{A}]$ și $[\text{B}]$ sunt concentrațiile molare ale reactanților, iar k_1 este constanta de viteză a reacției directe. Analog:

$$v_2 = k_2[\text{C}][\text{D}] \quad (4.12)$$

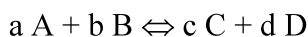
Deoarece, la echilibru, vitezele celor două reacții (în sens direct / invers) sunt egale, se poate scrie:

$$v_1 = v_2 \Rightarrow k_1[\text{A}][\text{B}] = k_2[\text{C}][\text{D}] \quad (4.13), \text{ ori:}$$

Legea acțiunii maselor

Guldberg și Waage $\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K_e \quad (4.14)$

Pentru cazul general:



$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d \Rightarrow (4.15) \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = K_e$$

unde K_e este constanta de echilibru a

reacției. Ecuatiile de mai sus – (4.14), respectiv (4.15), reprezintă *legea acțiunii maselor*, fiind expresia cantitativă a legii fundamentale a echilibrului chimic.

Legea acțiunii maselor se poate enunța astfel: *în starea de echilibru, raportul dintre produsul concentrațiilor produșilor de reacție și produsul concentrațiilor reactanților, fiecare concentrație ridicată la o putere egală cu numărul molilor din fiecare substanță prezentă, este constant*. Prin convenție, produși de reacție sunt considerate substanțele din membrul drept al ecuației, iar reactanți, substanțele din membrul stâng al ecuației reacției chimice. La echilibru, reacția directă / inversă dintre componentii sistemului continuă cu viteze egale, sistemul fiind într-o stare de echilibru dinamic (și nu static).

Deci, legea acțiunii maselor exprimă starea de echilibru, neindicând nimic despre viteza, direcția sau mecanismul detaliat al procesului care duce la realizarea echilibrului în cauză.

IV.4.1. Factori care influențează echilibrul chimic. Principiul lui Le Chatelier - Braun

Un sistem se află în echilibru atunci când, după o variație oricât de mică și de scurtă durată a condițiilor, acesta revine la starea inițială, după încetarea acțiunii perturbatoare. Dacă un sistem nu se află în echilibru, acesta tinde să se modifice prin modificarea condițiilor în care se află, să treacă în echilibru. De asemenea, echilibrul chimic al unei reacții reversibile se menține neschimbat atâta timp cât nici una dintre condițiile sale de desfășurare nu se schimbă.

Factorii ce influențează echilibrele chimice, producând deplasarea lor, sunt după cum urmează:

- concentrația,
- presiunea (în cazul gazelor),
- temperatura.

Această influență se exercită conform **principiului lui Le Chatelier - Braun** care afirmă că: *dacă asupra unui sistem aflat în echilibru acționează un factor exterior, echilibrul sistemului se deplasează în sensul de a anula (diminua) efectul acestei acțiuni.*

Influența temperaturii

Aceasta influențează echilibrul chimic prin intermediul vitezei reacției directe și indirecte, creșterile de temperatură determinând creșterea vitezei, datorită creșterii numărului și energiei ciocnirilor (viteza poate crește de 2-3 ori la creșterea cu 10°C a temperaturii). Efectul temperaturii nu se manifestă în mod identic asupra celor două viteze, rezultatul global putând fi retrogradarea echilibrului (în cazul reacțiilor exoterme, viteza reacției inverse este mai mare decât viteza reacției directe).

Valoarea numerică a constantei de echilibru depinde de temperatură, fiind redată de ecuația van't Hoff:

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{\Delta H}{2,303 RT^2} \quad (4.16)$$

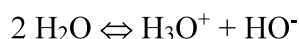
unde ΔH – căldura de reacție (variația entalpiei), R – constanta generală a gazelor, iar T – temperatura absolută.

Multe reacții analitice sunt favorizate de creșterea temperaturii, de aceea ele se execută prin încălzirea amestecului.

Influența presiunii

Presiunea influențează în mod considerabil numai reacțiile în fază gazoasă, manifestându-se în deplasarea echilibrului conform principiului lui Le Chatelier.

Echilibrele în fază lichidă, majoritatea de interes analitic, nu sunt afectate semnificativ de variațiile de presiune, datorită incompresibilității lichidelor. Autoionizarea apei, redată de echilibrul:



are loc cu o mică contracție de volum, deoarece orientarea moleculelor de apă în jurul ionilor rezultați, duce la o structură mai compactă. În consecință, ionizarea apei crește de 2-3 ori la o creștere a presiunii de câteva mii de atmosfere.

Influența concentrației

Concentrația reactivilor influențează puternic echilibrul chimic, o dată cu creșterea concentrației acestora crescând și viteza de reacție, deoparece un număr mai mare de particule în soluție duce la un număr mai mare de ciocniri favorabile care să favorizeze formarea produșilor de reacție.

Astfel, se folosesc reactivi nu foarte diluați, peste o anumită diluție viteza reacțiilor se poate micșora atât de mult încât ele să devină neobservabile. Din acest motiv, în cazul reacțiilor negative, este recomandată repetarea lor cu soluții mai concentrate; de asemenea este utilă prelungirea timpului de observație, lăsându-i amestecului de reacție timp suficient pentru ca să separe produsul de reacție.

Mărind concentrațiile reactivilor, conform principiului lui Le Chatelier, sistemul răspunde la această constrângere prin deplasarea echilibrului, în sensul descreșterii acestor concentrații, adică în direcția formării produșilor de reacție. Prin urmare randamentul de reacție se va îmbunătăți.

Același rezultat se poate obține prin precipitare, obținerea unor produși de reacție volatili, greu solubili sau puțin disociați, extragerea unor substanțe din sistem cu un dizolvant selectiv.

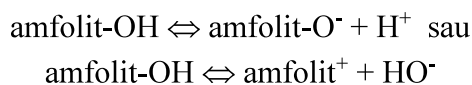
Reacțiile analitice, fiind reacții de echilibru, posibilitatea deplasării echilibrului spre dreapta, prin mărirea concentrației reactivului sau prin îndepărtarea produșilor de reacție, prezintă o importanță deosebită.

Legea acțiunii maselor indică posibilitatea deplasării echilibrului și în sens invers (retrogradare), prin mărirea concentrației produșilor de reacție. Fenomenul are aplicabilitate la dizolvarea precipitatelor și la retrogradarea echilibrelor de ionizare. În practica analitică are o importanță deosebită retrogradarea disocierii amoniului prin săruri de amoniu:

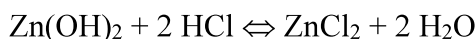
**IV.5. Amfoliți**

Amfoliții sau substanțele amfotere sunt substanțe care primesc / cedează protoni sau, după Ostwald, substanțe care în soluție apoasă disociază, eliberând protoni sau ioni hidroxil.

Schema unui amfolit, notat amfolit-OH, ar fi deci cea redată mai jos, acesta fiind capabil de a disocia în două moduri:



În soluție apoasă, predomină fie caracterul acid, fie cel bazic al amfolitului, în funcție de concentrația în ioni de hidrogen a soluției. Din cauza solubilității lor atât în acizi, cât și în baze, amfoliții sunt foarte importanți în chimia analitică. Dintre aceștia se pot aminti: hidroxidul de plumb, de staniu (II), de aluminiu, de crom (III), de zinc etc. Acești hidroxizi se obțin sub formă de precipitate, prin tratarea cu o bază tare a unei sări a metalului respectiv. Tratând apoi un astfel de precipitat cu un acid, acesta se dizolvă, acționând ca o bază:



Dacă însă îl tratăm cu o bază, el se dizolvă de asemenea, acționând de data aceasta ca acid și formând tetrahidroxizincatul de sodiu, conform reacției:

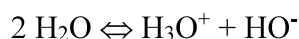


Disocierea amfoliților poate avea loc și în trepte, acesta fiind cazul acizilor și bazelor polivalente, rezultând astfel săruri bazice sau acide. Amfoliții au un rol important și în biochimie, făcând parte din lichidele organismelor. Combinații tipice cu caracter amfoter sunt aminoacizii, ei intrând în alcătuirea substanțelor proteice. Rolul lor constă în menținerea acidității și bazicității lichidelor din organism la o valoare constantă, atunci când o variație prea mare a acidității sau bazicității lichidelor biologice pot provoca dezechilibre grave care pot cauza stări patologice serioase, eventual deces.

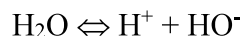
IV.6. Apa, component al soluției

IV.6.1. Disocierea apei

Soluțiile apoase conțin întotdeauna mici cantități de ioni hidroniu și ioni hidroxil ca o consecință a reacției de disociere:



sau simplificat:



Ca urmare, constanta de echilibru (de disociere), K_c , va fi:

$$K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{HO}^{\cdot}]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (4.17)$$

În soluții apoase diluate, concentrația apei este mare comparativ cu concentrația solutului, astfel încât poate fi considerată invariantă. De aceea,

în ecuația (4.17), $[H_2O]$ se poate considera constantă. Trecând toate constantele în membrul stâng al ecuației, obținem:

$$K_c[H_2O] = [H^+][HO^-] = P_{H_2O} \quad (4.18)$$

unde P_{H_2O} se numește produs ionic al apei și are valoarea de 10^{-14} la $25^\circ C$.

Fie c concentrația molară a apei și α gradul de disociere al său. În consecință, pentru un electrolit slab (cum este și cazul apei) avem:

$$\begin{aligned} [H^+] &= [HO^-] = \alpha c \\ [H_2O] &= (1 - \alpha)c \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \boxed{K_c = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}} \quad (4.19)$$

Legea diluției lui Oswald

unde α este gradul de disociere: $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$.

IV.6.2. pH-ul

În apa pură, numărul ionilor de hidrogen trebuie să fie egal cu cel al grupărilor hidroxil, datorită electroneutralității apei, ceea ce face posibilă egalitatea:

$$[H^+] = [HO^-]$$

Pornind de la expresia produsului ionic al apei, se poate scrie:

$$K_c[H_2O] = [H^+][HO^-] = P_{H_2O}$$

$$\Rightarrow P_{H_2O} = [H^+]^2 = [HO^-]^2$$

La temperatura de $25^\circ C$:

$$[H^+] = [HO^-] = \sqrt{P_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \quad (4.20)$$

sau altfel spus, concentrația în protoni liberi sau ioni de hidroxil liberi ai apei pure este de 10^{-7} ioni g/L, ori, la 10^7 litri apă pură se află un mol de apă disociată, respectiv 1,008 g H^+ și 17,008 g OH^- .

Produsul $[H^+][HO^-]$ se menține constant la o temperatură, chiar dacă în apă se adaugă un acid sau o bază; în acest caz variază fiecare dintre cele două concentrații astfel încât produsul ionic al apei rămâne constant.

Rezultă deci că tăria (gradul de disociere) al unui acid sau al unei baze se poate măsura prin concentrația ionilor de hidrogen liberi din soluție. S-a definit, de către Sørensen, concentrația ionilor de hidrogen, notată pH,

ca fiind *logaritmul zecimal cu semn schimbat al concentrației ionilor de hidrogen*.

Similar, se definește concentrația de ioni hidroxil ca fiind *logaritmul zecimal cu semn schimbat al concentrației ionilor de hidroxil*.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad (4.21)$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{HO}^-] \Rightarrow [\text{HO}^-] = 10^{-\text{pOH}} \quad (4.22)$$

Deoarece:

$$[\text{H}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14}$$

prin logaritmare se obține:

$$\log [\text{H}^+] + \log [\text{HO}^-] = -14$$

$$\Rightarrow \text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad \text{la } 25^\circ\text{C} \quad (4.23)$$

În general, pentru orice temperatură, este valabilă relația:

$$\boxed{\text{pH} + \text{pOH} = -\log P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.24)$$

Dacă într-o soluție oarecare, concentrația de protoni este identică cu concentrația ionilor hidroxil, se spune că soluția este neutră.

$$\text{pH}_{\text{neutru}} = -\log \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}} = -\log \sqrt{10^{-14}} = 7 \quad (4.25)$$

Valoarea pH-ului neutru nu este întotdeauna egală cu 7, pH-ul variind cu temperatura, datorită creșterii α în același timp cu ridicarea temperaturii (deoarece se mărește disociația), fapt ce duce la creșterea produsului ionic al apei, deci la o scădere a pH-ului soluției neutre.

Dacă:

$$[\text{H}^+] < [\text{HO}^-] \Rightarrow \text{pH} > 7 \Rightarrow \text{soluția are reacție alcalină}$$

$$[\text{H}^+] > [\text{HO}^-] \Rightarrow \text{pH} < 7 \Rightarrow \text{soluția are reacție acidă.}$$

Caracterul acid / bazic al oricărei soluții este evidențiat cu indicatori acido-bazici / de pH (substanță cu o culoare caracteristică diferită în forma sa de acid față de culoarea sa în forma de baza conjugată). În practică se folosesc hârtii indicatoare și pH-metre.

IV.7. Alegerea reacțiilor analitice

Pentru asigurarea reușitei analizei calitative, adică pentru obținerea unor informații corecte și certe este necesară o judicioasă și atentă alegere a reacțiilor, deci a reactivilor analitici, deoarece reacțiile analitice trebuie să se caracterizeze prin perceptibilitate, selectivitate și sensibilitate.

În analiza calitativă se utilizează toate tipurile de reacții: cu schimb de protoni, cu schimb de electroni, cu formare de precipitate (cu schimb de ioni), cu formare de complecși (cu schimb de liganzi), cu formare de combinații puțin disociate etc.

Pentru separarea cationilor pe grupe analitice se utilizează reacțiile de precipitare cu reactivii de grupe, dar pentru separarea lor în cadrul grupelor se utilizează toate tipurile de reacții, mai ales cele cu reactivi anorganici.

Tot pentru separări se utilizează extracția cu solvenți, coprecipitarea, cromatografia cu diferitele sale tehnici, inclusiv cromatografia cu schimbători de ioni, electroliza, electroforeza etc. Spre exemplu, pentru separarea Fe(III) și Al(III), se poate acidula soluția cu HCl 6N și se trece apoi printr-o rășină cationică, ce reține numai aluminiul, fierul trecând în efluent sub formă de complex anionic $[\text{FeCl}_4]^-$.

Pentru identificarea ionilor se utilizează adesea și unele proprietăți fizice:

- | | |
|---|------------------------|
| - starea de agregare, | - punctul de topire, |
| - forma cristalelor (structura cristalină), | - punctul de fierbere, |
| - mirosul, culoarea, | - sublimarea etc. |

În analiza și controlul medicamentelor, mai mult decât în alte domenii, o importanță deosebită o are tocmai observarea și evidențierea unor proprietăți fizice, cum sunt culoarea, mirosul, gustul, adică așa numita „*analiza organoleptică*”. Dar compoziția calitativă a unei substanțe sau a unui amestec de substanțe nu se poate stabili numai pe baza analizei proprietăților fizice, ci este necesară utilizarea unor reactivi analitici prin care se stabilesc sau se evidențiază proprietățile lor chimice.

În general, o substanță este considerată ca un sistem chimic. Reactivii analitici interacționează cu substanțele de analizat, exercitând asupra lor o excitare care determină modificarea stării sistemului (substanței) chimic, modificare ce se poate asocia cu o perturbare a stării sale și care se traduce prin fenomene sau efecte pe baza cărora se poate identifica substanța.

Aceste efecte (modificarea culorii, fluorescenței etc.) sunt considerate ca semnale analitice. Astfel, la interacția ionului de plumb cu ionul sulfură, rezultă PbS neagră (deși ambii ioni sunt incolori), datorită deformării ionului S^{2-} sub acțiunea plumbului și invers, ceea ce determină

un grad predominant covalent al legăturii metal-sulf și implicit apariția culorii negre. Deci, deformarea este o excitare ce determină modificarea culorii (adică apariția culorii negre) și o scădere considerabilă a solubilității, efecte ce sunt considerate semnale analitice.

IV.8. Caracteristicile reacțiilor analitice

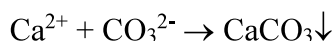
Reacțiile analitice au trei caracteristici:

- Perceptibilitatea
- Selectivitatea
- Sensibilitatea.

IV.8.1. Perceptibilitatea

Reacțiile analitice trebuie să provoace **transformări perceptibile**, facil detectabile cu organele umane de simț (mai ales ochii, nasul). Această cerință poate fi satisfăcută urmând mai multe căi:

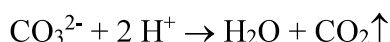
a. Proba formează cu reactivul dat o substanță greu solubilă, separabilă ca **precipitat**:



Se observă culoarea, forma și solubilitatea precipitatului. În ceea ce privește forma precipitatului, există precipitate cristaline, amorfe, gelatinoase, brânzoase (cazeoase), microcristaline (pulberi) etc. Deseori precipitatele au culori diferite față de a soluțiilor din care au provenit:



b. În urma reacției poate rezulta o **degajare de gaz**, cum este și cazul reacției carbonaților cu acizii:



când se observă proprietățile fizice și chimice ale gazului degajat: culoare, miros, dacă este inflamabil, reacția cu diferiți reactivi. Astfel CO_2 se identifică prin barbotarea în $\text{Ba}(\text{OH})_2$ când se formează precipitatul alb de BaCO_3 .

Transformarea culorii este valabilă și la **dizolvarea precipitatelor**.

c. Uneori, reactivul produce numai **schimbarea culorii**, prin formarea unei substanțe solubile, dar de culoare diferită de a soluției inițiale (reacții de culoare):



Important este faptul că în cursul analizei calitative nu se recurge la observarea gustului substanțelor și nu se utilizează reacții însoțite de explozie sau ardere vehementă.

IV.8.2. Selectivitatea

A doua cerință a reacțiilor analitice este ca manifestările ce apar pe durata reacției să fie caracteristice unei anumite specii (ion), adică reacția să fie selectivă. Altfel, identificarea este imposibilă. Reacțiile analitice corespund într-o oarecare măsură acestei cerințe, reactivii utilizați reacționând cu număr variabil / variat de ioni. Din acest punct de vedere, distingem:

- *Reactivi comuni* sau *de grupă* (H_2S , HCl etc.) sunt aceia care reacționează cu număr mai mare de ioni.
- *Reactivii selectivi* dau reacții similare numai cu câțiva ioni (apa oxigenată, în mediu de acid sulfuric, dă reacții de culoare numai cu titanul, vanadiul și molibdenul).
- *Reactivii specifici*, în condiții distincte și clar stabilite, pot reacționa doar cu un ion unic (α -dimetilglioxima (DMG), în mediul amoniacal, dă numai cu ionul Ni^{2+} un precipitat roșu intens).

Lipsa unor reactivi specifici fiecărui ion conferă un aspect particularizat cursului unei analize calitative (în special a cationilor). Prin urmare, se realizează inițial izolarea unui număr cât mai mic de ioni, conform grupelor, folosind reactivi comuni / de grupă, urmând apoi identificarea cationilor / grupă folosind reactivi selectivi ori specifici. Uneori, la efectuarea reacțiilor de recunoaștere se utilizează mai mulți reactivi care asigură condiții optime mersului reacției.

Foarte importante sunt și **reacțiile negative**, când reactivul nu produce nici o schimbare. În asemenea cazuri, se controlează reacția / reactivii prin **proba standard** – repetarea reacției cu proba la care se adaugă ionul cercetat. Amestecul trebuie să dea reacție pozitivă, în caz contrar însemnând fie că s-a alterat reactivul, fie că nu au fost respectate condițiile necesare indicate (ex: pH).

Procedând astfel, putem fi siguri că o reacție negativă a probei cu reactivul astfel verificat, se datorează într-adevăr absenței ionului căutat. Proba standard este recomandabil a se efectua când se utilizează reactivi ușor alterabili (descompunere, oxidare), cum este H_2O_2 .

În cazul reacțiilor pozitive, dar slabe sau incerte este indicabilă **proba oarbă** care presupune repetarea reacției respective, în condiții identice, folosind apă distilată în locul probei. Reacția trebuie să fie negativă.

Selectivitatea nu este o proprietate invariabilă, ea depinzând de factori ca: pH, temperatură, agenți de complexare, ioni străini, mod de efectuare a reacției. Modificând parametrii, selectivitatea reacției poate crește considerabil.

Principalele procedee pentru mărirea selectivității sunt următoarele:

- pH-ul: în cazul nichelului, în mediu alcalin, acesta reacționează specific cu dimetilglioxima (precipitat roșu), în mediu acid reacția fiind negativă.
- valența (numărul de oxidare): numai ionul Fe^{3+} reacționează cu ionul SCN^- , dând o colorație roșu intens; ionul Fe^{2+} dă reacție negativă.
- mascarea componentului jenant prin complexare, când rezultă un complex stabil ce nu mai reacționează cu reactivul utilizat. În cazul Co^{2+} și Fe^{3+} , ambii reacționează cu SCN^- , într-o reacție de culoare; în prezența ionului F^- , fierul trece într-un complex foarte stabil $[\text{FeF}_6]^{3-}$, care nu mai reacționează, proba devenind specifică pentru ionii Co^{2+} .
- separare prealabilă (prin extracție, precipitare selectivă, cu rășini schimbătoare de ioni) a ionului jenant.

Separarea cationilor / grupe și / sau subgrupe este bazată în principal pe **precipitare**, respectiv **dizolvare selectivă**.

Astfel, în mediu acid, precipită cu H_2S cationii grupelor I și II, ceilalți ioni fiind în soluție. Sulfurile grupei a doua pot fi împărțite la rândul lor în 2 subgrupe, considerând solubilitățile diferite în polisulfura de amoniu (cationii subgrupeii arsenului sunt solubile, iar cei ai subgrupeii cuprului, nu).

Extracția selectivă ionilor cu un solvent nemiscibil cu apa reprezintă un mod uzual de separare, soluției apoase care conține ionii de separat i se adaugă un reactiv cu care ionii formează o combinație mai solubilă într-un solvent organic, decât în apă, apoi se adaugă un volum de solvent organic și se agită.

Între cele două faze nemiscibile (apoasă și organică) se stabilește un echilibru, numit echilibru de repartiție, caracterizat prin constanta de echilibru K (denumită în acest caz *coeficient de extracție* (respectiv *coeficient de repartiție*), dacă starea moleculară este aceeași în ambele faze), constantă care are expresia matematică:

$$K = \frac{C_1}{C_2} \quad (4.26)$$

unde C_1 este concentrația analitică de echilibru a substanței respective în fază organică, iar C_2 este concentrația analitică de echilibru a substanței în fază apoasă.

Deci, concentrația substanței în faza apoasă va fi cu atât mai mare cu cât substanța va fi mai solubilă în această fază ($K > 1$), respectiv cu cât volumul fazei organice va fi mai mic față de cel al mediului apos. Aceste cerințe se realizează prin alegerea adecvată a solventului, respectiv prin utilizarea unui volum mic de solvent organic, fiecare specie din soluție fiind caracterizată printr-un coeficient de extracție.

Raportul coeficienților de extracție a două substanțe se numește *coeficient de separare* și se notează cu β , acesta fiind un indiciu asupra posibilității de separare prin extracție a celor două substanțe:

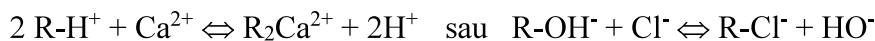
$$\frac{K_2}{K_1} = \beta \quad (4.27)$$

Coeficientul de extracție și cel de separare depind de mediul de reacție, de reactivul sau de solventul utilizat.

Solvenții organici se utilizează frecvent în separări datorită proprietăților lor evidente de a dizolva selectiv numai unele combinații, dintr-un amestec de substanțe solide.

Separările se pot realiza și cu ajutorul **rășinilor schimbătoare de ioni** (ioniți). Aceștia sunt polimeri organici, cu grupări funcționale ionogene, capabile să fixeze ionii din soluția cu care sunt în contact, prin înlocuirea ionilor fixați anterior pe rășină. În funcție de natura grupării ionogene, rășina poate schimba cationi (cationiți) sau anioni (anioniți), conform unor reacții de echilibru.

Notând cu R partea neionogenă a polimerului (radicalul organic), se poate scrie:



Rășina, aflată inițial sub formă de H^+ sau HO^- , este trecută în formă de calciu, respectiv clorură. Echilibrul de schimb se supune legii acțiunii maselor și principiului electroneutralității.

Ioniții se utilizează în special pentru separarea cationilor de anioni, cationii nefiind reținuți de anioniți și invers; de asemenea se mai folosesc și în cazul concentrării soluțiilor, când, ionii reținuți pe coloană dintr-un

volum mare de eluent, după regenerarea rășinii schimbătoare de ioni, ajung într-un volum mic de eluent.

IV.8.3. Sensibilitatea

Cea de-a treia condiție esențială a unei reacție convenabilă din punct de vedere analitic este *sensibilitatea*, adică posibilitatea de a identifica cantități cât mai reduse de compus din substanța ce se analizează (analit).

Sensibilitatea reacțiilor analitice se caracterizează prin *limita de recunoaștere* (*limita de detecție*, *de decelare*, *de sensibilitate*) și prin *limita de diluție* (*diluția limită*).

Se numește *limită de recunoaștere cantitatea minimă de substanță care încă are reacție pozitivă cu reactivul dat, exprimată în $\mu\text{g} = 10^{-6}\text{g}$* . *Limita de diluție este volumul maxim de soluție în care se poate identifica cantitatea de substanță corespunzătoare limitei de detecție*. Limita de detecție și limita de diluție definesc în fond o concentrație minimă (diluție maximă) la care substanța mai poate fi încă identificată.

Reciproca diluției fiind concentrația, reciproca diluției limită se numește *concentrație limită*, și este notată cu D :

D – cantitatea de substanță identificată (g) /cantitatea de dizolvant (g), iar în cazul soluțiilor apoase:

D – cantitatea de substanță identificată (g) /volumul de soluție (mL).

Sensibilitatea unei reacții se caracterizează deci prin două mărimi: limita de recunoaștere în μg și V (sau D) – diluția limită (în mL) raportată la 1g substanță. Conform Uniunii Internaționale de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC), sensibilitatea este exprimabilă numeric printr-un parametru unic, D , astfel:

$-\log D = pD$ (exponent de diluție).

Deci, sensibilitatea se exprimă prin exponentul de diluție, cu o zecimală, indicând și modul de execuție:

$$pD = -\log D = \log V \quad (4.28)$$

Ionii străini, chiar dacă par neparticipanți la reacție, influențează implicit sensibilitatea, reducând-o. Uneori, când sunt într-o cantitate prea mare, efectul de perturbare al ionilor străini chiar stopează reacția. Astfel a fost introdusă o noțiune nouă, numită raport limită, care exprimă raportul dintre concentrația ionului de analizat și concentrația ionului străin la care reacția mai poate avea loc în siguranță.

Ionii străini sau substanțele care împiedică bunul mers al unei reacții analitice se numesc interferenți, aceștia putând fi îndepărtați prin complexare, mascare.

Exemplu: Reacția de recunoaștere a Ni^{2+} cu DMG în prezența fierului.

Mărirea sensibilității reacțiilor de recunoaștere se realizează pe mai multe căi:

1. Alegerea judicioasă a reactivului

- când are loc formarea unui precipitat, sensibilitatea reacției crește cu scăderea solubilității precipitatului format;
- sensibilitatea crește cu cât molecula care se formează este mai mare;
- pentru cazul reacțiilor de culoare, sensibilitatea reacției crește cu intensitatea colorației. Intensitatea colorației, mai exact absorbanta mediului A este definită de legea Lambert -Bouguer -Beer:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon C b \quad (4.29)$$

I_0 – intensitatea radiație incidente pe soluție;

I – intensitatea radiației transmise;

b – grosimea stratului absorbant;

ε – constantă, coeficient molar de extincție;

C – concentrația speciei colorate.

Coeficientul molar de extincție, având expresia: $\varepsilon = A/Cb$

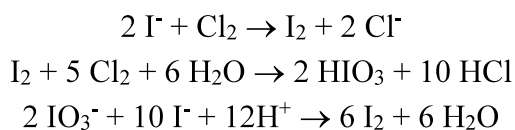
reprezintă absorbanta unei soluții de concentrație unitară, într-un strat de grosime egală cu unitatea, fiind considerată un indiciu obiectiv al intensității de colorație; deci, în chimia analitică, vor fi convenabili reactivii cu care se obțin combinații cu coeficienți molari de extincție cât mai mari.

2. Alegerea judicioasă a condițiilor de lucru:

- pH optim;
- creșterea temperaturii mărește sensibilitatea;
- creșterea concentrațiilor reactivilor favorizează sensibilitatea;
- modul de observare a reacției;
- modul de execuție a reacției.

3. Concentrarea prealabilă a soluției de investigat, prin folosirea a diferite procedee, cum sunt: evaporarea, coprecipitarea, rășinile schimbătoare de ioni, extracția.

4. Utilizarea reacțiilor de multiplicare când ionul de cercetat, aflat sub limita de recunoaștere, se angajează într-un set de reacții pe parcursul cărora concentrația speciei respective se multiplică într-un raport bine determinat:



Se observă că din doi echivalenți de iodură, în urma reacțiilor, se obțin șase molecule de iod.

5. Folosirea reacțiilor catalitice și induse când, datorită efectului catalitic, sensibilitatea reacției este foarte mare.

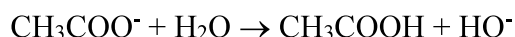
În concluzie, reacțiile convenabile sunt cele care manifestă simultan caracter specific și sensibil.

IV.9. Clasificarea reacțiilor de recunoaștere

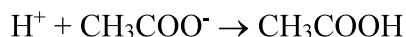
Ținând cont de aspectele formale ale reacțiilor și mai puțin de mecanismul intim, deseori foarte complicat, s-au stabilit următoarele tipuri/grupuri de reacții:

1. Reacții cu schimb de protoni:

- reacția de hidroliză caracterizată prin schimbul de protoni între anionii sau cationii din soluție și apă (solvent):



- reacțiile de deplasare caracterizate de combinarea protonilor cu anionii unui acid slab și formarea acidului corespunzător (acidul tare deplasează acidul mai slab din sarea sa):

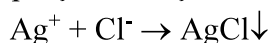


- reacția de neutralizare când se combină protoni cu ioni hidroxil (reacția dintre acid și bază, rezultând sare și apă):

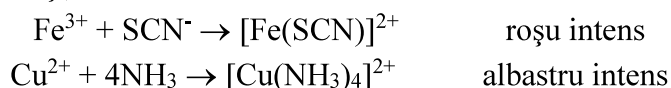


2. Reacții cu formare de precipitate

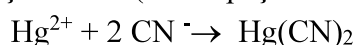
Sunt reacțiile în care se formează / depun (precipită) combinații greu solubile (unul dintre participanții la reacție iese din sistem):

**3. Reacții cu formare de complecși (de complexare)**

Complexarea se caracterizează prin formarea unui ion complex sau a unei combinații coordinative, cationul participant la reacție fixând prin valențe secundare sau coordinative diferite grupări neutre sau ioni, când combinația complexă este mai puțin solubilă, aceasta precipită și se poate separa. Unele reacții de complexare sunt și reacții de culoare, formându-se produși colorați, solubili:

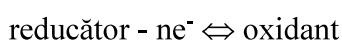
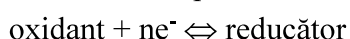
**4. Reacții cu formare de combinații puțin disociate**

În soluție apoasă, aproape toate sărurile sunt practic disociate, cu excepția sărurilor mercurice din categoria halogenurilor și pseudohalogenurilor, unele săruri de cadmiu și de zinc (foarte puțin disociate).

**5. Reacții redox**

Sunt reacții în care se produce schimb de electroni, unul din partenerii la reacție reducându-se (acceptând electroni, scăzându-i numărul de oxidare și se numește oxidant), iar celălalt partener oxidându-se (cedând electroni, deci numărul său de oxidare crește, el numindu-se reducător).

Ca urmare, se poate scrie un sistem oxido-reducător de forma:

**6. Reacții de dismutație**

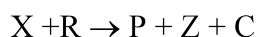
Aceste reacții se mai numesc și reacții de disproporționare sau de autooxido-reducere. În aceste reacții, o specie se oxidează, iar alta, din aceeași moleculă, se reduce. Sunt tot reacții cu schimb de electroni, dar electronii se schimbă între atomi sau molecule de același fel, sau între atomi diferiți, dar din aceeași moleculă.



7. Reacții catalitice

Există unele reacții care au loc cu o viteză foarte lentă, echilibrul stabilindu-se după un timp foarte îndelungat. Pentru a grăbi aceste reacții se intervine cu anumite substanțe numite **catalizatori**. Un catalizator se definește ca fiind substanța ce modifică viteza unei reacții chimice, fără a interveni însă în echilibrul său (mărește viteza atingerii echilibrului sistemului, dar nu modifică poziția echilibrului). Deoarece constanta de echilibru K este egală cu raportul dintre constanta de viteză a reacției directe și a celei inverse, catalizatorul influențează în aceeași proporție viteza reacției directe și inverse. De asemenea, din punct de vedere analitic, se consideră ca fiind catalizator orice substanță care încetinește o reacție (catalizator negativ sau inhibitor) prin blocarea unei părți a reacției de energie mai scăzută sau de ordin cinetic mai redus.

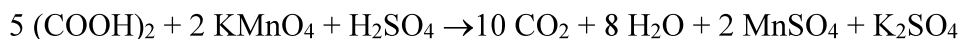
Cel mai simplu tip de mecanism implică combinarea dintre catalizator și substrat pentru a forma un „complex“ ce se descompune în produși. Catalizatorul este astfel regenerat și se combină, din nou, cu o altă moleculă de substrat. Un mecanism general care se aplică la majoritatea reacțiilor catalizate, implicând numai o substanță și, nefiind o reacție în lanț, este descris de următoarele etape:



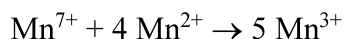
unde C este catalizator, S este substrat, X este complexul intermediar cu catalizatorul, Y este o specie adițională la complex (în multe reacții catalizate nu apare), R este molecula reactivă care reacționează cu complexul pentru a forma produsul P, cu eliminarea unei molecule Z. Reacția reversibilă a celei de-a doua ecuații se presupune ca fiind neglijabilă. În cazul reacțiilor catalizate enzimatic, ca și în cazul altor reacții catalizate, speciile Y și Z nu există.

8. Reacții induse

Sunt reacții unde timpul de stabilire al echilibrului este modificat din cauza altei reacții. În cazul oxidării acidului oxalic cu permanganat, reacția:



are loc foarte lent; dacă se continuă adăugarea de permanganat se observă decolorarea sa foarte rapidă, deoarece reacția de mai sus este indusă de următoarea:



Cu alte cuvinte, reacția este mult mai lentă inițial, deoarece sunt necesari ionii de Mn^{2+} ; pe măsură ce aceștia se formează, reacția devine tot mai rapidă. De reținut că reacția are aplicabilitate în permanganometrie, fiind o reacție autocatalitică și autoindicatoare (nu necesită indicator specific, deoarece permanganatul existent funcționează ca indicator) în același timp. Se presupune că toate reacțiile redox sunt și induse; afirmația în sens invers nu este valabilă.

IV.10. Modul de execuție a reacțiilor de recunoaștere

Reacțiile se pot executa:

- pe cale umedă (în soluție) sau
- pe cale uscată (când reactanții sunt în stare solidă). Dacă

substanța de analizat este o soluție, o porțiune mică se evaporă la sec.

Cu siguranță, reacțiile au loc mult mai ușor când se produc între substanțe aflate în soluție, sau când cel puțin unul dintre reactanți este sub formă de soluție, datorită libertății de mișcare a speciilor componente (ioni, atomi, molecule).

IV.10.1. Reacții pe cale umedă

Există trei moduri de executare a reacțiilor pe cale umedă:

- ✓ Reacții în eprubetă, metoda de analiză în picături;
- ✓ Analiza microcristaloscopică;
- ✓ Reacția de colorare a flăcării.

A. Reacții în eprubetă, metoda de analiză în picături

Funcție de volumul reactivului, se pot folosi **eprubete** diferite ca dimensiune sau plăcile de reacție cu adâncituri (plăci cu godeuri) când se folosește numai o picătură de reactiv. Produsul de reacție se observă pe fond alb (pentru soluțiile și precipitatele colorate) sau pe fond negru (în cazul precipitatelor albe).

O altă modalitate de executare a reacțiilor în picături este cu ajutorul **hârtiei de filtru**. Hârtia de filtru este constituită din fibre vegetale (bumbac) presate, rezultând o structură cu număr mare de canale înguste (capilare) între fibre. La umectarea hârtiei cu soluția de cercetat sau cu reactivul, faza lichidă difuzează prin capilare în mod uniform, în jurul așezării picăturii, formându-se un spot umed circular. Precipitatele formate

sunt reținute prin adsorbție pe pereții capilarelor. Particulele solide se separă astfel de soluție, la scară micro, similar unei filtrări, precipitatul apărând asemeni unui spot colorat (ușor observabil pe fundalul alb al hârtiei), cu un inel umed și incolor (în care se regăsesc ionii nefixați în precipitat) împrejur. Ionii nefixați pot fi la rândul lor identificabili din zona umedă prin utilizarea altor reactivi specifici, folosind mediul de reacție potrivit. Această metodă permite vizualizarea foarte clară și diferențiată a analiților.

Tabelul IV.3 cuprinde câteva specii de cationi/anioni ce pot fi identificate folosind hârtia de filtru, iar metodologia execuției reacțiilor în picături, folosind această tehnică, este prezentată schematizat în figura IV.1.a și b.

Tabel IV.3. Specii ce pot fi identificate pe hârtia de filtru

Specia de analizat	Reactiv	Observații
Al^{3+}	Alizarină în soluție alcoolică	Se aduce proba pe hârtie, se expune vaporilor de NH_3 , se acidulează cu $\text{CH}_3\text{COOH} \Rightarrow$ colorație roșie.
SCN^- , CN^-	Ag_2CrO_4	Hârtia se decolorează de la Ag_2CrO_4 brun la AgX deschis la culoare.
Amestec Ag^+ și Hg^{2+}	KI	AgI rămâne în mijlocul petei, înconjurat de un inel portocaliu de HgI_2 (mai solubil).
Amestec Sb^{3+} și Bi^{3+}	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Bi_2S_3 mai puțin solubil se fixează ca o pată neagră, iar Sb_2S_3 difuzează formând un inel de culoare portocalie.
Amestec de Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}	1. $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ 2. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 3. DMG 4. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\Rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ brun, înconjurat de un inel albastru de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ și $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; pp. se spală cu reactiv 1; $\Rightarrow$ albastru de Berlin (prezența Fe); în inel se identifică Cu^{2+} și Ni^{2+} ; $\Rightarrow$ pată roz de dimetilglioximat de Ni; $\Rightarrow \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$ roșu brun.

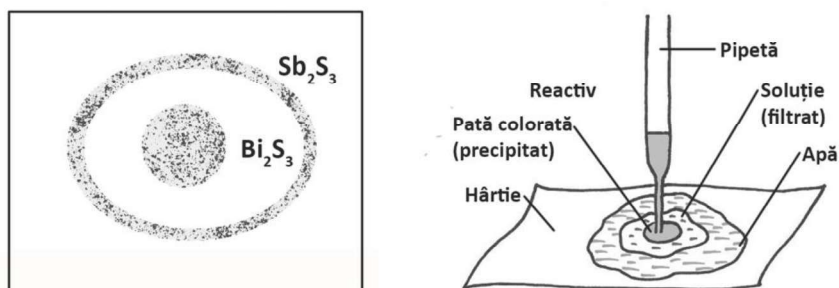


Fig. IV.1.a. Separarea pe hârtie de filtru a Bi_2S_3 și Sb_2S_3 ; **b.** Modul de execuție al reacțiilor în picătură pe hârtie de filtru.

B. Analiza microcristaloscopică

Speciile căutate pot fi recunoscute și după forma cristalelor care iau naștere la adăugarea unor reactivi corespunzători. Reacția se efectuează pe o lamă de microscop observând la microscop forma cristalelor care apar. Identificarea se face prin comparație cu o probă standard sau cu ajutorul unor atlase.

Forma cristalelor variază în funcție de substanțele străine prezente, pH, viteza de separare și creștere a cristalului. La microscop se pot observa și reacții de culoare, folosind drept suport un fir de bumbac, identificându-se cantități de substanță de ordinul 10^{-8} - 10^{-10} g.

Se folosesc soluții mai diluate pentru ca cristalele ce se formează să fie mari și caracteristice. În cadrul soluțiilor concentrate apar critale mici și mai greu de observat.

C. Reacția de colorare a flăcării – va fi descrisă într-un paragraf ulterior.

IV.10.2. Reacții pe cale uscată

Substanțele reacționează foarte lent pe cale uscată, dar uneori se produc fenomene caracteristice care ajută la identificarea speciilor, mai ales la încălzire. Proba se poate încălzi cu un reactiv - pe cărbune, fără reactiv - în tub închis, cu amestec de carbonat sau borax, cu fosfat acid de sodiu și amoniu. În aceste reacții, un rol important îl are umiditatea substanțelor, care poate favoriza reacțiile.

IV.11. Reactivi utilizați în analiza calitativă

Pentru a efectua reacțiile de recunoaștere se folosesc un număr impresionant de substanțe de compoziție și concentrație cunoscută, numiți *reactivi*. Acești reactivi pot avea mai multe funcții:

- parteneri în reacțiile de recunoaștere, când trebuie să fie sensibili și specifici;
- realizarea de mediu optim reacției de recunoaștere (utilizarea amestecului tampon pentru fixarea pH-ului, respectarea cantității indicate de sare neutră pentru a preveni peptizarea);
- asigurarea condițiilor de separare a componentelor;
- rol de indicator (pH, redox).

IV.11.1. Clasificarea reactivilor

Clasificarea reactivilor este extrem de minuțioasă

A. Reactivi indicatori

- *indicatori de pH sau neutralizare*, care își schimbă culoarea la diferite valori ale pH-ului, aceștia fiind reactivi organici cu caracter slab acid / slab bazic.

- *indicatori redox* care își schimbă culoarea conform valorii potențialului redox al soluției;

B. Reactivi de adsorbție ce își schimbă culoarea, în mod specific, când sunt adsorbite de alte substanțe. Sunt utilizați la obținerea lacurilor colorate prin care se identifică unii cationi cu polarizabilitate scăzută.

C. Reactivi cu formare de complecși colorați (reactivi de complexare) sunt liganzi organici sau anorganici, capabili să formeze complecși cu ionii metalici.

D. Reactivi de precipitare servesc la aducerea unor substanțe din soluție în stare solidă, ce se depune și se separă (formează produși greu solubili cu ionul analizat).

E. Reactivi de fluorescență

Dacă o substanță este iradiată cu o lumină de o lungime de undă dată, aceasta va emite radiație luminoasă cu lungime de undă mai mare (frecvență mai mică), prezentând fenomenul de *luminescență*.

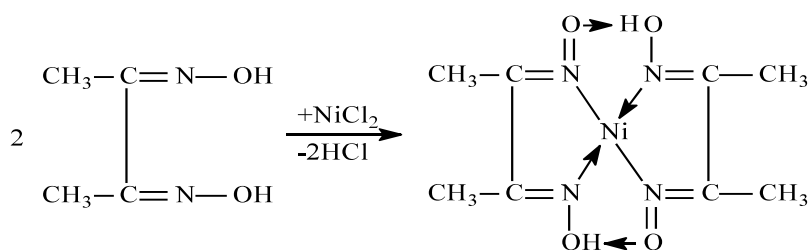
Dacă lumina este emisă numai în timpul iradierii, fenomenul se numește *fluorescență*, dacă emisia are loc și după aceea, fenomenul se

numește *fosforescență*. Recunoașterea aluminiului cu morin se bazează pe fluorescența verde a combinației care se formează, în lumină ultravioletă.

F. Reactivi catalitici ce pot fi identificați datorită acestei proprietăți (Mn^{2+} este oxidat foarte lent de ionul persulfuric $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, reacția fiind catalizată de ionii de Ag^+ ; formarea culorii violet indică prezența Ag^+).

G. Reactivi organici ce formează, cu ionii anorganici, combinații solubile, colorate caracteristic; se pot clasifica la rândul lor în:

- combinații organice care prin reacții de dublu schimb formează săruri greu solubile ale ionilor respectivi: acidul picrolonic formează picrolonați greu solubili cu Pb, Ca.
- combinații organice ce formează compuși de adsorbție greu solubili, cu hidroxizi metalici specifici (lacuri), alizarina S fiind un astfel de reactiv pentru Al^{3+} .
- combinații organice care formează complecși cu ionii metalici. Acești complecși propriu-ziși (molecula organică se interpune între cationul și anionul sării simple $[\text{CuPy}_2(\text{SCN})_2]$ și complecși interni (atomul metalic este legat de molecula organică la atomi diferiți, participând cu valențe principale și secundare, formându-se heterocicluri – dimetilgloximatul de nichel, conform reacției de mai jos):



În Anexele 1 și 2 sunt cuprinși reactivii organici uzuali folosiți la identificarea cationilor și anionilor.

IV.11.2. Criterii de alegere a reactivilor

Alegerea reactivilor depinde de îndeplinirea următoarelor condiții:

- să formeze o combinație greu solubilă sau puțin disociată;
- reacția ce se produce să fie o reacție totală;
- reacția să fie specifică unui singur element sau câtor mai puține elemente;
- reacția să fie cât mai sensibilă.

Numărul substanțelor folosite drept reactivi este foarte mare. Aceste substanțe se pot grupa în:

- substanțe cu reacție puternic alcalină: KOH, NaOH, Ca(OH)₂;
- combinații cu reacție slab alcalină: NH₄OH, Na₂CO₃;
- anioni folosiți ca reactivi pentru cationi: S²⁻, PO₄³⁻, C₂O₄²⁻, SO₄²⁻;
- cationi folosiți ca reactivi pentru anioni: Ag⁺, Pb²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺.

Toți acești reactivi sunt reactivi comuni ai anionilor sau cationilor. Ei diferă prin modul de acțiune, culoarea precipitatului format, solubilitatea în apă și diferite medii. Pe lângă aceștia mai există reactivi specifici, care în anumite condiții dau reacții numai cu un singur ion (DMG cu nichelul, SCN⁻ cu ionul feric).

Soluțiile de reactivi se prepară în anumite concentrații, cerute de practica analitică.

CAPITOLUL V

ANALIZA CATIONILOR

Capitolul V prezintă cunoștințele în mod obligatoriu necesare pentru analiza calitativă a cationilor.

V.1. Clasificarea ionilor

Clasificarea și reacțiile ionilor este posibilă funcție de variate criterii. Poziția în sistemul periodic al elementelor și comportarea față de reactivii grupelor analitice pot determina sistematizarea ionilor conform tabelului V.1.

Metalele tranziționale au tendința formării unor combinații complexe colorate cu molecule neutre sau ioni ce pot dona perechi de electroni (liganți). Datorită polarizării ionilor, colorația sărurilor greu solubile (precipitate) se intensifică pe măsură ce crește raza ionică pentru halogeni. Astfel clorura de argint este un precipitat alb, bromura de argint este precipitat alb-gălbui, iar iodura de argint este galbenă.

Fiecare dintre grupele analitice se poate separa datorită precipitării, respectiv solubilității selective a ionilor, în prezența unor anumiți reactivi și în anumite condiții de lucru. În tabelul V.2. este prezentată schema generală de separare a grupelor analitice de cationi.

Cunoașterea reacțiilor chimice ale elementelor, a reactivilor comuni, a celor selectivi și a celor specifici, stă la baza elaborării schemelor de analiză calitativă, cu ajutorul cărora se pot separa grupele de ioni și apoi se pot identifica fiecare în parte. În mod obligatoriu, trebuie respectată ordinea recomandată de adăugare a reactivilor, atât a celor de grupă, cât și a celor din cadrul fiecărei grupe analitice în parte.

Analiza ionilor are loc în soluție, prin dizolvarea sau dezagregarea probei de analizat (0,5-1 g în 10 mL solvent). Se recomandă evitarea unei concentrații prea mari de acid (peste 2 N), în acest scop, proba dintr-o capsulă de porțelan se va aduce aproape la sec, pe o baie de apă.

După executarea analizei preliminare, se trece la analiza propriu-zisă a cationilor și anionilor, prin separarea acestora pe grupe analitice, subgrupe, până se ajunge la separarea și identificarea fiecărui ion în parte.

Tabel V.1. Sistematizarea ionilor funcție de poziția în sistemul periodic și de comportarea față de reactivul grupei analitice

Poziția în sistemul periodic (grupa)	Grupa metalelor alcaline (fără reactiv de grupă) V	Grupa carbonatului de amoniu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ IV	Grupa sulfurii de amoniu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ III	Grupa hidrogenului sulfurat H_2S II	Grupa acidului clorhidric HCl I
I A	Li, Na, K, Rb, Cs	-	-	-	-
I B	-	-	-	Cu, Au	Ag
II A	Mg	Ca, Sr, Ba, Ra	Be	-	-
II B	-	-	Zn	Cd, Hg (II)	Hg (I)
III A	-	-	Al, Ga	-	Tl
III B	-	-	Sc, Y, pământuri rare	-	-
IV A	-	-	-	Sn	Pb
IV B	-	-	Ti, Zr, Hf, Th	-	-
V A	-	-	-	As, Sb, Bi	-
V B	-	-	Nb, Ta	V	-
VI A	-	-	-	Se, Te	-
VI B	-	-	Cr, U	Mo, W	-
VII B	-	-	Mn	-	-
VIII B	-	-	Fe, Co, Ni	Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	-

Tabel V.2. Schema generală de separare a grupelor de cationi

Soluția conține: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Li^+ . Ionul NH_4^+ se identifică din substanța solidă inițială, înainte de aducere în soluție. Peste soluție se adaugă HCl 0,1-1 N, se filtrează, se spală.		
Precipitatul conține AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 ; se trece la schema de separare a grupelei I .	Filtratul conține clorurile de: Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Li^+ . Se aduce la $\text{pH}=0,5$; se barbotează H_2S ; se trece la schema de separare a grupelei II .	
Precipitatul conține: HgS , PbS , CuS , CdS , Bi_2S_3 ; se trece la schema de separare a grupelei III .	Filtratul conține cloruri de: Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Li^+ . Se aduce la $\text{pH}=9$ cu $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ + $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; se fierbe, se filtrează;	
	Precipitatul conține: CoS , NiS , FeS , Fe_2S_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$.	Filtratul conține cloruri de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Li^+ . Se evaporă pentru concentrarea și coagularea eventualelor impurități de Co și Ni . Dacă soluția se înnegrește, se pune CH_3COOH , apoi se încălzește și se filtrează. În filtrat se adaugă $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$, până la $\text{pH}=9$; se precipită cu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.
	Precipitatul conține CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 ; se trece la schema de	Filtratul conține ionii de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Li^+ ; se trece

V.2. Mersul general al analizei cationilor

Majoritatea reacțiilor ce se adresează cationilor se efectuează, de obicei, pe cale umedă (în soluție). Aducerea în soluție a substanțelor solide se face prin dizolvare sau dezagregare. În scopul obținerii unor rezultate optime, sunt necesare respectarea câtorva cerințe:

- ✓ În urma efectuării reacțiilor analizei preliminare să se culeagă informații asupra prezenței sau absenței grupelor analitice de cationi, sau chiar a unor anioni, atunci când este posibil;
- ✓ Utilizarea reactivului de precipitare în mic exces;
- ✓ Verificarea precipitării complete a analitului;
- ✓ Respectarea strictă a indicațiilor din schemele de separare, cu privire la condițiile de reacție (concentrația reactivilor, temperatură, pH, etc);
- ✓ Prelucrarea prealabilă a precipitatelor și apoi a filtratelor;
- ✓ Verificarea fiecărui ion prin cel puțin două reacții de identificare (specifice);
- ✓ Folosirea concluziilor ce rezultă, inclusiv în urma reacțiilor negative;
- ✓ Observarea și din punct de vedere cantitativ a reacțiilor;
- ✓ Păstrarea informațiilor asupra unor anioni, eventual detectabili, pe parcursul analizei cationilor.

După executarea reacțiilor preliminare, se trece deci la analiza sistematică a cationilor, în soluția obținută. Soluția de analizat conține un amestec de cationi și anioni, din care, folosind anumiți reactivi, se separă cationii în grupe, apoi în subgrupe din ce în ce mai mici, până se ajunge la separarea și apoi identificarea individuală a fiecărui ion.

Anterior analizei propriu-zise a cationilor, se cercetează ionul amoniu, deoarece acest ion este introdus cu anumiți reactivi în cursul analizei sistematice a cationilor. Pentru identificarea NH_4^+ se execută următoarele reacții: proba în tub închis, proba cu hidroxid de sodiu și reacțiile specifice ionului amoniu.

În cele ce urmează, se prezintă separarea clasică a cationilor, folosindu-se ca reactivi de grupă HCl , H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ și $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, ce permit separarea prin precipitare a ionilor în patru grupe analitice: I, II, III și IV. În ultima soluție, ce conține cationii grupei a V-a analitică, rămân numai magneziul și metalele alcaline. Acestea, neavând un reactiv comun ce permite separarea în grupă, sunt identificați direct cu reactivi specifici, din filtratul grupei IV. Reactivii menționați mai sus permit separarea cationilor în *grupe analitice*, astfel:

1. Grupa acidului clorhidric – HCl – este grupa ionilor:

Hg_2^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , $\text{Tl}^{+},^{3+}$, care precipită și se separă sub formă de cloruri:



albă albă albă albă

2. Grupa hidrogenului sulfurat – H_2S – este grupa ionilor:

Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , As^{5+} , $^{3+}$, Sb^{5+} , $^{3+}$, Sn^{4+} , $^{2+}$ ce precipită și se separă precipitând sulfuri:

HgS ; PbS ; CuS negre	Bi_2S_3 ; SnS brune	CdS ; As_2S_5 ; As_2S_3 ; SnS_2 galbene	Sb_2S_5 ; Sb_2S_3 portocalii
--------------------------------	----------------------------	--	-------------------------------------

3. Grupa sulfurii de amoniu – $(NH_4)_2S$ – este grupa ionilor:

Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+}

care precipită ca sulfuri, respectiv hidroxizi:

CoS NiS FeS Fe_2S_3 negre	$Cr(OH)_3$ verde	MnS roz	$Al(OH)_3$ ZnS albe
--------------------------------------	---------------------	--------------	--------------------------

4. Grupa carbonatului de amoniu – $(NH_4)_2CO_3$ – este grupa ionilor:

Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}

care precipită sub formă de carbonați:

$CaCO_3$ $BaCO_3$ $SrCO_3$
precipitate albe

și care au o caracteristică specială: toți cationii acestei grupe dau reacția de colorare a flăcării, aceasta fiind considerată ca una dintre reacțiile specifice de identificare (pentru fiecare dintre cationii grupei).

5. Grupa metalelor alcaline și a magneziului (fără reactiv de grupă), cuprinde ionii:

Na^+ , K^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}

Când se pornește la analiza calitativă a unui amestec (**analiza sistematică**) se consideră cazul general care presupune că în soluție se găsesc toți cationii. Numai dacă unul dintre reactivii de grupă, adăugați în ordinea indicată, nu formează precipitat cu soluția de analizat, lipsind ionii respectivi, se trece la grupa următoare.

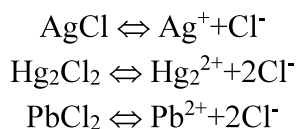
Încercarea precipitării în grupe analitice nu se face cu întreaga soluție, ci se iau în eprubetă 0,5-1 mL soluție, ce se tratează cu reactivul grupei respective, în condițiile descrise pentru fiecare grupă în parte. Se continuă cu încercarea precipitării cationilor grupei următoare numai după ce s-a verificat precipitarea completă (cantitativă) a ionilor din grupă, în

întreaga soluție rezervată analizei cationilor (sau dacă grupa anterioară nu a precipitat).

V.3. Separarea și identificarea cationilor grupei I (grupa HCl)

Este considerată cea mai simplă grupă de cationi. Acidul clorhidric diluat (2N) este reactivul de grupă al grupei I analitice de cationi și precipită Ag^+ , Pb^{2+} și Hg_2^{2+} , sub formă de **cloruri**. Nu se folosește acid clorhidric concentrat, deoarece acesta dizolvă clorura de argint și cea de plumb, cu formarea unor acizi complecși solubili. Totuși, o cantitate mică de clorură de plumb se dizolvă în excesul de acid clorhidric diluat adăugat pentru precipitarea cantitativă, ceea ce explică precipitarea ionului Pb(II) și regăsirea sa și în grupa a II-a (a hidrogenului sulfurat).

Dacă încercarea în eprubetă confirmă prezența cationilor din grupa I, prin formarea unor precipitate albe la adăugarea acidului clorhidric, precipitarea se va executa în întreagul volum de soluție rezervată analizei cationilor, cu HCl 2N, la rece. După câteva minute, în ordinea: clorura de plumb (PbCl_2 , precipitat alb, cristalin), clorura de argint (AgCl , precipitat alb, brânzos) și clorura de mercur (I) (Hg_2Cl_2 , precipitat alb, amorf) se depun:



În soluția limpede, de deasupra precipitatului, se mai adaugă câteva picături de acid clorhidric, pentru a verifica dacă precipitarea este cantitativă (completă). În cazul când se mai formează precipitat, se continuă adăugarea reactivului până la precipitare completă, ce se verifică în câțiva mL de filtrat introduși într-o eprubetă. Schema I prezintă separarea cationilor grupei I analitice, precum și reacțiile de identificare specifice fiecăruia.

Observație: Liniile orizontale din toate schemele de separare ale cationilor în grupele analitice indică în mod obligatoriu procedeul de filtrare. Toate filtratele se colectează, în general în filtratul unei grupe regăsindu-se grupele următoare de cationi. De asemenea, în aceste filtrate se verifică precipitarea completă.

SCHEMA I
SEPARAREA CATIONILOR DIN GRUPA I (grupa HCl)

Ag⁺ Hg₂²⁺ Pb²⁺ cationii gr II-V

La soluția caldă se adaugă HCl diluat, până la precipitare completă (se verifică).
Se răcește, se filtrează. Filtratul conține grupele II, III, IV și V.

AgCl	Hg ₂ Cl ₂	PbCl ₂
Precipitatul se spală cu apă (cca. 3 ori cu volum mic). Filtratele se adună cu cel anterior. Precipitatul spălat se fierbe cu apă. Operația se repetă până la reacția negativă pentru Pb ²⁺ în filtrat.		
AgCl	Hg ₂ Cl ₂	Pb ²⁺
Pp. se spală cu soluție de NH ₃ 1:1 până la solvirea completă a AgCl.		
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺ 1.+HNO ₃ dil. pp. alb (AgCl) 2.+KI pp. alb-gălbui (AgI) 3.+HCHO, încălzit, pp. negru (Ag)	Hg+Hg(NH ₂)Cl clorură amidomereurică Precipitat negru, caracteristic pt. Hg ₂ ²⁺ ; verificare: se spală cu HCl dil.	1.+ H ₂ SO ₄ →PbSO ₄ pp.alb - cu o porțiune a pp. se efectuează reacția cu benzină în acid acetic ⇒ colorație albastră; 2.+ ditizona → col. roșie (mediu amoniacal, 1N) 3.+ KI → PbI ₂ pp. galben ⇒ Pb ²⁺
AgCl+NH ₄ OH→[Ag(NH ₃) ⁺ Cl ⁻]+H ₂ O [Ag(NH ₃) ⁺ Cl ⁻]+2HNO ₃ →AgCl↓+2NH ₄ ⁺ +NO ₃ ⁻ ⇒ Ag ⁺	[HgCl ₄] ²⁻ 1.+SnCl ₂ → pp. alb (Hg ₂ Cl ₂) → pp. negru (Hg) Hg ₂ ²⁺ +SnCl ₂ →Hg ₂ Cl ₂ +Sn ²⁺ Hg ₂ Cl ₂ + SnCl ₂ →Hg↓+SnCl ₄ 2.+Cu (lamă)⇒pată cenușie (Hg) 3.+ difenilcarbazidă, col. violetă ⇒ Hg ₂ ²⁺	

Precipitatul alb obținut se filtrează, se spală de 2-3 ori cu apă acidulată cu acid clorhidric diluat (10 volume de apă:1 volum HCl) și servește la identificarea ionilor de Ag⁺, Pb²⁺. Filtratul cuprinde cationii celorlalte grupe analitice (II-V) și se va utiliza pentru separarea ulterioară a acestora.

Observații:

La adăugarea acidului clorhidric este posibil să se formeze precipitat alb, chiar și în absența cationilor din grupa I. Astfel pot precipita:

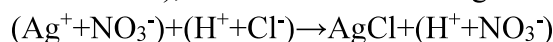
- Acidul boric din borați, sulful și tiosulfați, datorită pH-ului creat în soluție de acidul clorhidric;
- Sărurile bazice de staniu, stibiu, bismut, datorită hidrolizei care are loc prin diluarea soluției la adăugarea unei exces de acid clorhidric diluat;
- Azotatul și clorura de bariu, datorită scăderii solubilității lor, odată cu creșterea acidității soluției în cazul în care sarea s-a dizolvat în apă;

Pentru a evita confuziile, se recomandă o acidulare a soluției cu acid azotic diluat (într-o eprubetă):

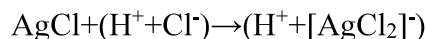
- Dacă apare un precipitat în aceste condiții (deci înaintea adăugării acidului clorhidric), soluția se diluează cu apă pentru dizolvarea acidului boric și a eventualelor săruri de bariu.
- Dacă precipitatul nu se dizolvă, se poate considera că acesta se datorește existenței în soluție a celorlalte substanțe semnalate, de a căror prezență se va ține cont în cursul analizei.

V.3.1. Ionul Ag^+ **Reacții în soluție**

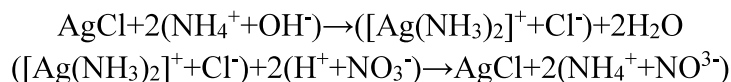
1. Acidul clorhidric, respectiv ionul Cl^- formează cu Ag(I) clorura de argint (figura V.1.a), precipitat alb brânzos, ce devine negru sub acțiunea luminii (reacție fotochimică), datorită reducerii la Ag metalic:



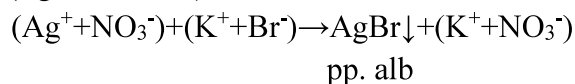
Clorura de argint nu se dizolvă în acid azotic, dar este solubilă în: HCl concentrat, formând combinații complexe solubile:

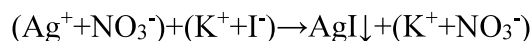


Clorura de argint se dizolvă în soluție de amoniac formând un complex cationic (clorura de diaminoargint (I)) care, la acidulare cu acid azotic, reprecipită clorura de argint:



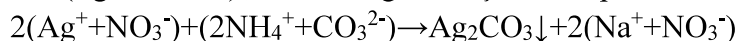
2. Halogenurile de brom și iod formează cu ionul Ag(I) precipitate albe sau galben pal (figura V.1.b,c) :





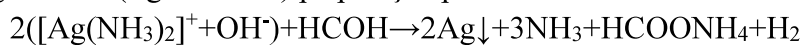
pp. galben pal

3. Carbonatul de amoniu reacționează cu ionii de argint formând precipitat alb, Ag_2CO_3 (figura V.1.d), care se îngălbenește în timp:



4. Aldehida formică sau tartrații (reacția oglinzii de argint)

La soluția ce conține Ag(I) se adaugă amoniac, dizolvând precipitatul format inițial, adăugând apoi formaldehidă sau soluție de tartrat și încălzind eprubeta în baie de apă ($60-70^\circ$) până ce se formează o oglindă strălucitoare de Ag metalic (figura V.1.e) pe pereții eprubetei:



a.

b.

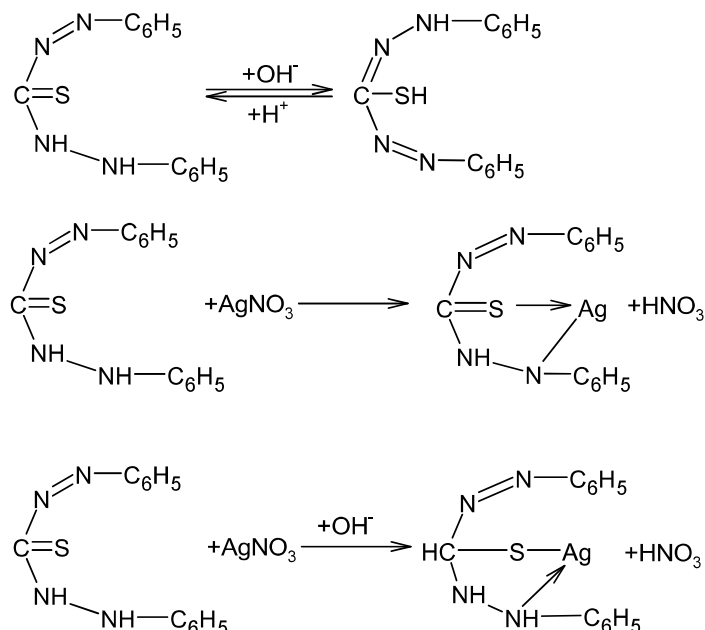
c.

d.

e.

Fig.V.1. Precipitate ale ionului Ag^+ : **a.** AgCl ; **b.** AgBr ; **c.** AgI ; **d.** Ag_2CO_3 ; **e.** Oglinda de argint

5. Ditizona (difeniltiocarbazona), compus organic ce conține sulf, este un foarte bun ligand. Ditizona este folosită pentru a evalua puritatea preparatelor obținute din insulele pancreatice umane folosite apoi pentru transplant la pacienții cu diabet zaharat de tip I. Cu ionul Ag(I) formează un precipitat galben (în mediu acid), sau violet (în mediu bazic):



V.3.2. Ionul Pb^{2+}

Plumbul face parte din categoria metalelor grele, fiind toxic pentru organismul uman (saturnism – intoxicația cronică cu plumb).

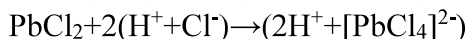
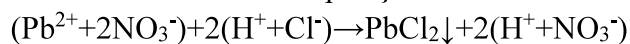
Reacții preliminare

Reacția flăcării. Sărurile de plumb colorează flacăra în albastru pal.

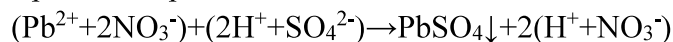
Reacția pe cărbune. Sărurile de plumb formează pe cărbune un grăunte metalic înconjurat de o aureolă galbenă de oxid de plumb.

Reacții în soluție

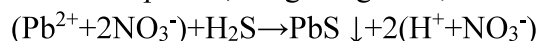
1. Acidul clorhidric, respectiv ionul Cl^- , formează cu Pb(II) precipitat alb, cristalin, de clorură de plumb (figura V.2.a), solubil în apă la cald și în exces de acid clorhidric formând complecși anionici:



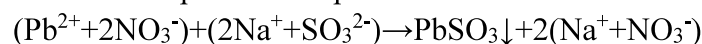
2. Acidul sulfuric, respectiv ionul SO_4^{2-} , formează cu Pb(II) precipitat alb cristalin, de sulfat de plumb (figura V.2.b). Pentru a micșora solubilitatea sulfatului de plumb în apă se lucrează în mediu hidroalcoolic.



3. Hidrogenul sulfurat (ionul S^{2-}) precipită ionul Pb(II) din soluții acide / bazice, formând sulfura de plumb, neagră – galena, minereu (figura V.2.c):



4. Sulfitul de sodiu (reacția Ivanov) formează cu Pb(II) precipitat alb, cristalin, de sulfat de plumb (figura V.2.d). Reacția este folosită la identificarea ionilor de plumb din apă:



5. Iodura de potasiu formează cu Pb(II) precipitat galben, cristalin, de iodură de plumb (figura V.2.e), solubil în exces de reactiv:

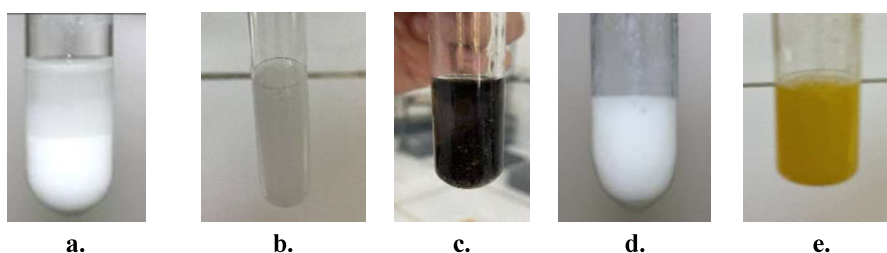
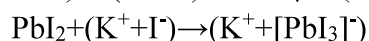
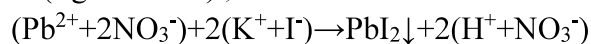
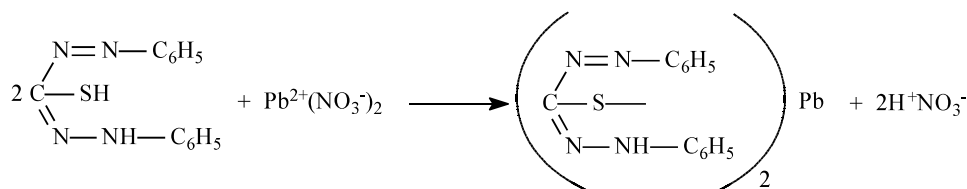


Fig.V.2. Precipitate ale ionului Pb^{2+} : **a.** PbCl_2 ; **b.** PbSO_4 ; **c.** PbS ; **d.** PbSO_3 ; **e.** PbI_2

6. Ditizona (difeniltiocarbazona) este reactivul cel mai sensibil pentru identificarea Pb(II), cu care formează în soluții amoniacale un complex intern de culoare roșie cărămidă.



La soluția de analizat, acidulată la pH=3, se adaugă treptat soluția de ditizonă, dizolvată în CHCl_3 , apoi se adaugă soluție de amoniac până la pH=8,5; se formează ditizonatul de plumb ce se extrage în fază organică, dând o colorație roșie.

V.3.3. Ionul Hg^{2+} (Hg_2^{2+} , mercur)

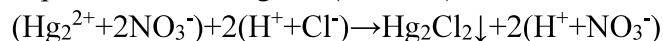
Reacții preliminare

Reacția în tub închis. Toate combinațiile mercurului fiind volatile formează sublimat colorat caracteristic.

Reacția pe cărbune. Toate combinațiile mercurului, încălzite pe cărbune cu Na_2CO_3 , se descompun cu formare de mercur metalic.

Reacții în soluție

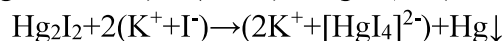
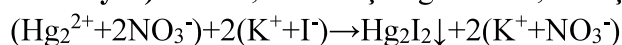
1. Acidul clorhidric, respectiv ionul Cl^- , formează cu ionul Hg(I) precipitat alb, cu aspect pulverulent de Hg_2Cl_2 (**calomel**):



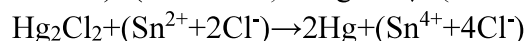
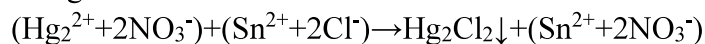
Sub acțiunea amoniacului, Hg_2Cl_2 se dismută cu formarea clorurii amidomercurice, precipitat alb și mercur metalic, negru:



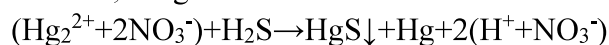
2. Iodura de potasiu precipită cu Hg(I) iodură de mercur(I), verde-gălbui, care, în exces de reactiv, se dismută cu formarea tetraiodomercuriatului(II) de potasiu (**reactiv Mayer**) solubil, incolor și Hg metalic, cenușiu:



3. Clorura de staniu (II) formează la început Hg_2Cl_2 , precipitat alb, care apoi devine negru datorită reducerii la mercur metalic:

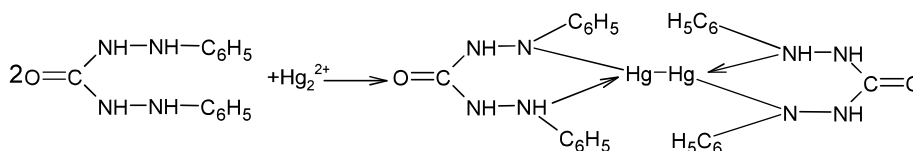


4. Hidrogenul sulfurat și ionul S^{2-} formează cu ionul Hg(I) sulfura de Hg(II) și mercur metalic, negru:



Natural, HgS este gășibil ca mineral roșu (denumit cinabru), luând naștere în apropierea vulcanilor activi sau a apelor termale.

5. Difenilcarbazona formează cu ionii Hg(I) și Hg(II) combinații complexe, colorate caracteristic. Cu ionul Hg(I) formează un chelat de culoare albastră / violetă:

**V.4. Separarea și identificarea cationilor grupei II (grupa H_2S)**

Analiza preliminară, în cazul acestei grupe analitice, presupune:

- Verificarea cantității de acid, care trebuie să aibă o concentrație $< 2 \text{ N}$;
- Verificarea prezenței oxidanților (acid azotic, ionul feric, manganat, cromat), care, în cazul în care sunt prezenți, separă S din hidrogenul sulfurat. Excesul de acid azotic se elimină prin fierbere, iar ceilalți trei ioni cu caracter oxidant se pot elimina cu acid ascorbic.

- Barbotarea de H_2S într-o eprubetă ce conține 1 mL din filtratul grupei I. Se încălzește, se diluează, se continuă barbotarea. În cazul în care apare un precipitat, proba se prelucrează conform schemei II. Dacă nu se formează precipitat, se trece la identificarea cationilor din grupa III.

Precipitarea sulfurilor se face cu hidrogen sulfurat, în debit moderat, obținut în aparatul Kipp (figura V.3.), unde are loc reacția:

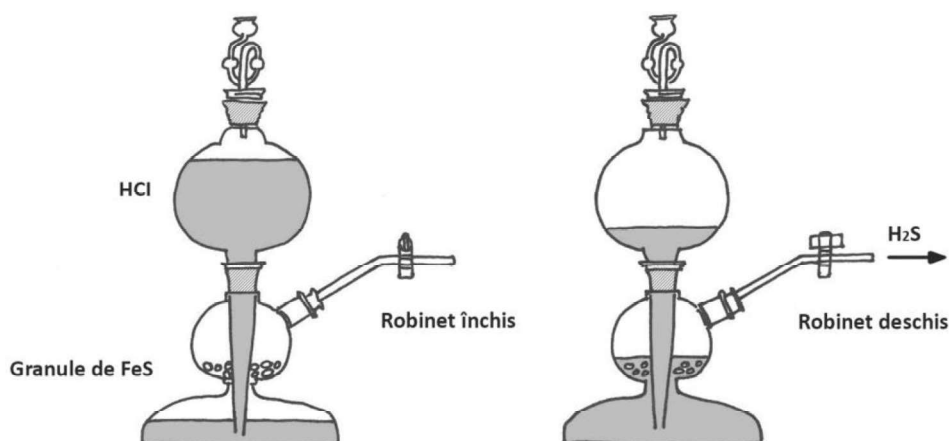
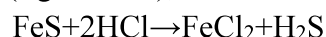


Fig.V.3. Aparat Kipp

Barbotarea se face cu ajutorul unui tub de sticlă, introdus în soluția acidulată și încălzită la $60-70^\circ\text{C}$, pentru a favoriza coagularea și aglomerarea precipitatului. Operația se face cel puțin 10 minute, pentru a precipita și sulfurile care precipită foarte greu, cum sunt: CdS , As_2S_3 , As_2S_5 . După o primă barbotare, soluția se agită bine, se diluează cu apă distilată, se încălzește ușor și se repetă barbotarea, până ce soluția de deasupra precipitatului devine limpede. Se verifică dacă precipitarea a fost completă. Se formează sulfurile menționate în tabelul V.3.

După terminarea precipitării ca sulfuri a ionilor prezenți, se trece la schema grupei II, respectiv II/a și II/b. Starea de oxidare a elementelor grupei hidrogenului sulfurat se stabilește fie în sarea inițială, fie în extractul carbonic.

Tabel V.3. Sulfurile grupelor analitice II și III

Subgrupa cuprului IIa (grupa sulfobazelor)	Culoare precipitat	Subgrupa aluminiului IIIa	Culoare precipitat
HgS	Negru	FeS	Negru
CuS	Negru	Fe ₂ S ₃	Negru
Bi ₂ S ₃	Brun	Al(OH) ₃	Alb
CdS	Galben	Cr(OH) ₃	Verde
PbS	Negru		
Subgrupa arsenului IIb (grupa sulfoacizilor)	Culoare precipitat	Subgrupa manganului IIIb	Culoare precipitat
As ₂ S ₃	Galben	CoS	Negru
As ₂ S ₅	Galben	NiS	Negru
Sb ₂ S ₃	Portocaliu	MnS	Roz
Sb ₂ S ₅	Portocaliu	ZnS	Alb
SnS ₂	Galben		
SnS	Brun		

SCHEMA II
SEPARAREA CATIONILOR DIN GRUPA II (grupa H₂S)

Hg²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, As³⁺, As⁵⁺, Sb³⁺, Sb⁵⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺ + cationii gr. III-V

Inițial pH-ul soluției trebuie să fie mai mic decât 0,5. Se verifică pH-ul soluției cu hârtie indicator tropeolină 00.

Dacă pH-ul >0,5 se acidulează soluția prin adăugare de acid clorhidric 2N (eventual câteva picături de HCl conc.). Se încălzește soluția la aproximativ 60°C și se barbotează H₂S cu viteză mică (1-2 bule/sec.) până când nu se mai observă formarea precipitatului.

Se diluează și se încălzește din nou soluția, repetând barbotarea H₂S până când, prin diluări succesive, pH-ul soluției atinge aprox. valoarea de 0,5. Se observă culorile precipitatelor apărute și modificarea culorilor în cursul precipitării complete a sulfurilor.

HgS, PbS, Bi₂S₃, CuS, As₂S₃, As₂S₅, Sb₂S₃, Sb₂S₅, SnS, SnS₂ Precipitatul se spală (mai întâi cu apă acidulată cu HCl dil. + H₂S, la urmă cu apă + H₂S). Precipitatul se pune pe o placă de sticlă, cu o porțiune mică se încearcă solubilitatea în (NH₄)₂S₂ (galben): - Precipitatul se solvă complet: este prezentă numai sub grupa II/b; - Precipitatul nu se dizolvă complet: este prezentă sub grupa II/a. Se filtrează, filtratul se acidulează cu HAc: - Nu se formează precipitat de sulfuri: absența subgrupe II/b; - Se formează precipitat de sulfuri (a nu se confunda cu sulful separat!): este prezentă și sub grupa II/b; În prezența ambelor subgrupe, precipitatul se încălzește cu (NH₄)₂S₂ într-o capsulă de porțelan, la 60°C. Aceste operații și experiențe de control se repetă până la extragerea completă a sulfoacizilor din amestecul sulfurilor grupei a II-a: HgS, PbS, Bi₂S₃, CuS, CdS	Filtratul conține cationi din grupele III-V
Precipitatul se spală cu apă rece care conține câteva picături de (NH₄)₂S₂, până la reacție negativă pentru ionul Cl⁻. Se prelucrează după schema II/a.	AsS₄³⁻; SbS₄³⁻; SnS₃³⁻ Se prelucrează după schema II/b.

SCHEMA II/a
SEPARAREA CATIONILOR DIN GRUPA II/a
HgS, PbS, Bi₂S₃, CuS, CdS

Precipitatul se spală mai întâi cu HCl 0,2N (10ml HCl dil. 100 + H₂S la urmă cu apă + H₂S) până la reacție negativă pentru ionul Cl⁻. Precipitatul se introduce într-un pahar și se încălzește cu HNO₃ 1:3 (sub nișă!).

HgS	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺
Într-o capsulă se încălzește cu apă regală (sub nișă!)	Cea mai mare parte a HNO ₃ se îndepărtează prin evaporare (sub nișă), la un vol. de aprox. 5 ml. Se diluează cu apă la aprox. 20 mL și dintr-o parte a soluției se efectuează reacții specifice pentru Pb ²⁺ . La restul soluției i se adaugă NH ₃ în exces.			
Hg ²⁺ După evaporarea acizilor: 1.+SnCl ₂ → Hg ₂ Cl ₂ alb → Hg negru; 2.+Cu lamă ⇒ pată cenușie de amalgam 3. +1 pic. HNO ₃ 0,2 N + 1 pic. difenilcarbaidă ⇒ col. albastru-violet ⇒ Hg ²⁺	Pb(OH) ₂ O parte din amestec + stantit alcalin: precipitat negru *. Restul se tratează cu NaOH dil. la cald. Se filtrează. [Pb(OH) ₄] ²⁻ 1. Se repetă reacțiile cu KI (⇒ pp.galben) respectiv cu H ₂ SO ₄ (⇒ pp.alb) pt. Pb ²⁺ . 2. Soluția + HCl; +ditizonă (verde) ⇒ col. roșie. ⇒ Pb ²⁺	Bi(OH) ₃ +HCl 1.Pe hârtie de filtru: 1 pic. KI 5% + 1 pic. soluție ⇒ BiI ₃ negru; + apă caldă ⇒ BiOI roșu 2. SnCl ₂ + NaOH ⇒ pp. se dizolvă; + soluție probă ⇒ Bi negru. ⇒ Bi ³⁺	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ Cationii se identifică fără separare. 1.Culoarea albastră a soluției indică prezența Cu ²⁺ . 2.Se îndepărtează NH ₃ prin fierbere + K ₄ Feoc ⇒ precipitat roșu-brun. 3.Se îndepărtează excesul de amoniac prin fierbere + piridină + KSCN ⇒ pp. verde-mazăre (reacția Spacu). ⇒ Cu ²⁺	[Cd(NH ₃) ₆] ²⁺ 1.Dacă soluția este albastră + KCN + H ₂ S ⇒ precipitat galben. Dacă soluția nu este albastră, 2.Reacția 1) fără KCN. 3.Se fierbe excesul de NH ₃ + cation ⇒ precipitat roșu. 4.Soluția amoniacală + difenilcarbaidă ⇒ col. violetă. ⇒ Cd ²⁺

* Sensibilitatea reacției este mărită de prezența plumbului (reacție indusă).

SCHEMA II/b
SEPARAREA SULFOACIZILOR

AsS^{3-4} SbS^{3-4} SnS^{2-3} + HAc ($pH \approx 6$, se verifică) și se fierbe până la îndepărtarea H_2S (sub nișă!).

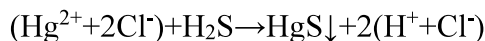
As_2S_5	Sb_2S_5	SnS_2+S
Precipitatul se spală cu apă distilată care conține H_2S . Se tratează cu HCl 1:1 la cald.		
$\text{As}_2\text{S}_5+\text{S}$	Sb^{3+}	Sn^{4+}
Se fierbe cu HNO_3 conc.	Se identifică fără separare.	
AsO_4^{3-} 1. $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \Rightarrow$ pp. galben cristalin; 2. Se îndepărtează excesul de HNO_3 prin evaporare și se efectuează probele Marsh-Liebig-Gutzeit, Bettendorf; 3. Soluția se neutralizează; proba cu mixtura magneziană, în soluție amoniacală $\Rightarrow$ pp. alb. $\Rightarrow \text{As(III, V)}$	1. Proba de reducere cu Sn. 2. Proba Marsh-Liebig. 3. Soluție + $\text{CaCO}_3 \Rightarrow$ pp; fierbere, + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10% $\Rightarrow$ pp. roșu (cinabru de stibiu) 4. Soluție + pirogalol + acid tartric $\Rightarrow$ pp.alb, cristalin. $\Rightarrow \text{Sb(III, V)}$	1. Se filtrează precipitatul obținut la reacția cu H_2S în prezență de oxalat. Filtrat + NH_3 (reacție alcalină) + 2-3 pic. Na_2S + 1 picătură HCl dil. $\Rightarrow$ pp. galben. 2. Proba de luminescență: soluție + 1-2 mL HCl conc. + 1 granulă Zn; reacția se efectuează în eprubetă (volumul soluției inițiale se reduce prin evaporare). Eprubeta se introduce în flacără incoloră a unui bec $\Rightarrow$ luminescență. 3. Se încălzește în prezență de Fe metallic; cu soluția se efectuează reacțiile: • + $\text{HgCl}_2 \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Hg}$ • + 0,5 mL FeCl_2 + 0,5-1 mL acid tartric 0,5 N + DMG + $\text{NH}_3 \Rightarrow$ colorație roz • + kakotelina (solidă) + clorhidrat de hidroxilamină + Fe pulbere $\Rightarrow$ colorație violet. $\Rightarrow \text{Sn(II, IV)}$

Observație: Dacă sunt prezente numai sulfurile subgrupe II/a, precipitatul obținut cu H_2S nu se tratează cu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, iar separarea se efectuează după schema II/a (spălarea și tratarea cu HNO_3 1:2). Dacă sunt prezente numai sulfurile subgrupe II/b, precipitatul obținut cu H_2S nu se tratează cu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, iar sulfurile obținute se separă după schema II/b, tratarea cu HCl dil.

V.4.1. Ionul Hg^{2+} (mercuric)

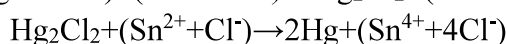
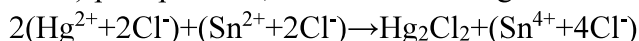
Reacții în soluție

1. Hidrogenul sulfurat și ionul S^{2-} formează cu ionul Hg(II) precipitat alb, ce se înnegrește prin barbotare de H_2S :



Sulfura de mercur (II) este solubilă în HNO_3 concentrat, apă regală.

2. Clorura de staniu (II) reduce sărurile de mercur (II) formând clorura de Hg(I) (calomel) precipitat alb, ce se reduce la Hg metalic:



Calomelul este o formă de mineral, rar găsit în natură, de culoare albă sau alb-gălbuie, inodor, solid. Este component al electrozilor de referință în electrochimie. A fost utilizat ca laxativ și dezinfectant, precum și în tratamentul sifilisului, până la începutul secolului XX.

3. Iodura de potasiu formează cu Hg(II) precipitat roșu-portocaliu (figura V.4) de iodură de mercur, solubil când reactivul este în exces, formând un complex incolor stabil $[\text{HgI}_4]^{2-}$ (**reactiv Mayer**). Acest complex, în mediu bazic, se utilizează la identificarea ionului NH_4^+ (**reactiv Nessler**):

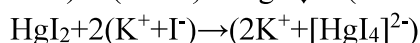
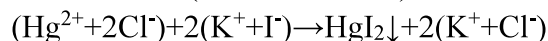
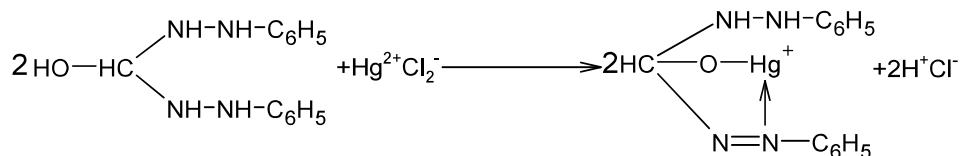


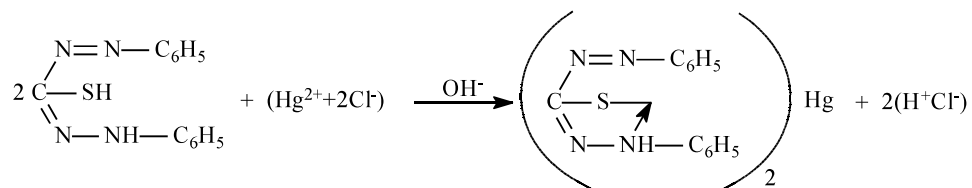
Fig.V.4. Precipitat de HgI_2

4. Difenilcarbazona formează cu ionii Hg(II) , în soluții neutre sau slab acide, o colorație roșie-violetă intensă. Reacția se poate face pe hârtie de filtru sau pe placă cu godeuri și este interferată de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} .



Difenilcarbazona (DPC) este un agent colorat de dezvoltare utilizat în analiza spectrofotometrică a crom (III) și osmiului, în analiza colorimetrică a Cr^{6+} și în cromatografia lichidă, pentru a-l determina în apă.

5. Ditizona (difeniltiocarbazona) formează cu Hg(II) un complex intern de culoare roșie-portocalie (în mediu acid) și roșu (în mediu bazic), solubil în cloroform:



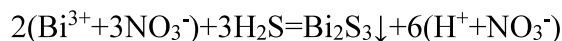
V.4.2. Ionul Bi^{3+}

Reacții preliminare

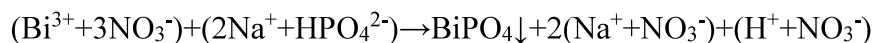
Reacția flăcării. Sărurile de Bi(III) colorează flacăra în verde-pal-albastru.

Reacții în soluție

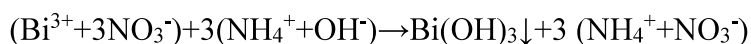
1. Hidrogenul sulfurat formează cu ionul Bi(III) , la $\text{pH}=0-1$, sulfura de bismut, precipitat brun, solubil în acid clorhidric concentrat și HNO_3 diluat, la cald.



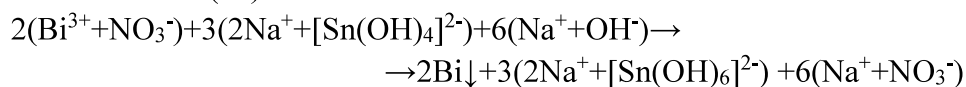
2. Monohidrogen fosfatul de sodiu (fosfat disodic) formează cu ionul Bi(III) precipitat alb (fosfat de bismut), greu solubil, ce poate precipita și în mediu slab acid:



3. Soluția de amoniac formează cu sărurile de bismut (III) săruri bazice greu solubile, de compoziție variabilă, în exces de reactiv formând hidroxidul de bismut:



4. Tetrahidroxostanitul alcalin (stanitul alcalin) – Reacția Bettendorf, reduce ionul Bi(III) la bismut metalic:



Reacția este dintre cele sensibile și specifice, folosită la identificarea Bi(III) . La soluția de SnCl_2 se adaugă, picătură cu picătură, hidroxid de sodiu sau de potasiu, apărând precipitat alb de Sn(OH)_2 ; se continuă

adăugarea de bază până se dizolvă precipitatul. Peste această soluție se adaugă soluția de Bi(III). Are loc reducerea la bismut metalic, negru.

V.4.3. Ionul Cu^{2+} (cupric)

Reacții preliminare

Reacția flăcării. Sărurile volatile ale cuprului determină colorarea flăcării becului de gaz în verde / albastru (V.5).

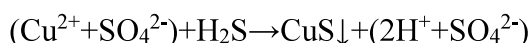
Reacția perlei. Sărurile de cupru formează în flacără oxidantă o perlă colorată în galben la cald și verde la rece. În flacără reducătoare perla este roșie, datorită cuprului metalic.



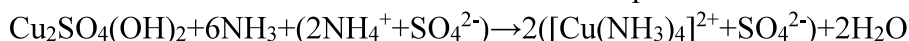
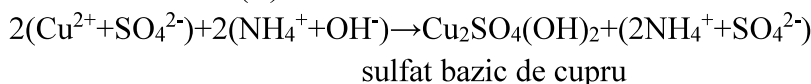
Fig.V.5. Colorația flăcării pentru Cu^{2+}

Reacții în soluție

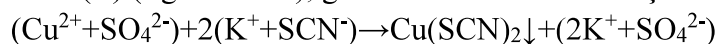
1. Hidrogenul sulfurat și ionul S^{2-} formează cu ionul Cu(II) , în mediu acid sau neutru, sulfura de cupru, neagră, solubilă în HNO_3 diluat la cald, HCl concentrat:



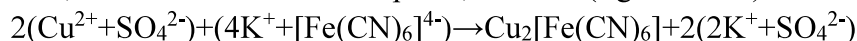
2. Soluția de amoniac (NH_4OH , 2N) formează cu ionul Cu(II) săruri bazice, precipitat albastru verzui (figura V.6.a), solubil la excesul reactivului, cu formarea aminei complexe a cuprului, albastră azurie (figura V.6.b). Această reacție este una dintre cele mai relevante pentru identificarea ionului Cu(II) :



3. Tiocianatul de potasiu formează cu ionul Cu(II) un precipitat negru, de tiocianat de Cu(II) (figura V.6.c), greu solubil în acizi diluați:



4. Hexacianoferatul (II) de potasiu (ferocianura de potasiu) formează cu ionul Cu(II) precipitat roșu-brun de hexacianoferat (II) de Cu(II) , solubil în amoniac, cu formarea aminei complexe, albastre (figura V.6.d):



5. Piridina și tiocianatul de potasiu (reacția Spacu) formează cu ionul Cu(II) complexul cationic $[\text{CuPy}]^{2+}$, albastru intens. Adăugând KSCN , se obține un precipitat verde-mazăre, caracteristic, solubil în acizi diluați (figura V.6.e):

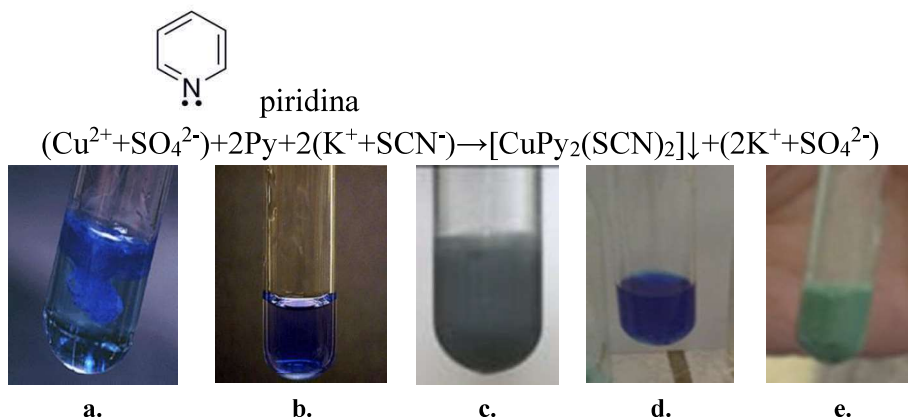
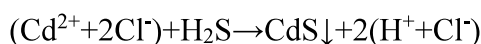


Fig.V.6. Precipitate, respectiv complecși ai ionului Cu^{2+} : **a.** $Cu(OH)_2$; **b.** $[Cu(NH_3)_2]^{2+}$; **c.** $Cu(SCN)_2$; **d.** $Cu_2[Fe(CN)_6]$; **e.** $[CuPy_2(SCN)_2]$

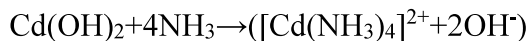
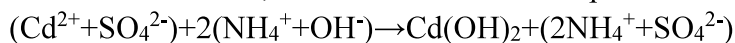
V.4.4. Ionul Cd^{2+}

Reacții în soluție

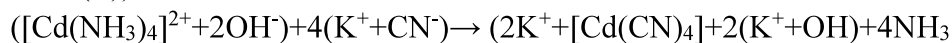
1. Hidrogenul sulfurat formează cu ionul $Cd(II)$, în mediu puternic acid, precipitat galben cristalin de sulfură de cadmiu, solubil în acizi diluați, la cald:



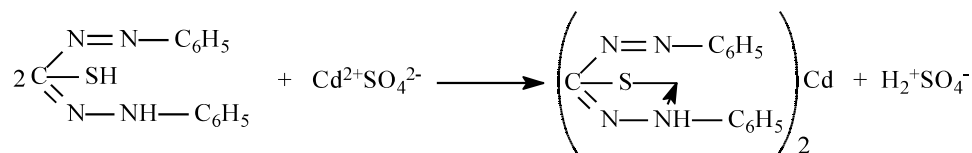
2. Soluția de amoniac formează cu ionul $Cd(II)$, hidroxidul de cadmiu, solubil la excesul reactivului, cu formarea aminei complexe:



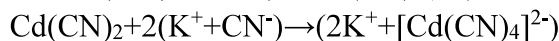
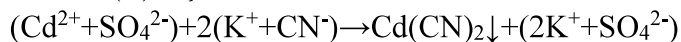
Dacă în această soluție se barbotează hidrogen sulfurat, precipită sulfură de cadmiu. Complexul $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ și cel similar de cupru, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, au aproximativ aceeași stabilitate. Prin tratarea cu KCN, complexul cationic $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ se transformă în complexul anionic $[Cd(CN)_4]^{2-}$ mai stabil, dar care poate fi descompus de H_2S , spre deosebire de complexul anionic $[Cu(CN)_4]^{3-}$ (proprietatea servește la separarea $Cd(II)$ de $Cu(II)$):



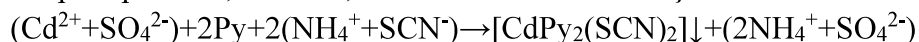
3. Ditizona (difeniltiocarbazona) formează cu ionul $Cd(II)$, în mediu bazic, un complex intern de culoare roșie:



4. Cianura de potasiu formează cu ionul Cd(II) precipitat alb, amorf, cianură de cadmiu (II), ușor solubil la excesul reactivului:



5. Piridina și tiocianatul de amoniu (reacția Spacu) precipită ionul Cd(II) la un precipitat alb, cristalin, solubil în acizi minerali și în amoniac:



V.4.5. Ionul As^{3+}

Reacții preliminare

Reacția în tub închis. Combinațiile arsenului formează, în tub închis, un sublimat alb sau colorat.

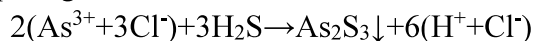
Reacția flăcării. Combinațiile arsenului colorează flacăra în albastru pal.

Reacția pe cărbune. Combinațiile arsenului încălzit pe cărbune cu carbonat de sodiu formează o aureolă albă de As_2O_3 , degajând miros de usturoi, datorită reducerii parțiale la arsen metalic. Dacă se încălzește cu acetat de sodiu, reacția devine mult mai sensibilă prin formarea oxidului de cacodil, cu miros caracteristic, foarte neplăcut, toxic:

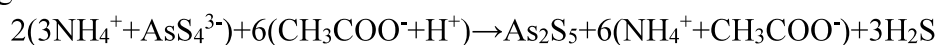


Reacții în soluție

1. Hidrogenul sulfurat și ionul S^{2-} formează cu As(III) sulfura de arsen(III), precipitat galben amorf:

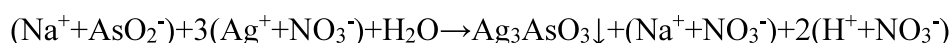


Sulfurile de As(III) se dizolvă în polisulfură de amoniu, dizolvarea fiind însoțită de oxidarea As(III) la As(V). Din soluție, sulfoarseniatul (V) reprecipită, prin acidulare cu acid acetic, sulfura de As(V), precipitat galben:

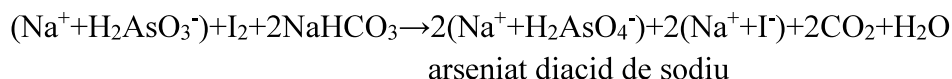


Spre deosebire de sulfurile de Sb(III) și de Sn(II), sulfura de arsen (III) nu se dizolvă în HCl concentrat, dar dizolvându-se în HNO_3 concentrat, respectiv apă regală.

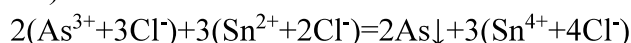
2. Azotatul de argint formează cu ionul As(III) din AsO_2^- și AsO_3^{3-} în soluții neutre, arsenitul de argint, precipitat galben. Se folosește o soluție de **metarsenit alcalin**.



3. Soluția de iod oxidează As(III) la As(V), soluția de iod decolorându-se. Reacția se execută în prezența carbonatului acid de sodiu, care neutralizează acidul iodhidric rezultat:



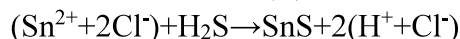
4. Clorura de staniu (II) (reacția Bettendorf). Reacția este comună ionului As(III) și As(V), clorura de staniu (II) reducând în mediu puternic acid (HCl concentrat) ambii ioni la arsen metallic brun:



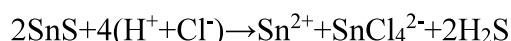
V.4.6. Ionul Sn^{2+}

Reacții în soluție

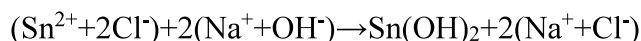
1. Hidrogenul sulfurat formează cu Sn(II) sulfura de staniu, un precipitat maro:



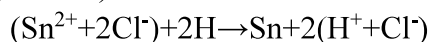
Sulfura de staniu (II) se dizolvă în acid clorhidric concentrat formând SnCl_4^{2-} solubilă:



2. Hidroxidul de sodiu 2M formează cu Sn(II) hidroxid de staniu precipitat alb:



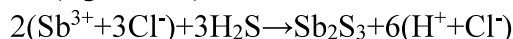
3. Hidrogenul în stare născândă (provenit din $\text{Zn} + \text{HCl}$) reduce staniu (II) la staniu metallic (figura V.7):



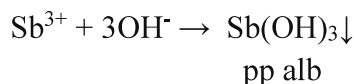
V.4.7. Ionul Sb^{3+}

Reacții în soluție

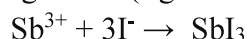
1. Hidrogenul sulfurat formează cu Sb(III) sulfura de stibiu (III), precipitat portocaliu (figura V.8):



2. Hidroxizii alcalini formează cu sărurile solubile ale stibiului trivalent, hidroxidul de stibiu, solubil în exces de reactiv:



3. Iodura de potasiu precipită cationul de stibiu trivalent, în soluții acidulate, la iodura de stibiu galbenă (figura V.9).



4. Hidrogenul în stare născândă (provenit din $\text{Fe} + \text{HCl}$) reduce stibiu (III) la stibiu metalic:

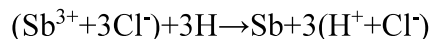


Fig.V.7. Formarea staniului metalic



Fig.V.8. Precipitat Sb_2S_3



Fig.V.9. Precipitat galben SbI_3

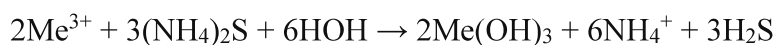
V.5. Separarea și identificarea cationilor grupei III (grupa $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ – sulfura de amoniu)

Cel mai important lucru care trebuie remarcat este că, dacă grupele primele două grupe s-au separat în mediu acid, începând cu grupa a III-a, separarea se realizează folosind mediul bazic. Aceasta înseamnă că, înainte de a trece la separarea efectivă a acestei grupe, din filtratul grupei a II-a, se vor efectua reacții de identificare pentru unii anioni ce pot interfera reacțiile (fosfat, acizi organici de tip oxalat, borat, silicat). Dacă sunt prezenți, anionii menționați anterior vor fi eliminați. Acestei grupe îi aparțin ionii care precipită cu sulfura de amoniu, în prezența amoniacului și clorurii de amoniu (tampon amoniacal). Ionii ce se separă cu NH_3 și NH_4Cl formează subgrupa aluminiului, iar ceilalți formează subgrupa manganului. Filtratul grupei a II-a se fierbe până la îndepărtarea completă a hidrogenului sulfurat. Se verifică prezența Fe^{2+} (prin reacția cu dimetilglioximă DMG și amoniac) sau, după oxidare la cald cu acid azotic concentrat, se efectuează reacția cu NH_4SCN (schemele III/a și III/b).

Precipitarea cantitativă a cationilor grupei III are loc la pH bazic cuprins între valorile 8-9, asigurat cu ajutorul soluției de tampon amoniacal ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$). În aceste condiții, cationii grupei III precipită cantitativ sub formă de sulfuri, respectiv hidroxizi (precipitare hidrolitică).

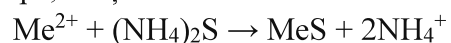
În funcție de structura electronică a cationului, precum și de compușii pe care îi formează, cationii grupei III se împart în 2 subgrupe:

a) Subgrupa cationilor trivalenți: Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} . Cu reactivul de grupă, aceștia formează hidroxizi:



unde Me^{3+} – cation trivalen al subgrupeii.

b) Subgrupa cationilor bivalenți: Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} . Cu reactivul de grupă, aceștia formează sulfuri:



unde Me^{2+} – cation divalent al subgrupeii.

Precipitarea cu sulfura de amoniu (reactiv de grupă) al cationi enumerați se face în condiții clare:

- pH=9, adăugând NH_4Cl și NH_4OH până la reacție alcalină (identificabil cu turnesol albastru).
- temperatură: la fierbere, 80 - 100 °C.
- concentrația reactivului: $[\text{NH}_3] = 1\text{M}$, $[\text{S}^{2-}] = 10^{-9}\text{g / L}$.

Schema III/a
Separarea subgrupeii aluminului



Se dizolvă cu HCl dil. la cald. Se adaugă Na₂CO₃ până la apariția precipitatului. Precipitatul eventual format de dizolvă cu câteva picături de HCl dil. Soluția (aprox. 10 ml) se toarnă încet în 10 mL de amestec cald, format din NaOH conc. + H₂O₂ 3% (1:1), agitând energic:

Fe(OH)₃	CrO₂⁴⁻	[Al(OH)₄]⁻
Se dizolvă în HCl dil. 1. 1. Soluția + NH ₄ SCN ⇒ col. roșie	Soluția se fierbe cu NH ₄ Cl solidă (cca. 2g/10 mL soluție) până când nu se mai degajă amoniac.	
2. Soluția + K ₄ Feoc ⇒ pp.albastru	CrO₂⁴⁻	[Al(OH)₄]⁻
3. Soluție + Zn + HCl	1. Culoarea galbenă a soluției ⇒ cromat.	1. Pe o porțiune mică a precipitatului se picură alizarină S, ⇒ precipitat roșu. Se încearcă solub. precipitatului în Hac.
3.a. O parte a soluției se neutralizează și se efectuează reacția cu DMG ⇒ col. roșie.	2. + Hac până la neutralizare; + AgNO ₃ ⇒ precipitat brun-roșcat	2. Precipitat + o picătură din soluția foarte diluată. Co(NO ₃) ₂ (cca. 1:50) + NH ₄ OH, se încălzește și se calcinează pe o placă de porțelan ⇒ albastru de Thenard.
3.b. Cu cealaltă parte a soluției se efectuează proba cu o-fenantrolină și α,α'-dipiridil. ⇒ Fe ³⁺	3. Se descompune excesul de apă oxigenată prin fierbere, se acidulează slab cu H ₂ SO ₄ ; proba cu H ₂ O ₂ sau cu difenilcarbhid. 4. Cr ³⁺ + Na ₂ HPO ₄ → CrPO ₄ ↓ pp. verde + 2Na ⁺ + H ⁺ ⇒ Cr ³⁺	3. Precipitat + Hac + morin ⇒ Al ³⁺

Starea de oxidare a fierului și a cromului se determină din proba inițială.

Schema III/b

Separarea subgrupeii manganului

Co^{2+} Ni^{2+} Mn^{2+} Zn^{2+} + cationii grupelor IV-V.

Se adaugă NH_4OH până la pH slab bazic + NH_4Cl (nu se adaugă dacă a fost prezentă subgrupa III/b), se încălzește (aprox. 60°C) + $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ în mic exces.

CoS	NiS	MnS	ZnS	gr. IV-V
După o ședere de 10-15 minute, precipitatul se spală cu NH_4Cl 1:10, se tratează într-o capsulă cu HCl 2N la rece până când snu se mai degajă H_2S :				
CoS	NiS	Mn ²⁺		
Precipitatul se tratează cu apă regală într-o capsulă și se îndepărtează excesul de acizi prin evaporare (sub 180°C). Rezidul se reia cu HCl dil. Co^{2+} + Ni^{2+} :		Se adaugă NaOH:		
1. Soluția + NH_4SCN solidă + acetonă $\Rightarrow$ col. albastră.		$\text{Mn}(\text{OH})_2$ 1. pp. + $\text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow$ pp. brun negru.		
2. Soluție + α -nitrozo- β -naftol (la cald) $\Rightarrow$ pp. brun-gelatinos		2. pp. + HNO_3 conc. + bismutat de Na		
3. Soluție + NaAc + KNO_2 (la cald) $\Rightarrow$ pp. galben (metodă de separare Co^{2+} , Ni^{2+}), din filtrat se pot identifica Ni^{2+}		3. pp. + AgNO_3 + $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 \Rightarrow$ colorație violetă.		
4. Soluție + 2-3 pic. NH_3 + acid rubeanic $\Rightarrow$ pp. brun		4. Mn^{2+} + $4\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow$ pp. albastru + $2\text{H}_2\text{PO}_4^- \Rightarrow \text{Mn}^{2+}$		
5. Soluție + NH_4OH 2N $\Rightarrow$ pp. albastru		5. Ni^{2+} + NaOH 10% $\Rightarrow$ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pp. verde.		
6. Soluție + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow \text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$ pp. verzui $\Rightarrow \text{Co}^{2+}$		6. 4. + NH_4OH 2N $\Rightarrow$ col. albastră $\Rightarrow \text{Ni}^{2+}$		
		1. + HAc în exces + $\text{H}_2\text{S} \Rightarrow$ pp. alb.		
		2. + HCl dil. + ditizonă $\Rightarrow$ colorație roșie		
		3. + HAc în exces $\Rightarrow$ $\text{K}_4[(\text{CN})_6] \Rightarrow$ pp. alb-gălbui. $\Rightarrow \text{Zn}^{2+}$		

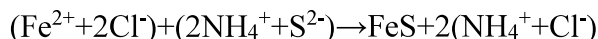
V.5.1. Ionii Fe^{2+} și Fe^{3+}

Reacții preliminare

Perla de borax este colorată de către sărurile de fier, în flacără oxidantă, în galben-verzui la cald și galben-roșu la rece – datorită Fe(III) , iar în flacără reducătoare este incoloră – datorită Fe(II) .

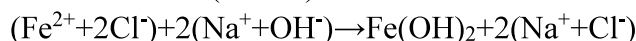
Reacțiile ionului Fe^{2+} în soluție

1. Sulfura de amoniu formează cu ionul Fe(II) , sulfura de fier(II) neagră, solubilă în acizi diluați:



Sulfura de Fe(II), proaspăt precipitată, în prezența oxigenului atmosferic, se transformă în hidroxid feric, precipitat roșu-brun și se separă sulf:
 $2\text{FeS} + 3/2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{S}$

2. Hidroxizii alcalini formează cu ionul Fe(II) în absența aerului, un precipitat verzui de hidroxid feros care sub acțiunea oxigenului atmosferic, se oxidează la hidroxidferic (V.10.a):

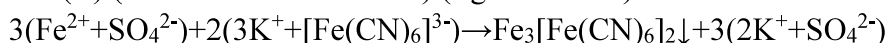


3. Diferiți oxidanți: H_2O_2 oxidează ionul Fe(II) la Fe(III); oxidarea cu apă oxigenată se face în mediu bazic, iar cu ceilalți oxidanți, în mediu acid:

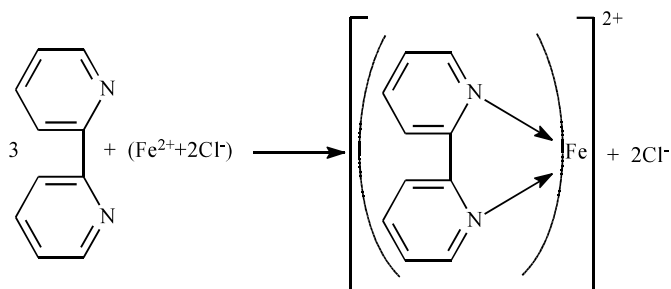


pp. gelatinos maroniu

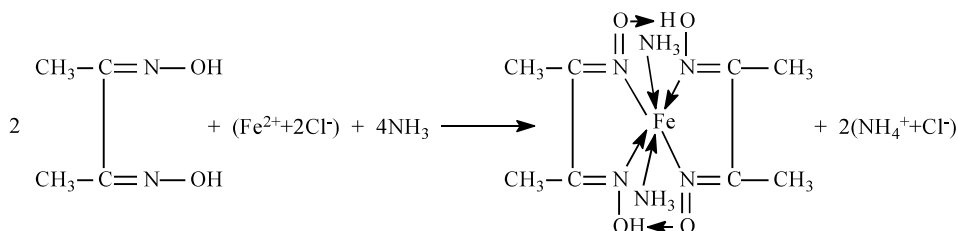
4. Hexacianoferatul (III) de potasiu (fericianura de potasiu) formează cu ionul Fe(II), în mediu neutru sau slab acid, precipitat de hexacianoferat (III) de fier (II) (**albastrul lui Turnbull**) (figura V.10.b):



5. 2-2'-Dipiridilul formează cu ionul Fe(II) un chelat solubil, de culoare roșie (figura V.10.c):



6. α-Dimetilglioxima (DMG, reactivul Ciugaev) formează cu ionul Fe(II), în prezența amoniacului (NH_4OH , 2N), un complex intern, solubil, de culoare roșu-carmin:



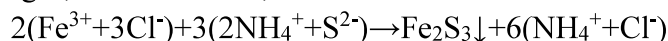
Acțiunea jenantă a ionilor divalenți de Fe, Ni, Cu, Mn se împiedică prin complexarea acestora cu cianuri alcaline.



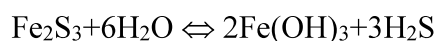
Fig. V.10. Precipitate, respectiv complecși ai ionului Fe^{2+} : **a.** $\text{Fe}(\text{OH})_2$; **b.** $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$; **c.** Chelatul cu 2-2'-Dipiridil

Reacțiile ionului Fe^{3+} în soluție

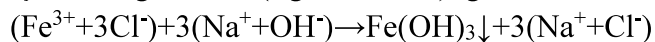
1. Sulfura de amoniu formează cu ionul $\text{Fe}(\text{III})$, sulfura de $\text{Fe}(\text{III})$: precipitat negru, solubil în HCl , 2N.



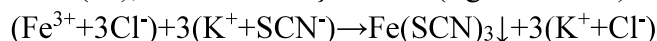
În urma hidrolizei, sulfura de $\text{Fe}(\text{III})$, prin încălzire, se transformă în hidroxid de $\text{Fe}(\text{III})$:



2. Hidroxizii alcalini și de amoniu formează cu ionul $\text{Fe}(\text{III})$, hidroxidul de $\text{Fe}(\text{III})$, roșu-brun, gelatinos (figura V.11.a), greu solubil:

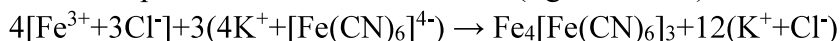


3. Tiocianatul de potasiu sau amoniu formează cu ionul $\text{Fe}(\text{III})$ tiocianatul de $\text{Fe}(\text{III})$, de culoare roșu intens (figura V.11.b):

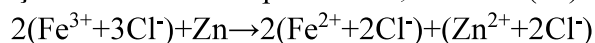


În funcție de cât tiocianat s-a adăugat, se pot forma diferite combinații complexe, în nuanțe de roșu: $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$; $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$; $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$; $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$; $[\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{2-}$; $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$.

4. Hexacianoferatul (II) de potasiu (ferocianura de potasiu) formează cu ionul $\text{Fe}(\text{III})$ hexacianoferatul (II) de fier (III), de culoare albastră (**albastrul de Berlin** sau de Prusia) – pigment mineral, fiind primul colorant obținut pe cale sintetică din vivianit. (figura V.11.c):



5. Agenții reducători de tipul Zn -lui, reduc $\text{Fe}(\text{III})$ la $\text{Fe}(\text{II})$:



6. 1.10-Fenantrolina formează cu ionul $\text{Fe}(\text{III})$ un complex chelat, de culoare roșie:

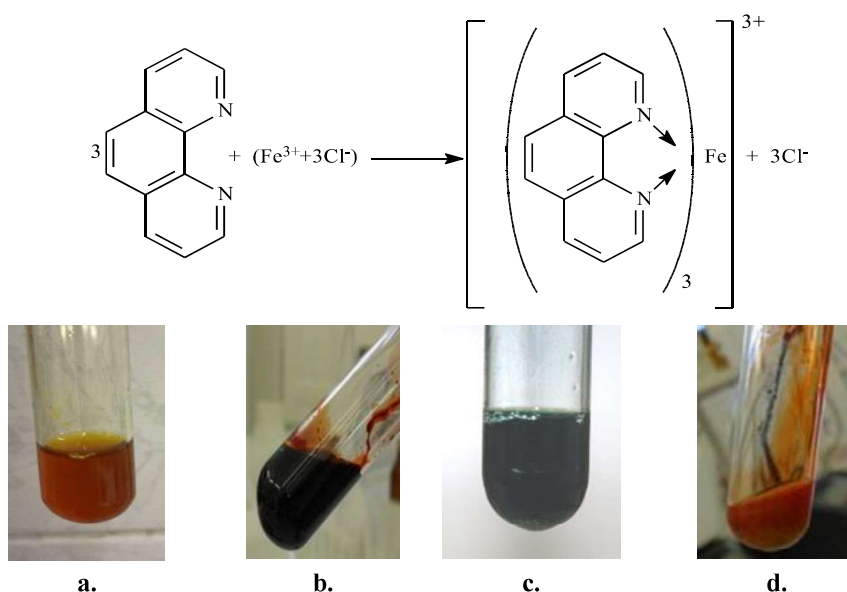
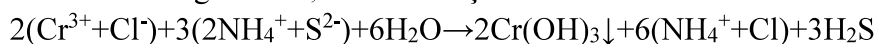


Fig.V.11. Precipitate, respectiv complecși ai ionului Fe^{3+} : **a.** $\text{Fe}(\text{OH})_3$; **b.** $\text{Fe}(\text{SCN})_3$; **c.** $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$; **d.** Chelatul cu 1,10-fenantrolina.

V.5.2. Ionul Cr^{3+}

Reacții în soluție

1. Sulfura de amoniu precipită hidrolitic ionul $\text{Cr}(\text{III})$, obținându-se hidroxid de crom gelatinos, verde-cenușiu:



2. Hidroxizii alcalini formează cu ionul $\text{Cr}(\text{III})$ hidroxidul de crom (figura V.11), precipitat verde-albăstrui-cenușiu, cu caracter amfoter:

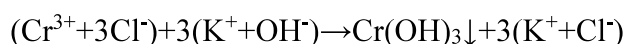
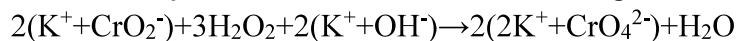


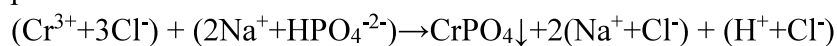
Fig.V.12. Precipitat $\text{Cr}(\text{OH})_3$



3. Diverși oxidanți, de tipul H_2O_2 , oxidează, în mediu alcalin, $\text{Cr}(\text{III})$ la $\text{Cr}(\text{VI})$, culoarea soluției transformându-se din verde în galben:



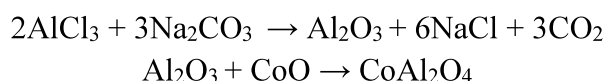
4. Fosfatul disodic formează cu ionul $\text{Cr}(\text{III})$ fosfatul neutru de crom, precipitat verde:



V.5.3. Ionul Al^{3+}

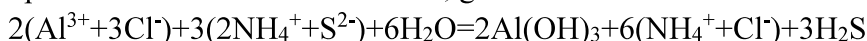
Reacții preliminare

Reacția pe cărbune. Sărurile de aluminiu, amestecate cu Na_2CO_3 și calcinate pe cărbune, formează o masă albă de oxid de aluminiu. După umectare cu o soluție diluată de azotat de cobalt și după o nouă calcinare, aceasta devine o masă albastră de aluminat de cobalt (**albastrul lui Thénard**).



Reacții în soluție

1. Sulfura de amoniu formează, datorită hidrolizei, cu ionul Al^{3+} , precipitat de hidroxid de aluminiu alb, gelatinos:



2. Hidroxizii alcalini formează cu ionul $\text{Al}(\text{III})$, la $\text{pH}=3,8$ hidroxidul de aluminiu alb (figura V.13), gelatinos, cu caracter amfoter:

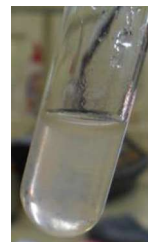
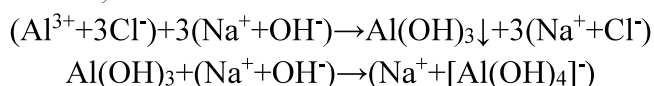
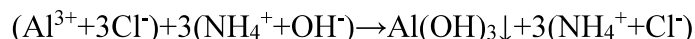
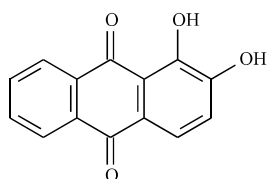


Fig.V.13. Hidroxidul de aluminiu

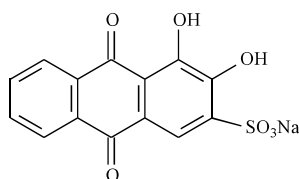
3. Soluția de amoniac formează cu ionul $\text{Al}(\text{III})$ hidroxidul de aluminiu alb, gelatinos, solubil în amoniac.



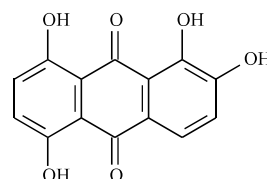
4. Formarea lacurilor colorate. Hidroxidul de aluminiu are proprietatea de a adsorbi unele substanțe organice ce au structură antrachinonică – alizarina, **alizarina S**, chinalizarina – formând lacuri colorate, roșii-brune. Reacția se poate executa pe o bandă de hârtie de filtru, în mediu amoniacal.



Alizarina (dihidroxi 1,2-antrachinona)



Alizarina S (alizarin sulfonatul de sodiu)



Chinalizarina (1,2,5,8 tetrahidroxi-antrachinona)

V.5.4. Ionul Co^{2+}

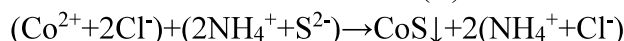
Sărurile de cobalt sunt higroscopice, având culoare albastră în stare anhidră și roz sub forma hidratată.

Reacții preliminare

Reacția perlei. Combinațiile cobaltului formează prin încălzire cu borax, o perlă colorată caracteristic în albastru – $\text{Co}(\text{BO}_2)_2$.

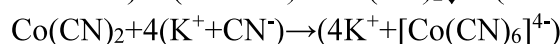
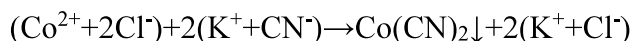
Reacții în soluție

1. Sulfura de amoniu formează cu ionul $\text{Co}(\text{II})$ sulfura de cobalt neagră:



Sulfura de cobalt este greu solubilă în acizi diluați, fiind solubilă în HNO_3 concentrat ori apă regală.

2. Cianura de potasiu formează cu ionul $\text{Co}(\text{II})$, în soluții neutre, cianura de cobalt, precipitat roșu-brun, care se dizolvă în exces de cianură, la rece, cu formarea complexului hexacianocobaltatului (II) de potasiu, de culoare brună, hidrosolubilă:

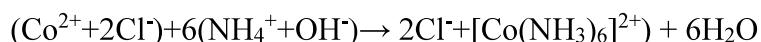


3. Tiocianatul de amoniu solid (reacția Vogel) adăugat în exces, la soluția ce conține $\text{Co}(\text{II})$, formează tetracianocobaltatul (II) de amoniu, albastru, puțin solubil în soluții apoase diluate, de aceea se extrage în acetonă, eter.



Această reacție este stânjenită de prezența ionului $\text{Fe}(\text{III})$, care formează complecși tiocianici de culoare roșie. Ionii de $\text{Fe}(\text{III})$ se pot masca prin complexare cu acid oxalic, fosforic, fluoruri.

4. Soluția de amoniac în exces formează cu sărurile de $\text{Co}(\text{II})$ un complex albastru:

**V.5.5. Ionul Ni^{2+}** **Reacții preliminare**

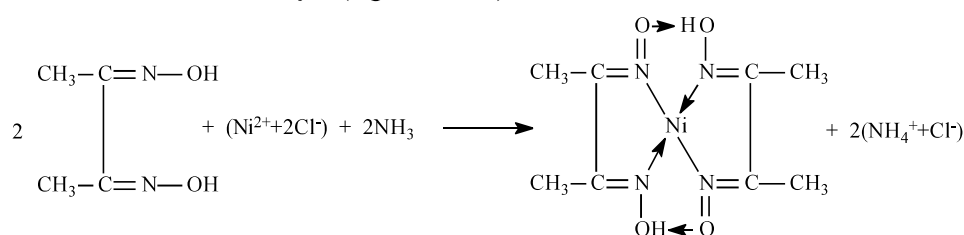
Perla de borax este colorată de sărurile de nichel în brun (în flacără oxidantă) și cenușiu (în flacără reducătoare). Sărurile de nichel apar ca cristale verzi.

Reacții în soluție

1. Sulfura de amoniu, formează cu Ni(II), sulfura de nichel, precipitat negru, greu solubilă în acizi diluați, solubilă în apă regală, HNO₃ concentrat. Precipitarea se face la cald, cu sulfură de amoniu proaspăt preparată:

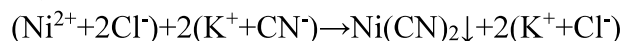
$$(\text{Ni}^{2+} + 2\text{Cl}^-) + (2\text{NH}_4^+ + \text{S}^{2-}) \rightarrow \text{NiS} \downarrow + 2(\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-)$$

2. α-Dimetilglioxima (DMG, reactivul Ciugaev) formează cu ionul Ni(II), în mediu amoniacal (sau tampon acetat), un complex intern, precipitat cristalin, de culoare roșie (figura V.14):



Ionul Fe(II) interferează reacția deoarece formează un complex similar de culoare roșie. Prin oxidarea prealabilă a Fe(II) cu HNO₃ sau alți oxidanți și complexarea ionului Fe(III) cu acid oxalic, acid fosforic sau fluoruri alcaline, se înlătură acțiunea jenantă a fierului.

3. Cianura de potasiu formează cu ionul Ni(II), cianura de nichel, precipitat verde, solubilă la excesul de reactiv:



4. Hidroxizii alcalini formează cu ionul nichel (II), hidroxidul de nichel verde deschis (figura V.15), solubil în HCl, respectiv în NH₄Cl + NH₄OH, insolubil la adăugarea reactivului în exces.

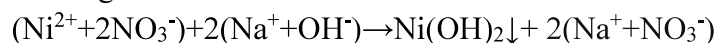


Fig.V.14. Complexul ionului de nichel cu DMG



Fig.V.15. Hidroxidul de nichel

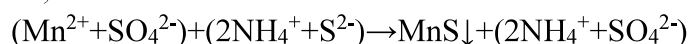
V.5.6. Ionul Mn^{2+} **Reacții preliminare**

Reacția perlei de borax. În flacără oxidantă, sărurile de mangan colorează perla de borax în violet-ametist, iar în flacără reducătoare, perla rămâne incoloră.

Sărurile de mangan au culoare alb-rozaliu.

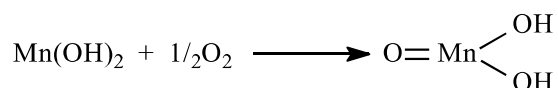
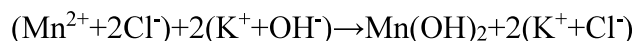
Reacții în soluție

1. Sulfura de amoniu formează cu ionul $Mn(II)$ sulfura de mangan, precipitat roz, solubil în acizi:

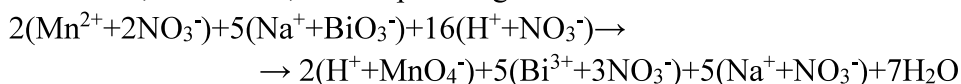


Pentru a nu se forma sulfura de mangan coloidală, precipitarea trebuie condusă la cald, în prezența clorurii de amoniu, ca electrolit de coagulare.

2. Hidroxizii alcalini formează cu ionul $Mn(II)$ hidroxid de mangan, alb gelatinos, care se oxidează la aer în acid manganos, precipitat brun (figura V.16):



3. Bismutatul de sodiu oxidează ionul $Mn(II)$, în prezența HNO_3 concentrat, la fierbere, la acid permanganic de culoare violetă:



4. Reacția Denigés. Apa de brom oxidează ionul $Mn(II)$, în mediu puternic alcalin și în prezența ionului $Cu(II)$ (catalizator) la permanganat, de culoare violet (figura V.17). Reacția se execută în soluție foarte diluată în ioni de $Mn(II)$, la care se adaugă hidroxid de potasiu / sodiu 30% și 2-3 picături soluție de $CuSO_4$.

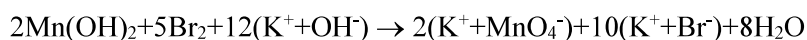


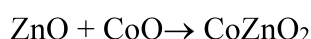
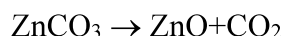
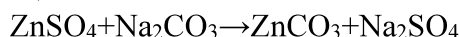
Fig.V.16. Precipitat de acid manganos



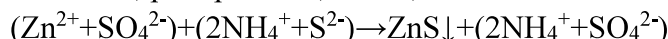
Fig.V.17. Permanganat de potasiu

V.5.7. Ionul Zn^{2+} **Reacții preliminare**

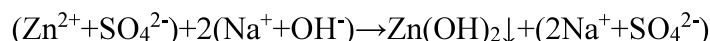
Reacția pe cărbune. Sărurile de Zn(II) calcinate pe cărbune în amestec cu Na_2CO_3 formează oxidul de zinc, galben la cald și alb la rece, care se transformă prin tratare cu soluție diluată de azotat de Co(II) și, după o nouă calcinare, într-o masă de culoare verde, de zincat de cobalt ($\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$ – verdele lui Rinmann):

**Reacții în soluție**

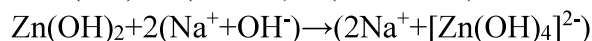
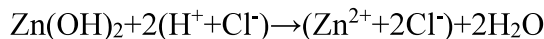
1. Sulfura de amoniu formează cu ionul Zn(II) , în mediu neutru sau slab bazic, sulfura de zinc, precipitat alb, amorf, solubil în acizi minerali:



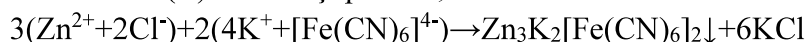
2. Hidroxizii alcalini formează cu ionul Zn(II) precipitat gelatinos alb, de hidroxid de zinc:



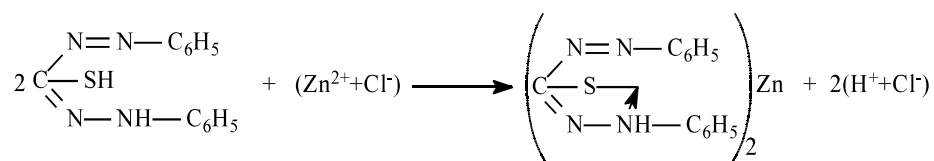
Hidroxidul de zinc are caracter amfoter, dizolvându-se atât în baze, cât și în acizi:



3. Hexacianoferatul(II) de potasiu formează cu ionul Zn(II) precipitat alb de hexacianoferat (II) de zinc și potasiu, solubil în hidroxizi alcalini:



4. Ditizona (difeniltiocarbazona), dizolvată în cloroform sau tetraclorură de carbon, formează cu ionul Zn(II) , în mediu slab alcalin / neutru, ditizonatul de zinc, complex intern de culoare roșie purpurie:

**V.6. Separarea și identificarea cationilor grupei IV (grupa $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)**

Grupa a IV-a de cationi, asemeni grupei I, nu are subgrupe. În această grupă avem ionii de bariu, calciu, stronțiu. Pentru a evita formarea carbonatului acid de amoniu, care dă săruri solubile, se adaugă amoniac

reactivului de grupă, iar pentru a evita precipitarea ionului de $Mg(II)$, se adaugă sulfat de amoniu. Precipitarea se face la o temperatură de aproximativ $70^{\circ}C$. Separarea și identificarea cationilor din această grupă analitică se face conform schemei IV.

Filtratul grupei a III-a se acidulează cu acid acetic. Se elimină H_2S prin fierbere; în cazul separării sulfului coloidal soluția se fierbe cu bucăți de hârtie de filtru și se filtrează. Volumul soluției se reduce prin evaporare la 25-30 mL.

Încercări preliminare (cu o parte a soluției):

+ $NH_4OH + (NH_4)_2CO_3$ diluat;

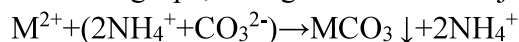
+ $(NH_4)_2SO_4$ diluat;

+ $(NH_4)_2C_2O_4$ diluat.

Dacă aceste reacții sunt negative, soluția se evaporă la sec, iar reziduul se reia cu HCl dil. și cu o parte a soluției se repetă cele trei probe de mai sus.

Reacțiile pozitive indică prezența cationilor din grupa a IV-a. În acest caz, soluției i se adaugă, la cald, $(NH_4)_2SO_4$ în mic exces (aprox. 15 mL). Se încălzește până la fierbere și se adaugă în continuare cca. 15 mL amestec preîncălzit de NH_4OH dil.+ $(NH_4)_2CO_3$ (1:1). Se fierbe $1\frac{1}{2}$ - 2 minute și se filtrează. Filtratul conține cationii grupei V.

Reacțiile chimice generate de către cei trei ioni ai acestei grupe analitice care au loc cu reactivul de grupă, sunt generalizate mai jos:



Acești ioni formează sulfuri, cloruri, hidroxizi care sunt ușor solubile. Ca o caracteristică, trebuie amintit că pentru toți cationii din această grupă, colorația flăcării constituie reacție specifică.

Schema IV
Separarea cationilor din grupa a IV-a (grupa $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)
 Ba^{2+} Sr^{2+} Ca^{2+} + cationii gr. V

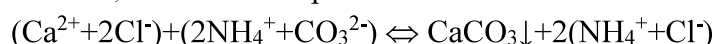
BaSO_4	SrCO_3	CaCO_3
Se spală cu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ dil. 1:10 (până la liber SO_4^{2-}) + HNO_3 dil.		
BaSO₄ Precipitat + Na_2CO_3 Saturat. Se fierbe 15 min; se filtrează. Pp. (BaCO_3) se spală până la îndepărtarea ionului de SO_4^{2-} ; se dizolvă în HAc 1. Soluția + NaAc + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \Rightarrow$ pp. galben. 2. Soluție + rodinozat de Na + 1-2 pic. HCl $\Rightarrow$ colorație roșie 3. Proba de colorare a flăcării $\Rightarrow$ col. verde $\Rightarrow \text{Ba}^{2+}$	Sr²⁺ Se duce la sec într-o capsulă și se calcinează nedepășind 180°C . Reziduul este format din: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ Se răcește la cca. 50°C . Se tratează cu 2-3 mL alcool absolut, se decantează. Se repetă de 2-3 ori, apoi se filtrează printr-o hârtie de filtru uscată.	Ca²⁺ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
	Sr(NO₃)₂ Substanța de pe hârtia de filtru se tratează cu apă distil. (volum mic). 1. Soluție + K_2CrO_4 (mediu amoniacal diluat) $\Rightarrow$ SrCrO_4 pp. galben. 2. Soluție + rodizonat de $\text{Na} \Rightarrow$ pp. brun. 3. Proba de colorare a flăcării $\Rightarrow$ col. roșu carmin $\Rightarrow \text{Sr}^{2+}$	Ca²⁺ Alcoolul se evaporă, substanța se solvă în apă. 1. Soluție + $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + $\text{HAc} \Rightarrow$ pp. alb. 2. Soluție + NH_4OH + NH_4Cl + oxină $\Rightarrow$ pp. galben. 3. Proba de colorare a flăcării $\Rightarrow$ col. roșu cărămiziu $\Rightarrow \text{Ca}^{2+}$

V.6.1. Ionul Ca^{2+} **Reacții preliminare**

Reacția flăcării. Sărurile volatile ale calciului colorează în roșu-cărămiziu flacăra incoloră a becului de gaz (figura V.18).

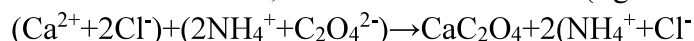
**Fig.V.18.** Colorația flăcării pentru Ca^{2+} **Reacții în soluție**

1. Carbonatul de amoniu formează cu ionul Ca(II) un precipitat alb, amorf, voluminos, care la cald capătă structură cristalină:

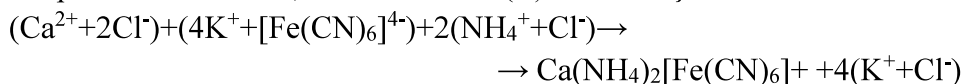


Fiind o reacție de echilibru, la adăugarea unui exces de reactiv, echilibrul se deplasează spre dreapta, iar pentru precipitarea cantitativă a CaCO_3 se lucrează în prezența tamponului amoniacal. Adăugarea unui exces de clorură de amoniu, determină deplasarea echilibrului spre stânga, în sensul dizolvării carbonatului de calciu.

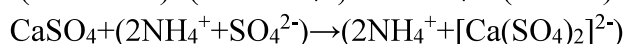
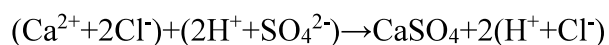
2. Oxalatul de amoniu formează cu ionul Ca(II) oxalatul alb cristalin de calciu, solubil în acizi minerali, insolubil în acid acetic (figura V.19):



3. Hexacianoferatul (II) de potasiu formează cu ionul Ca(II) , în prezența tamponului amoniacal, hexacianoferat (II) de calciu și amoniu alb cristalin:



4. Acidul sulfuric (sulfati alcalini și de amoniu) formează cu ionul Ca(II) un sulfat de calciu alb, insolubil în alcool, solubil în sulfat de amoniu (figura V.20):

**Fig.V.19.** Precipitat de oxalat de calciu**Fig.V.20.** Precipitat de sulfat de calciu

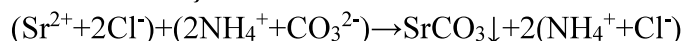
V.6.2. Ionul Sr^{2+}

Reacții preliminare

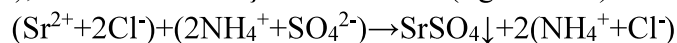
Reacția flăcării. Sărurile volatile ale stronțului, colorează în roșu-carmin flacăra incoloră a becului de gaz (figura 21.a).

Reacții în soluție

1. Carbonatul de amoniu formează cu ionul Sr(II) , în mediu neutru / slab alcalin, carbonat de stronțiu alb cristalin:

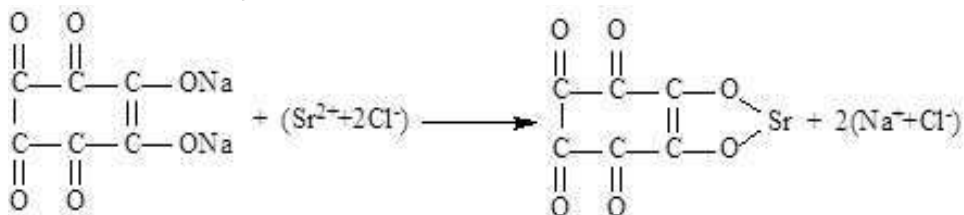


2. Acidul sulfuric (sulfați alcalini și de amoniu) precipită din soluțiile ce conțin Sr(II) , sulfatul de stronțiu alb cristalin (figura 21.b):



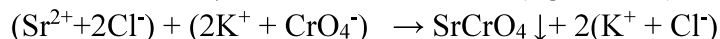
Sulfatul de stronțiu este mai greu solubil în apă decât sulfatul de calciu. Sulfatul de stronțiu se dizolvă în acid clorhidric concentrat, la cald.

3. Rodizonatul de sodiu formează cu sărurile de Sr(II) precipitat brun de rodizonat de stronțiu:



Reacția se execută pe hârtie de filtru, punând o picătură din soluția conținând Sr(II) și o picătură de soluție apoasă de rodizonat de sodiu. Apare o pată roșie brună, care dispare la adăugare de acid clorhidric (deosebire de bariu) (figura 21.c).

4. Cromatul de potasiu formează cu soluția ionilor de Sr(II) un precipitat galben de cromat de stronțiu în mediu amoniacal (figura 21.d):



a.



b.



c.



d.

Fig.V.21. Reacții de identificare ale ionului Sr^{2+} : **a.** Colorația flăcării; **b.** SrSO_4 ; **c.** Rodizonat de stronțiu; **d.** Cromat de stronțiu

V.6.3. Ionul Ba^{2+} **Reacții preliminare**

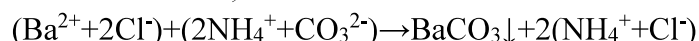
Reacția flăcării. Sărurile de bariu dau culoare galben-verzui flăcării incolore a becului de gaz (V.22).



Fig.V.22. Colorația flăcării pentru Ba^{2+}

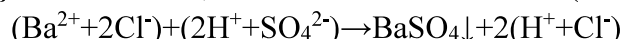
Reacții în soluție

1. Carbonatul de amoniu formează cu ionul $Ba(II)$ un precipitat alb, amorf, de carbonat de bariu, care la fierbere devine cristalin:

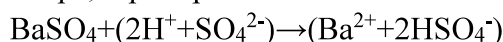


Carbonatul de bariu este ușor solubil în acizi minerali și acid acetic.

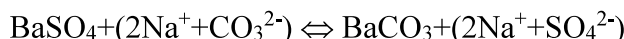
2. Acidul sulfuric (sulfati alcalini și de amoniu) formează cu ionul $Ba(II)$, chiar în soluții foarte diluate, sulfat de bariu alb cristalin (V.23.a):



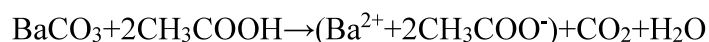
Sulfatul de bariu este greu solubil în apă și acizi concentrați. Se dizolvă la fierbere în H_2SO_4 concentrat, prin formarea sulfatului acid de bariu, din care, prin diluare cu apă, reprecipită $BaSO_4$:



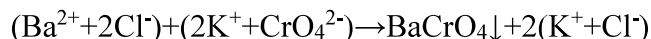
Dezagregarea sulfatului de bariu se face prin topire alcalină cu carbonat de sodiu, conform reacției:



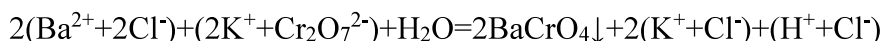
Carbonatul de bariu obținut, se spală bine cu apă distilată, până la îndepărtarea completă a ionului SO_4^{2-} , apoi se dizolvă în acid acetic ori acizi minerali.



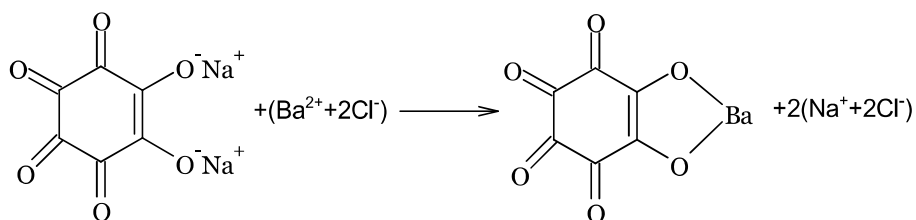
3. Cromatul de potasiu (sau dicromatul de potasiu) cu ionul $Ba(II)$ formează precipitat galben (figura V.23.b) cristalin, de cromat de bariu, greu solubil în acid acetic, solubil în acizi minerali:



Reacția se poate executa și cu dicromat de potasiu, dar numai în prezența unui acetat alcalin:



4. Rodizonatul de sodiu cu ionul $Ba(II)$ formează precipitat roșu-brun (V.23.c), de rodizonat de bariu:



Rodizonatul de bariu este greu solubil în acizi minerali, sub acțiunea cărora devine roșu aprins.

Reacția se execută pe hârtie de filtru, pe care se aplică o picătură din soluția analitului și o picătură rodizonat de sodiu. Se formează pată brună sau roșu-brună care, prin adăugare de acid clorhidric, se transformă în roșu aprins (deosebire de stronțiu). Sărurile de calciu nu dau reacția, iar cele de stronțiu formează un precipitat brun, asemănător.

5. Oxalatul de amoniu formează cu ionul Ba(II) un precipitat de culoare albă, de oxalat de bariu (figura V.23.d):



Complexul format este solubil în acid acetic, la cald.

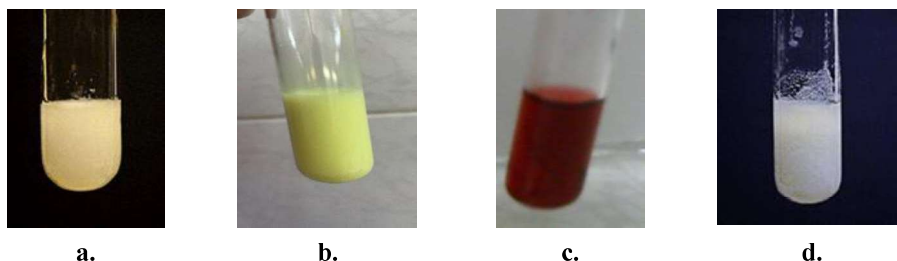


Fig.V.23. Precipitate ale ionului Ba^{2+} : **a.** BaSO_4 ; **b.** BaCrO_4 ; **c.** Rodizonat de bariu; **d.** Oxalat de bariu.

V.7. Separarea și identificarea cationilor grupei V (fără reactiv de grupă)

Din această grupă fac parte cationii proveniți din atomii grupei I a sistemului periodic (grupa metalelor alcaline), magneziul și ionul amoniu. Metalele alcaline și ionul amoniu dau cloruri, sulfati și carbonați solubili. Ionul de magneziu, deși formează carbonat / hidroxid cu solubilitate medie, nu precipită (în condițiile de precipitare ale celorlalte grupe), ci rămâne în soluție, fiind posibilă identificarea sa în această grupă analitică.

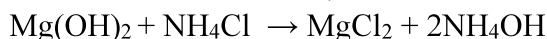
Analiza preliminară

O porțiune din filtratul grupei a IV-a se evaporă la volum mic. Pe o sticlă de ceas, se adaugă o picătură soluție probă și o picătură de acid clorhidric concentrat. Se încearcă proba de colorare a flăcării.

Reacții specifice

Așa cum s-a menționat anterior, datorită solubilității în apă a clorurilor, sulfurilor, carbonaților și hidroxizilor, acești cationi nu precipită cu reactivii grupelor anterioare; de asemenea, prin respectarea condițiilor de precipitare la grupele III și IV, Mg^{2+} și Li^+ nu precipită sub formă de hidroxizi sau carbonați, rămânând în soluția colectată pentru grupa a V-a analitică.

Ionul Mg^{2+} face trecerea între grupele analitice III - IV, însă nu precipită în aceste grupe cu $(NH_4)_2S$ și $(NH_4)_2CO_3$ deoarece pH-ul de precipitare este 8-9, realizat cu o soluție tampon NH_3/NH_4Cl și în acest mediu $Mg(OH)_2$ se dizolvă conform reacției:



În absența cationilor din grupele anterioare, acești ioni se identifică direct în soluția inițială.

După identificarea prezenței cationilor din celelalte grupe, soluția rămasă după separarea acestora, se evaporă la uscare, apoi se calcinează până când degajarea sărurilor de amoniu devine neobservabilă, sub forma unui fum alb. Într-o porțiune din reziduul obținut, dizolvat în puțină apă distilată, se verifică absența sărurilor de amoniu prin reacția Nessler.

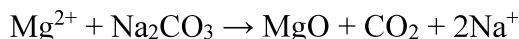
Dacă se constată prezența ionului NH_4^+ , prin apariția unui precipitat roșu-brun (la pH bazic), se continuă calcinarea până când reacția este negativă. Ionul NH_4^+ adăugat prin reactivi de precipitare, $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4Cl , NH_4OH , este obligatoriu să fie îndepărtat, întrucât interferează identificarea K^+ , aceștia având reactivi comuni.

În cazul când soluția de analizat conține săruri de amoniu, prezența acestora poate fi pusă în evidență prin identificarea NH_3 cu soluție de $Hg_2(NO_3)_2$ (pată neagră de mercur metalic).

V.7.1. Identificarea Mg^{2+}

Reacții preliminare

Reacția pe cărbune. Combinațiile $Mg(II)$ încălzite pe cărbune cu Na_2CO_3 lasă reziduu alb, strălucitor, de oxid de magneziu.



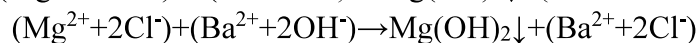
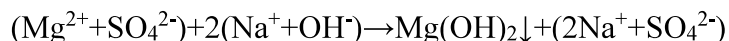
Adăugându-se, după răcire, o soluție diluată de azotat de cobalt, rezultă un produs de adsorbție de culoare roz $\text{MgO} \cdot \text{CO}(\text{NO}_3)_2$.

Încălzite în tub închis, sărurile de magneziu lasă ca reziduu oxidul de magneziu ori o sare bazică. Sărurile de magneziu nefiind volatile, flacăra incoloră a becului de gaz nu se colorează. Arderea sărurilor de magneziu produce „pocnituri” în flacără.

O reacție prin care poate fi identificat magneziul este următoarea: pe hârtie de filtru îmbibată cu soluție de fenolftaleină 1 % se aduc 1-2 picături din soluția obținută prin reluarea cu apă a reziduuului de la evaporarea și calcinarea executate în vederea îndepărtării sărurilor de amoniu. Cu apa, MgO format trece în $\text{Mg}(\text{OH})_2$, care înroșește soluția alcoolică de fenolftaleină ce îmbibă hârtia de filtru.

Reacții în soluție

1. Hidroxizii alcalini și hidroxidul de bari formează cu $\text{Mg}(\text{II})$ un precipitat alb (figura V.24.a), voluminos, de hidroxid de magneziu, solubil în acid acetic / acizi minerali:

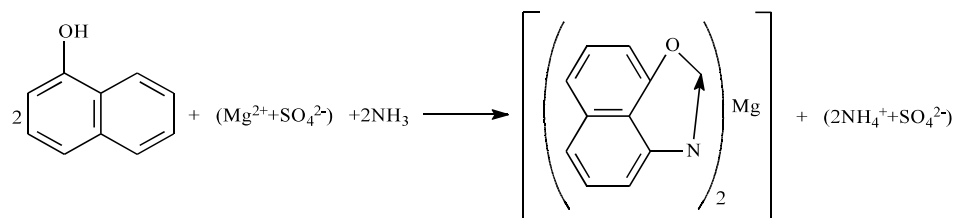


Randamentul reacției este mărit de prezența unui exces de hidroxid alcalin.

2. Fosfatul de monohidrogen și sodiu, fosfat disodic (reactiv specific al magneziului) formează cu ionul $\text{Mg}(\text{II})$ (în prezența tamponului amoniacal sau hidroxidului de amoniu 2N, la fierbere) precipitat de fosfat dublu de magneziu și amoniu, cristalin, alb (figura 24.b), solubil în acid acetic / acizi minerali:

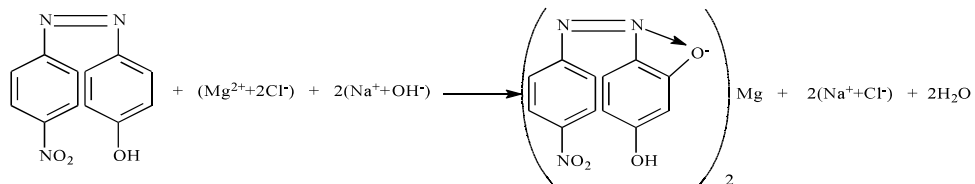


3. 8-hidroxicchinolina (oxina) formează cu ionul $\text{Mg}(\text{II})$ la $\text{pH}=9,5-12,5$ în prezența amoniacului, un precipitat galben-verde de oxinat de magneziu (figura 24.c).

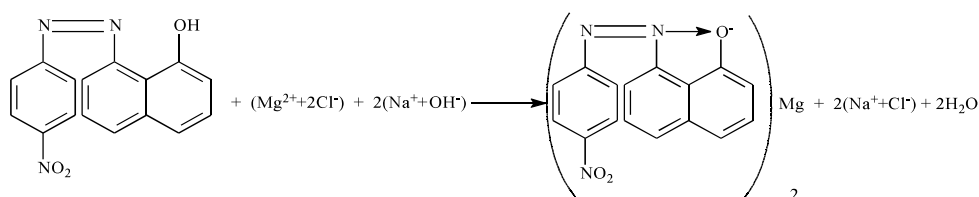


4. Magnezon I sau II. Unii coloranți azoici, cum sunt p-nitrobenzenazo-rezorcina (magnezonul I) și p-nitrobenzenazonaftolul (magnezon II) de

culoare roșie-violetă, în mediu alcalin (NaOH 10 %), formează cu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ un produs de adsorbție colorat în albastru intens (figura 24.d).



Magnezon I



Magnezon II

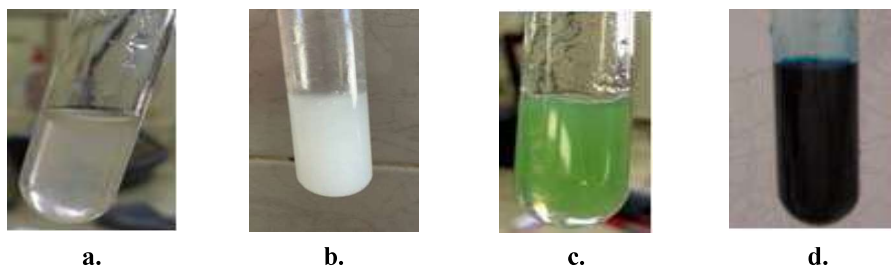
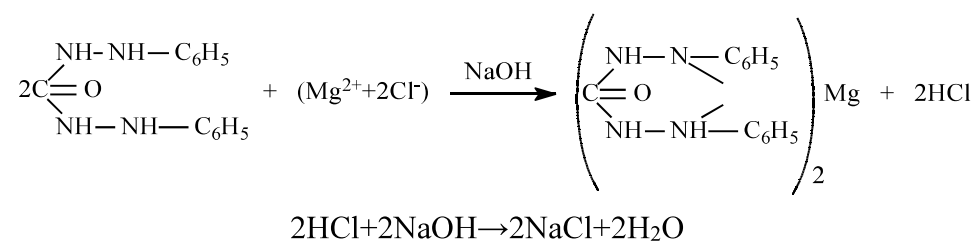


Fig.V.24. Precipitate ale ionului Mg^{2+} : **a.** $\text{Mg}(\text{OH})_2$; **b.** Fosfat dublu de magneziu și amoniu; **c.** Oxinat de magneziu; **d.** Lac albastru cu magnezon.

5. Difenilcarbazona formează cu ionul $\text{Mg}(\text{II})$, în soluții diluate, în exces de hidroxid de sodiu, un complex intern solubil, de culoare roșie violetă:

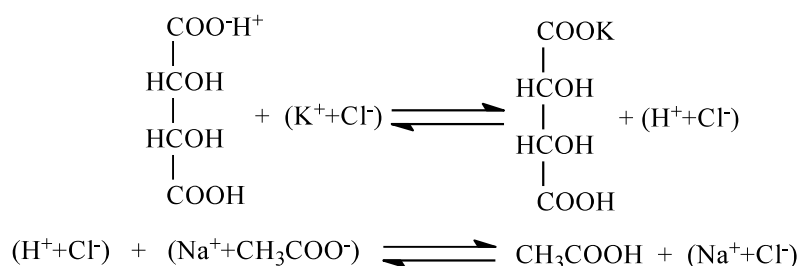


V.7.2. Identificarea K^+ **Reacții preliminare**

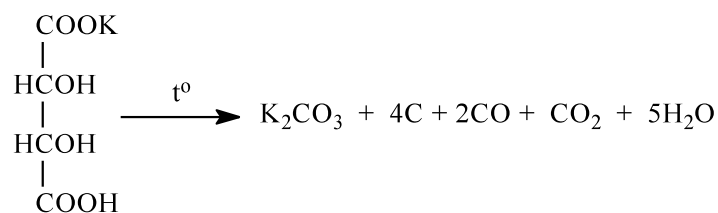
Reacția flăcării. Combinațiile $K(I)$ colorează flacăra incoloră a becului de gaz în violet. Celelalte metale alcaline prezente maschează culoarea potasiului. Colorația violetă a potasiului se poate totuși observa dacă se privește flacăra prin sticlă de cobalt (albastră), care absoarbe numai radiațiile galbene ale sodiului.

Reacții în soluție

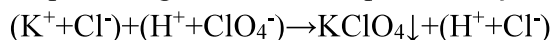
1. Acidul tartric formează cu ionul $K(I)$, la pH 4,4 dat de prezența acetatului de sodiu, un precipitat microcristalin alb de tartrat acid de potasiu. Soluția trebuie tamponată (cu soluție de CH_3COONa), deoarece acidul clorhidric rezultat din reacție dizolvă tartratul acid de potasiu format. Formarea precipitatului poate fi accentuată prin frecarea pereților eprubetei cu o baghetă de sticlă.



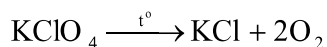
Prin calcinarea precipitatului de tartrat acid de potasiu rezultă reziduu, format din cărbune și carbonat de potasiu, ce se poate recunoaște prin efervescența pe care o face cu acizii (deosebire de tartratul acid de amoniu care la încălzire lasă numai un reziduu de cărbune).



2. Acidul percloric reacționează cu ionul $K(I)$ formând precipitat cristalin alb de perclorat de potasiu, greu solubil în apă, alcool și baze:



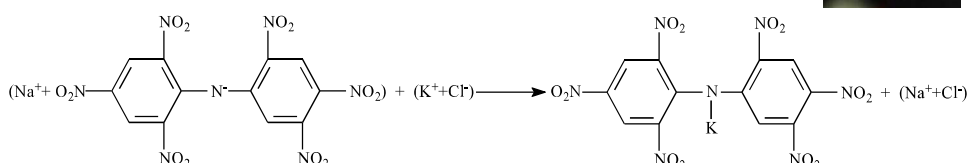
La calcinare, percloratul de potasiu se descompune lăsând un reziduu de clorură de potasiu, din care se poate identifica ionul Cl^- sau $K(I)$ (spre deosebire de percloratul de amoniu, care la calcinare nu lasă reziduu):



3. Dipicrilamina (sarea de sodiu a hexanitrodifenilaminei) formează cu ionul K(I) un precipitat de culoare roșie-portocalie (figura V.25):

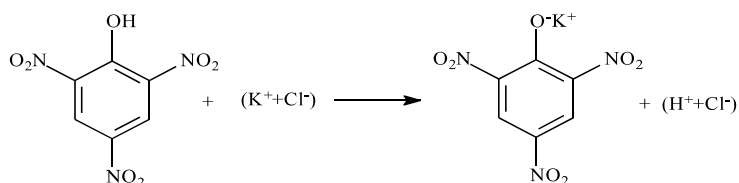


Fig.V.25. Precipitatul dipicrilaminei cu K^+



Reacția este interferată de ionii NH_4^+ , Pb(II) , Hg(II) , Ba(II) .

4. Acidul picric, $\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}(\text{NO}_2)_3$, formează cu cationul K(I) un precipitat galben, cu cristale aciculare. Reacția are loc în timp (se formează picrați).



V.7.3. Identificarea Na^+

Reacții preliminare

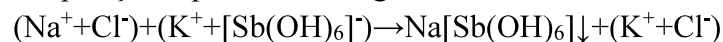
Reacția flăcării. Ionul Na(I) colorează intens flacăra incoloră a becului de gaz în galben (figura V.26). Această reacție are o sensibilitate deosebit de mare.



Fig.V.26. Colorația flăcării pentru Na^+

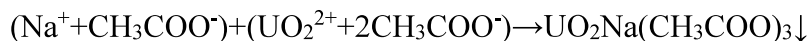
Reacții în soluție

1. Hexahidroxistibiatul (V) de potasiu (pirostibiatul de potasiu) formează cu ionul Na(I), în mediu slab alcalin ori neutru, precipitat cristalin alb de hexahidroxostibiatur (V) de sodiu. Formarea precipitatului se poate accelera prin frecarea pereților eprubetei cu bagheta de sticlă:

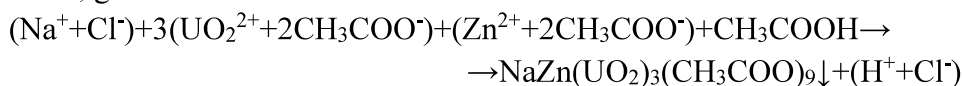


Reacția este interferată de ionul Mg(II) .

2. Acetatul de uranil formează cu ionul Na(I), în mediu de acid acetic, precipitat cristalin galben de acetat dublu (uranil și sodiu):



Reacția se poate sensibiliza dacă se execută în prezența acetatului de magneziu sau zinc când precipită acetatul de uranil, magneziu (sau zinc) și sodiu, galben cristalin.



V.7.4. Identificarea Li^+

Reacții preliminare

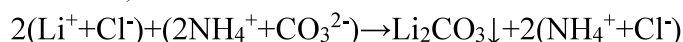
Reacția flăcării. Ionul Li(I) colorează flacăra în coloră a becului de gaz în roșu intens (figura V.27).



Fig.V.27. Colorația flăcării pentru Li^+

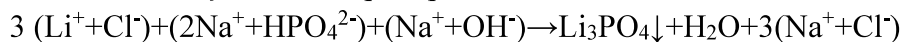
Reacții în soluție

1. Carbonatul de amoniu formează cu ionul Li(I) la cald, precipitat de carbonat de litiu alb, solubil în acid acetic / acizi minerali:



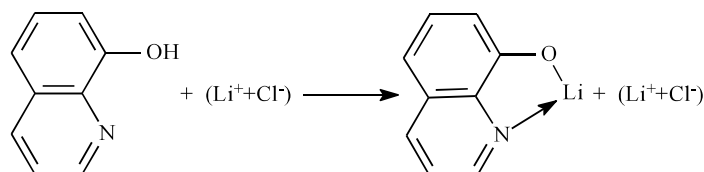
Clorura de amoniu sau clorurile alcaline, atunci când sunt în cantități mari, împiedică precipitarea.

2. Fosfatul de monohidrogen și sodiu formează cu ionul Li(I) , la fierbere, fosfatul neutru terțiar de litiu, precipitat alb, cristalin:



Dacă reacțiile se efectuează în mediu alcalin, precipitarea ionului de litiu este cantitativă.

3. 8-hidroxichinolina (oxina) cu ionul Li(I) formează un complex cu fluorescență verde:

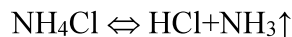


V.7.5. Identificarea NH_4^+

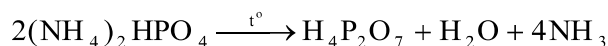
Reacțiile preliminare

1. Reacția în tub închis. Toate sărurile de amoniu calcinate în tub închis se descompun termic cu eliberare de amoniac. Dacă sărurile provin de la

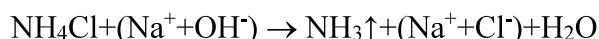
acizi volatili, acestea se descompun termic total, formându-se pe pereți reci ai tubului un sublimat alb:



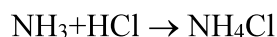
Dacă sarea provine de la acizi nevolatili, în tubușor rămâne un reziduu:



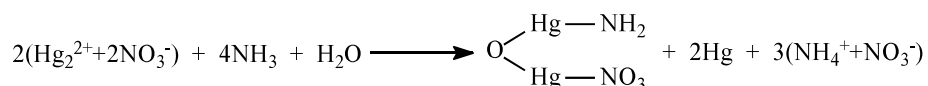
2. Reacția cu baze tari. Amoniacul este deplasat din sărurile sale, de către bazele tari, la cald și se simte miros de amoniac:



Amoniacul rezultat se poate recunoaște prin mirosul caracteristic sau prin alte reacții, cum arsun: albăstrirea hârtiei de turnesol sau obținerea unui fum alb de clorură de amoniu (țipirig), dacă de eprubetă se apropie o baghetă pe care se găsește acid clorhidric concentrat:

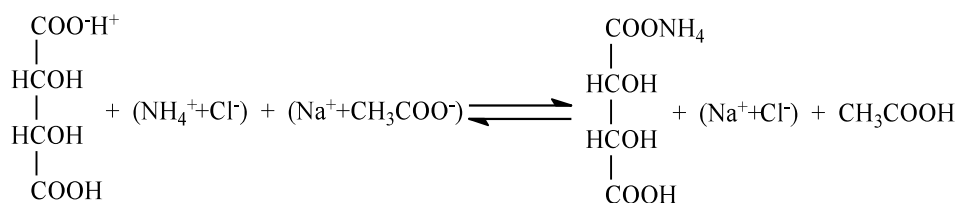


Dacă se ține deasupra eprubetei o hârtie de filtru pe care s-a aplicat o picătură de azotat de mercur(I), se obține o pată neagră datorită mercurului metalic format, conform reacției:

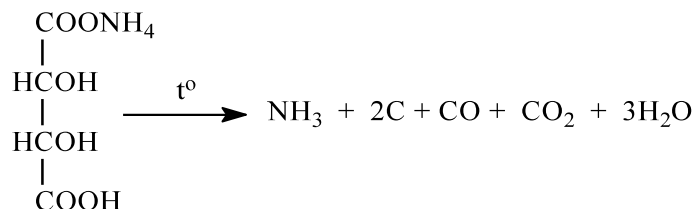


Reacții în soluție

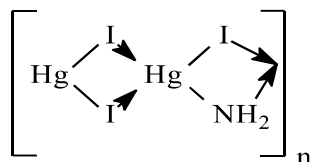
1. Acidul tartric formează cu ionul NH_4^+ în prezența acetatului de sodiu, tartratul acid de amoniu, precipitat alb, cristalin:



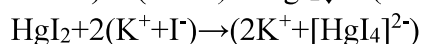
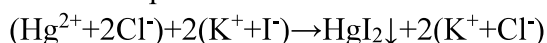
Prin calcinarea tartratului acid de amoniu, rămâne numai un reziduu de cărbune, care nu mai face efervescență cu HCl (deosebire de tartratul acid de potasiu):



2. Tetraiodomercuriatul(II) de potasiu în mediu alcalin (numit și reactiv Nessler) formează cu NH_4^+ , un precipitat roșu-brun:

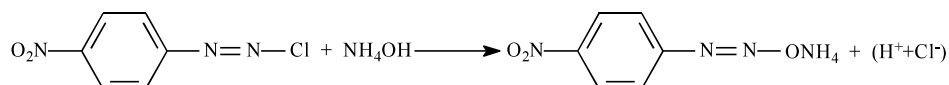


Reacția fiind foarte sensibilă se utilizează la identificarea urmelor de amoniac din apă potabilă (când apare numai o colorație galben-brună). Reactivul Nessler $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ se prepară astfel: se ia într-o eprubetă 1 mL soluție de clorură mercurică, se adaugă iodură de potasiu până la dizolvarea precipitatului roșu, de iodură mercurică, apoi încă câteva picături soluție concentrată de hidroxid de potasiu ori sodiu. Au loc următoarele reacții:



Acest reactiv se folosește întotdeauna proaspăt preparat.

3. Clorura de paranitrodiazobenzen (reactiv Riegler) formează cu ionul amoniu, sarea de amoniu a p-nitrofenilnitrozaminei, de culoare roșie:



CAPITOLUL VI

ANALIZA ANIONILOR

Capitolul VI aduce informații necesare în scopul efectuării unei analize optime a anionilor.

VI.1. Generalități

VI.1.1. Definiție. Clasificare

Anionii se pot defini ca ioni purtători de sarcini negative, având deci un surplus de electroni. Conform teoriei electronice (Lewis), ei funcționează ca liganzi bazici atunci când se pot lega de un ion metalic. Clasificarea analitică a anionilor este prezentată în tabelul VI.1.

Tabel VI.1. Clasificarea anionilor după Bunsen

Grupa	Anionii	Comportarea sărurilor de argint și de bariu
I	Cl^- , Br^- , I^- , ClO^- , (BrO^-) , IO^- CN^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, N_3^-	Săruri de Ag^+ greu solubile în apă și acid azotic diluat. Săruri de Ba^{2+} , solubile în apă.
II	S^{2-} , NO_2^- , CH_3COO^- , HCOO^-	Sărurile de Ag^+ sunt greu solubile în apă, dar solubile în acid azotic diluat. Săruri de Ba^{2+} - solubile în apă.
III	CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , BO_2^- ($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, H_3BO_3), $(\text{COO})_2^{2-}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, PO_3^- , IO_3^-	Sărurile de Ag^+ (albe) și de Ba^{2+} sunt greu solubile în apă, solubile în acid azotic diluat.
IV	PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.	Sărurile de Ag^+ (colorate) și sărurile de Ba^{2+} sunt greu solubile în apă, dar solubile în acid azotic diluat.
V	NO_3^- , MnO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, ClO_3^- , ClO_4^-	Sărurile de Ag^+ și de Ba^{2+} solubile în apă.
VI	SO_4^{2-} , F^- , $[\text{SiF}_6]^{2-}$	Săruri de Ag^+ solubile în apă; sărurile de Ba^{2+} greu solubile în apă și acid azotic diluat.
VII	SiO_3^{2-}	Nu formează săruri solubile, numai cu metale alcaline. Prin acidulare cu acid clorhidric se separă acizi liberi, greu solubili.

Așa cum se poate observa și din tabel, această clasificare se bazează pe diferențele de solubilitate în apă și în acid azotic diluat a sărurilor lor de argint, respectiv de bariu. Însușirile analitice ale anionilor se explică prin polarizabilitatea lor mai mare și acțiunea polarizantă mai mică decât aceea a cationilor. De exemplu, anionii monoatomici au volum mai mare decât atomii neutri corespunzători, iar sarcina nucleară pozitivă este mai mică decât numărul electronilor. În consecință, electronii din stratul periferic sunt mai puțin atrași de către nucleu și straturile exterioare se pot deforma mai ușor sub acțiunea câmpului electric dezvoltat de cation.

De aceea, în seria anionilor monoatomici ai halogenilor, polarizabilitatea crește de la fluorură la iodură. Polarizabilitatea anionilor monoatomici divalenți este mai mare decât a celor monovalenți (anionul S^{2-} este mai polarizabil decât anionul I^-).

VI.1.2. Analiza anionilor

Analiza anionilor se face numai după separarea cationilor. Dacă substanța de analizat nu conține decât metale alcaline, identificarea anionilor se face în soluția apoasă a sării. Dacă însă substanța conține metale grele și alcalino-pământoase, acestea trebuie îndepărtate deoarece, prin reacții de interferență, stânjenesc sau împiedică identificarea anionilor.

Ținându-se seama de cationii prezenți și de solubilitatea substanței de analizat, se indică următoarele cazuri de analiză a anionilor:

- **Proba conține metale alcaline și NH_4^+**

Analitul se dizolvă cu apă distilată și se încearcă cu o hârtie indicator pH-ul soluției:

- reacție bazică indică prezența sărurilor alcaline ale acizilor slabi (borați, sulfuri, carbonați etc.);
- reacție acidă indică săruri cu hidroliză bazică (clorură de amoniu, azotat de amoniu etc.);
- reacție neutră indică prezența unor săruri fără hidroliză.

Analiza anionilor se face direct în această soluție, după aducerea acesteia, dacă este cazul, la reacție neutră, cu acid acetic diluat (dacă soluția este bazică).

- **Proba conține metale alcalino-pământoase și grele**

În cazul când substanța de analizat conține metale alcalino-pământoase și/sau metale grele, acestea se îndepărtează prin efectuarea

extractului carbonic, de aceea anionul carbonat se identifică în analiza preliminară.

Extractul carbonic se realizează astfel: la soluția apoasă concentrată a substanței de analizat se adaugă carbonat de sodiu solid, în exces și se aduce la fierbere timp de cca. 5 minute. În acest fel, cationii di- și trivalenți din soluție precipită carbonați neutri ori bazici și hidroxizi.

Precipitatul se filtrează, iar filtratul, ce constituie extractul carbonic, conține sărurile de sodiu solubile ale anionilor. O porțiune din filtratul obținut după separarea precipitatului se neutralizează cu acid acetic și se cercetează anioni NO_2^- și NO_3^- . Din restul filtratului se realizează proba cu **HCl diluat** (formarea de gaze permite identificarea anionilor), proba cu **AgNO_3** , proba cu **BaCl_2** și identificarea anionilor pe baza proprietăților redox.

Probe redox

Înainte de separarea anionilor în grupe analitice, de regulă, în extractul carbonic se execută două probe pentru a constata prezența acizilor oxidanți sau reducători, denumite probe redox. Pentru efectuarea acestor reacții, o porțiune din extractul carbonic se neutralizează cu acid clorhidric până la $\text{pH}=1$ și soluția se împarte în două eprubete.

1. Proba cu soluție de iod

Unei părți din soluție i se adaugă 1-2 picături soluție de iod 0,1 N. Decolorarea soluției de iod indică prezența unor anioni reducători H_2S (sulfuri), H_2SO_3 (sulfiți), $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (tiosulfați), H_3AsO_3 (arseniți) etc.

2. Proba cu iodură de potasiu

La cealaltă porțiune de soluție, se adaugă un exces de soluție de iodură de potasiu. Colorarea soluției în galben, datorită separării iodului, indică prezența unor acizi oxidanți: HClO_3 (clorați), HIO_3 (iodați), HNO_2 (nitriți), H_2CrO_4 (cromați), $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (hexacianoferăți(III)), HMnO_4 (permanganați), H_3AsO_4 (arseniați) etc. Iodul rezultat se poate extrage în cloroform, pe care-l colorează în violet.

Prezența, în același timp, a acizilor reducători și oxidanți, în general nu este posibilă, căci ei se influențează reciproc.

Aceste indicații, alături de cele furnizate de reacțiile preliminare, în special reacția cu acidul sulfuric (diluat și concentrat, și cu alcool), se vor corobora cu cele efectuate cu azotat de argint și azotat de bariu, delimitând astfel anioni probabil existenți în proba de analizat.

Analiza anionilor în soluție consideră tot separarea pe grupe analitice. Chiar dacă o separare pe grupe se poate realiza, izolarea individuală a acizilor nu se poate efectua în toate cazurile. De altfel, acest lucru nici nu este necesar decât în cazuri speciale (amestecuri de acizi ai halogenilor, sulfuri), identificarea anionilor făcându-se, în general, în prezența celorlalți, prin reacții specifice.

Reactivii ce servesc la separarea acizilor în grupe analitice sunt azotatul de argint (respectiv ionul de Ag^+) și azotatul de bariu (respectiv ionul Ba^{2+}), cationi ce formează cu anionii combinații cu solubilități diferite în apă și acizi diluați (HNO_3 , 2N), uneori chiar colorate. Aceste proprietăți diferite permit deci separarea anionilor în grupele analitice, așa cum se arată în tabelul VI.2.

Tabel VI.2. Împărțirea anionilor în grupe analitice

Anion	Reactiv de grupă	Produși de reacție
CN^- SO_3^{2-} $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ NO_2^-	HCl 2N	HCN – gaz incolor, miros de migdale amare SO_2 – gaz incolor, miros caracteristic SO_2 și sulf coloidal NO_2 – gaze galben-brun , miros inecacios.
CrO_4^{2-} SO_4^{2-} PO_4^{3-}	BaCl_2 în mediu neutru	BaCrO_4 – precipitat galben BaSO_4 – precipitat alb $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – precipitat alb
Cl^- , Br^- , I^- SCN^-	AgNO_3 1N + HNO_3 2N	AgCl – precipitat alb violaceu AgBr – precipitat alb-galbui AgI – precipitat galben AgSCN – precipitat alb

Pentru a stabili din care grupă fac parte anionii substanței de analizat, se iau în două eprubete câte 2 mL din extractul carbonic neutralizat (pH slab acid – până la 6) cu acid acetic și se adaugă 2-3 picături soluție azotat de argint, respectiv azotat de bariu. Pentru a urmări formarea precipitatelor, reactivii se adaugă în porțiuni mici (picături), observându-se viteza de formare și aspectul acestora.

La formarea sărurilor de argint se mai observă și culoarea precipitatului, care determină clasificarea anionilor într-o grupă sau alta. Tot pentru sărurile de argint, se urmărește dacă, în timp, nu are loc o

schimbare de culoare. Astfel, tiosulfatul de argint și sulfitul de argint sunt precipitate albe în momentul formării lor dar, încet la rece, mai repede la cald, devin galben-brune și la urmă negre, trecând în Ag_2S sau Ag .

Deci, formarea unui precipitat cu AgNO_3 arată ca posibilă prezența acizilor din grupele I, II, III și IV. Un precipitat colorat indică anioni din grupa IV, ale căror săruri de argint sunt colorate, de exemplu, galben pentru PO_4^{3-} , roșu pentru AsO_3^{3-} , galben-portocaliu pentru CrO_4^{2-} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) și brun-ciocolatiu pentru AsO_4^{3-} .

Dacă precipitatul, obținut prin decantarea soluției, se dizolvă în HNO_3 , 2N, anionii pot face parte din grupele II, III și IV, în caz contrar, fac parte din grupa I. Desigur, precipitatul poate fi parțial solubil în acid azotic, existând anionii din grupa I, alături de anioni din celelalte grupe.

Formarea unui precipitat cu $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ indică prezența anionilor din grupele III, IV, VI și VII analitice. Dacă precipitatul este solubil (sau parțial solubil) în HNO_3 2N, anionii fac parte din grupele III, IV și VII. În cazul când precipitatul se dizolvă integral (sau parțial) în acid azotic, substanța de analizat conține anioni din grupa VI (anionul sulfat). Faptul că nu se formează nici un precipitat cu acești doi reactivi indică prezența anionilor din grupa V. În prezența însă a anionilor din alte grupe, nu se pot evidenția prezența celor din grupa V, cum este ionul NO_3^- , acesta trebuie căutat întotdeauna prin reacții specifice, cum este reacția inelului feros.

După ce s-au stabilit grupele de anioni, în practica analitică foarte rar, se face o analiză sistematică a acestora, așa cum se face pentru cationi. Cel mai adesea ei se identifică într-o ordine stabilită arbitrar, pe baza indicațiilor oferite de precipitarea (sau neprecipitarea) cu Ag^+ și Ba^{2+} , precum și de dizolvarea precipitatelor obținute în acid azotic și de analiza preliminară.

Trebuie reținut că reacțiile preliminare oferă valoroase indicații și uneori pot servi chiar la identificarea unor anioni (ex. borat). De asemenea, probele redox indică (sau nu), prezența anionilor oxidanți sau reducători.

VI.2. Anionii grupei I

Din această grupă analitică fac parte următorii ioni:

- halogenuri: Cl^- (clorură), Br^- (bromură), I^- (iodură);
- hipohalogenuri: ClO^- (hipoclorit), BrO^- (hipobromit), IO^- (hipiodit);
- pseudohalogenuri: CN^- (cianură), SCN^- (tiocianat);

- anioni cianocomplecși: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (hexacianoferat (II)), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (hexacianoferat (III)), $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ (hexacianocobaltat (III));
- azotură: N_3^- .

Vor fi descriși în continuare numai acei anioni importanți din punct de vedere al chimiei analitice, farmaceutic și alimentar.

Ionii halogenură (Cl^- , Br^- , I^-) au o structură saturată de 8 e^- pe ultimul strat electronic, sunt monovalenți, incolori, raza ionului crescând odată cu numărul atomic al elementelor. Polarizabilitatea lor este diferită, crescând o dată cu raza ionului, fapt care explică unele proprietăți ale combinațiilor lor cu unii cationi puternic polarizanți: Ag(I) , Hg(II) , Pb(II) etc., cu care formează combinații greu solubile, solubilitatea lor scăzând pe măsură ce crește polarizabilitatea anionului.

Datorită polarizării ionilor, colorația combinațiilor se intensifică pe măsură ce crește raza ionului halogenură. (AgCl este albă, AgBr este alb-gălbui, AgI este gălbui). Ionii halogenură au caracter reducător, acest caracter crescând în același sens cu raza ionului, respectiv cu polarizabilitatea lui (ionul I^- se comportă ca reducător chiar față de oxidanți slabi: Cu^{2+} , Fe^{3+} , NO_2^-).

Ionii ClO^- , BrO^- , IO^- sunt puțin stabili, dismutând conform reacției:



Ionii pseudohalogenură sunt ioni poliatomici, ușor polarizabili, care formează numeroase combinații greu solubile cu cationii polarizanți puternici. Atât ionul CN^- , cât și SCN^- , funcționează ca liganzi monodentați, formând combinații complexe stabile, mai ales cu ionii metalelor tranziționale.

Ionul SCN^- , mai puțin polarizabil decât ionul CN^- , are tendință mai redusă de a forma complecși stabili. Complecșii anionici cu cianură, numiți adesea și complecși cianură, sunt în general colorați, au un volum mare și sunt ușor polarizabili, formând compuși greu solubili, atât cu cationii puternici polarizanți (Ag^+ , Hg_2^{2+} etc.), cât și cu unii cationi mai puțin polarizanți, dar cu volum apreciabil mai mare (cum este calciul în prezența NH_4^+).

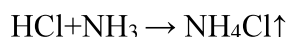
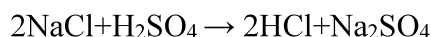
VI.2.1. Ionul Cl^-

Ionul clorură provine de la acidul clorhidric (acid anorganic tare). Acest anion formează cu majoritatea cationilor combinații albe/incolore. Ionul

clorură, având un volum relativ mic, slab polarizabil, formează numai cu cationii puternic polarizanți Ag(I), Hg(I), Cu(I), Pb(II) etc. cloruri greu solubile în apă și acizi diluați.

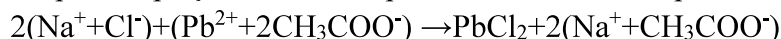
Reacții preliminare

Acidul sulfuric concentrat deplasează din cloruri HCl, gaz incolor, cu miros înțepător (uneori și Cl₂ gaz), care în prezența vaporilor de amoniac formează un fum alb de NH₄Cl.

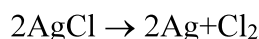
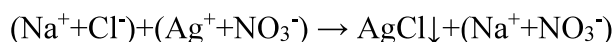


Reacții în soluție

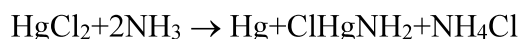
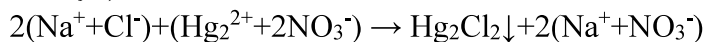
1. Acetatul de plumb cu anionul Cl⁻ formează precipitat cristalin alb de clorură de plumb, parțial solubil în apă, la rece, solubil în apă la cald:



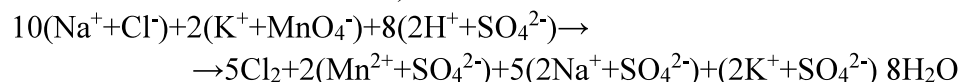
2. Azotatul de argint cu anionul Cl⁻ formează un precipitat brânzos / cazeos alb, de AgCl care, la lumină, devine gri-violaceu (descompunere fotochimică):



3. Azotatul mercurios formează cu anionul Cl⁻ un precipitat alb, greu solubil, de clorură de mercur (I), ce se înnegrește sub acțiunea amoniacului (reacție de dismutație):



4. Reacții redox. Oxidanții puternici cum ar fi MnO₄⁻, în mediu acid, oxidează la cald ionul Cl⁻ la clor elementar, gaz galben-verzui cu miros sufocant, care albăstrește hârtia iod-amidonată (deoarece clorul oxidează iodura din KI la iod elementar):



VI.2.2. Ionul ClO⁻

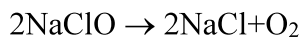
Ionul hipoclorit ClO⁻ provine de la acidul hipocloros, HClO, acid anorganic slab și instabil, care se descompune la lumina diurnă în oxigen și acid clorhidric. În funcție de condițiile de lucru, se mai poate descompune conform reacțiilor:





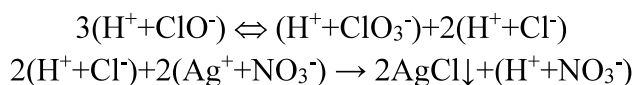
Reacții preliminare

Prin încălzire în tub închis, hipocloriții alcalini și alcalino-pământoși se descompun:



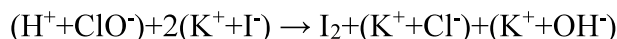
Reacții în soluție

1. Azotatul de argint. Ionul hipoclorit se dismută în ionii clorură și clorat, iar cu azotatul de argint are loc o precipitare parțială a AgCl, cloratul de argint fiind solubil:

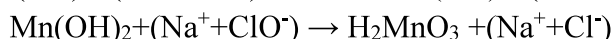
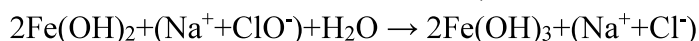


2. Reacții redox. Hipocloriții sunt oxidanți puternici, oxidând:

- iodurile alcaline, în mediu slab bazic, la iod molecular:



- hidroxizii metalelor cu stare de oxidare variabilă, în mediu bazic:



- anilina, obținându-se o colorație violetă. Dacă se adaugă și fenol, apare o colorație albastră, formându-se indofenolul.

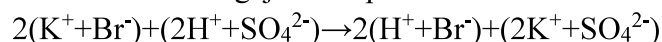
- indigoul până la decolorare și trecând în izatină.

VI.2.3. Ionul Br⁻

Ionul bromură, Br⁻ provine de la acidul bromhidric (HBr), acid tare; este mai polarizabil decât ionul clorură.

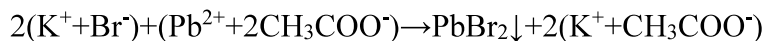
Reacții preliminare

Acidul sulfuric diluat deplasează HBr din bromuri, iar la cald, ionul Br⁻ este oxidat la Br₂. Se observă degajarea vaporilor bruni:

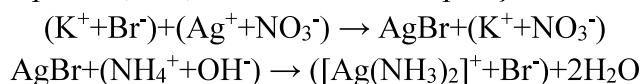


Reacții în soluție

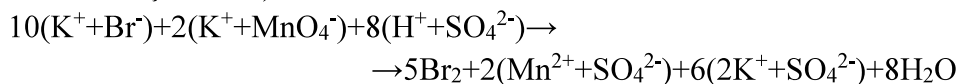
1. Acetatul de plumb cu ionul Br⁻ precipită bromura de plumb albă, solubilă în acid azotic:



2. Azotatul de argint cu ionul Br⁻ formează precipitat de bromură de argint albă (figura VI.3.), insolubil în acid azotic diluat, dar solubil în amoniac, cianură de potasiu, etc., cu formare de complecși:

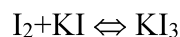


3. Agenții oxidanți puternici (Apa de clor, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) oxidează Br^- la brom molecular. Permanganatul de potasiu oxidează bromurile la Br_2 (deosebire de cloruri, ce sunt oxidate numai în prezența de H_2SO_4 concentrat și la cald):



VI.2.4. Iod molecular

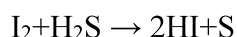
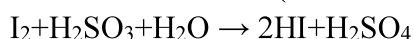
Iodul este cunoscut ca agent bactericid, virucid, sporicid etc., proprietăți care permit aplicabilitatea sa în varii domenii, în stare moleculară sau sub formă de compuși, fiind util de la medicină ori fotografie până la industria vopselelor. Iodul sub formă moleculară este singurul halogen solid, greu hidrosolubil, solubil în alcool și soluție concentrată de KI, când formează poliiodură:



Iodul molecular, poate fi extras cu ușurință în solvenți organici: CS_2 , CCl_4 , CHCl_3 , benzen etc., în care are o culoare violetă;

Soluția de amidon se colorează în albastru, în prezența iodului molecular, datorită formării unui produs de incluziune, numit **clatrat**. Reacția este utilizată în laboratoarele de analiză și control al alimentelor, la identificarea făinii adăugată în smântână pentru îngroșare.

Agenții reducători. Iodul molecular are caracter oxidant, de aceea tiosulfatul de sodiu, acidul sulfuros și sulfiții, hidrogenul sulfurat etc. reduc iodul molecular la I^- , fenomen care se observă prin decolorarea soluției brune de iod:

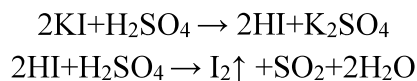


VI.2.5. Ionul I^-

Ionul iodură provine de la acidul iodhidric, HI, acid tare. Anionul I^- este incolor, formând cu cationii metalelor alcaline și alcalino-pământoase, combinații albe sau incolore, iar cu cationii polarizanți puternici –Ag(I), Pb(II), ioduri greu solubile și colorate.

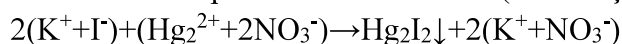
Reacții preliminare

Acidul sulfuric concentrat oxidează iodurile, chiar la rece, cu degajarea de vapori violeti:

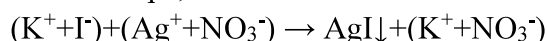


Reacții în soluție

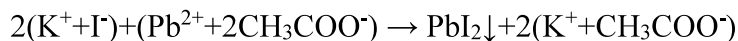
1. Azotatul mercurios formează cu ionul I^- iodura de mercur (I), precipitat verde, care în exces de I^- separă mercurul metallic (dismutație):



2. Azotatul de argint cu ionul I^- formează iodura de argint galbenă, precipitat greu solubil în apă, acid azotic diluat:

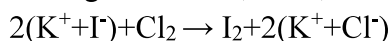


3. Acetatul de plumb cu ionul I^- formează iodură de plumb galbenă, precipitat hidrosolubil la cald:

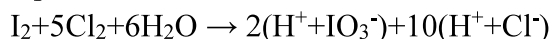


4. Agenții oxidanți. Ionul I^- are cel mai puternic caracter reducător dintre ionii halogenură, față de agenții oxidanți, oxidarea sa făcându-se până la I_2 sau chiar IO_3^- .

Apa de clor oxidează I^- la iod molecular (soluția colorându-se în roșu-brun), ce se poate extrage în CHCl_3 , CCl_4 , CS_2 etc., de culoare violet:



Un exces de apă de clor oxidează iodul la acid iodic; soluția se decolorează:

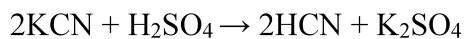


VI.2.6. Ionul CN^-

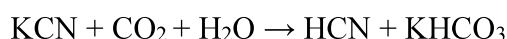
Ionul cianură, CN^- , provine de la acidul cianhidric, HCN , acid foarte slab, volatil și toxic, lichid inflamabil, hidrosolubil, având miros de migdale amare, neplăcut. Anionul CN^- conține doi atomi ușor polarizabili, precum și perechi de electroni neparticipanți, formând combinații complexe și combinații greu solubile.

Reacții preliminare

Acidul sulfuric diluat deplasează din cianurile solubile, la rece, HCN (miros de migdale amare, foarte toxic, de aceea se lucrează obligatoriu sub nișă):

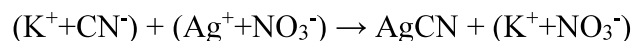


Acidul cianhidric este deplasat din cianurile solubile și de către CO_2 (respectiv acidul carbonic), atunci când acesta este barbotat în soluție. Reacția este utilă la separarea ionului CN^- de ceilalți anioni din grupa I analitică.

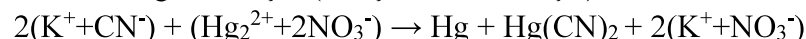


Reacții în soluție

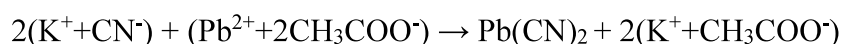
1. Azotatul de argint cu ionul CN^- formează cianura de argint albă, precipitat brânzos, insolubil în acid azotic:



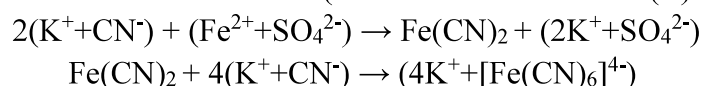
2. Azotatul de mercur (I) formează cu ionul CN^- cianura de mercur (II) și mercur metalic, negru cenușiu (reacție de dismutație):



3. Acetatul de plumb cu ionul CN^- formează precipitat alb de cianură de plumb:



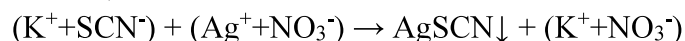
4. Sulfatul de fier (II) formează, în mediu bazic sau neutru, cianura de fier (II), solubilă în exces de cianură (rezultă hexacianoferatul (II) de potasiu:

**VI.2.7. Ionul SCN^-**

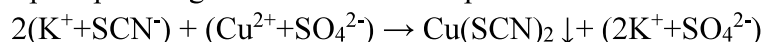
Ionul tiocianat SCN^- provine de la acidul tiocianhidric, HSCN , instabil. Acesta formează combinații greu solubile combinații complexe cu ioni ce au acțiune polarizantă puternică. În combinațiile complexe, coordinarea la atomul central se face atât prin atomul de sulf, cât și prin atomul de azot.

Reacții în soluție

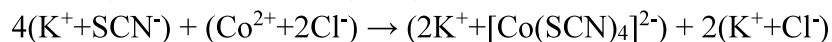
1. Azotatul de argint formează cu ionul SCN^- tiocianatul de argint, precipitat alb, brânzos, insolubil în acid azotic diluat:



2. Sulfatul de cupru (II). Dacă se adaugă în picături soluție de tiocianat alcalin, la o soluție de sulfat de cupru, soluția se colorează în verde, apoi se formează un precipitat negru de tiocianat de cupru:



3. Azotatul de cobalt (II) (reacția Vogel) în prezența acetatului de amoniu (pentru mascarea ionului fier), formează cu ionul SCN^- un complex anionic, albastru, solubil în acetonă, eter, etc.:

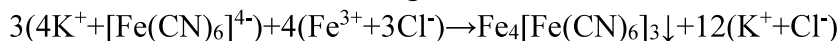


VI.2.8. Ionul $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

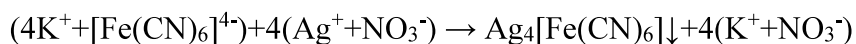
Ionul hexacianoferat (II) sau ferocianură, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, galben, este un complex anionic, foarte stabil, cu caracter reducător. Hexacianoferatii (II) alcalini, (ferocianurile alcaline) sunt solubili în apă (deosebire de cei ai metalelor grele, ce sunt greu solubili și colorați caracteristic). Ferocianura de potasiu este cunoscută și ca **E536**, agent de separare, stabilizator. Introdus în alimentație, prin utilizarea sa în sarea iodată, ca antiaglomerant. Se mai utilizează în cleierea albastră a vinurilor.

Reacții în soluție

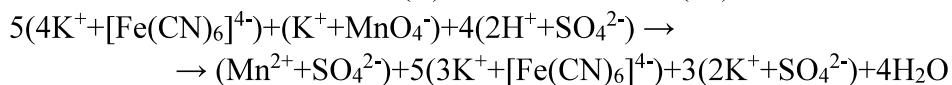
1. Clorura de fier (III) formează precipitat specific (numit **albastru de Berlin**) de hexacianoferat II de fier III, greu solubil în HCl diluat:



2. Azotatul de argint formează precipitat alb, greu solubil în acid azotic diluat:



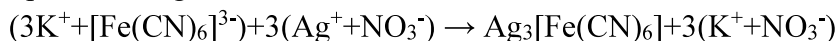
3. Agenții oxidanți, KMnO_4 , I_2 , Cl_2 , Br_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ etc. în mediu acid, oxidează ionul hexacianoferat (II) la hexacianoferat (III):

**VI.2.9. Ionul $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$**

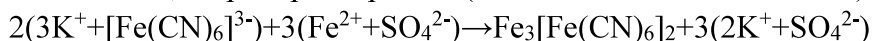
Ionul hexacianoferat (III) sau fericianură este colorat în roșu-portocaliu. Apare ca un complex anionic, foarte stabil.

Reacții în soluție

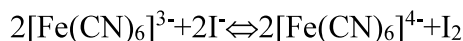
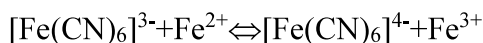
1. Azotatul de argint cu ionul hexacianoferat (III) formează precipitat roșu-portocaliu, greu solubil în HNO_3 diluat:



2. Sărurile de fier (II) formează cu ionul hexacianoferat (III), în mediu neutru sau acid, un precipitat specific (numit **albastrul lui Turnbull**):



3. Agenții reducători Fe^{2+} , I^- , S^{2-} etc. reduc ionul hexacianoferat (III) la hexacianoferat (II).



VI.3. Anionii grupei II

Anioni acestei grupe sunt următorii: S^{2-} , NO_2^- , CH_3COO^- , $HCOO^-$ dar și $H_2PO_2^-$ (ion hipofosfit). Dintre aceștia, ionii poliatomici NO_2^- , CH_3COO^- , $HCOO^-$ provin în general de la acizi slabi, formează puține combinații complexe, cu stabilitate redusă.

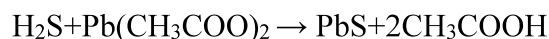
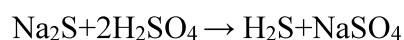
VI.3.1. Ionul S^{2-}

Ionul sulfură, S^{2-} , provine de la acidul sulfhidric (hidrogen sulfurat, H_2S), un biacid foarte slab. Anionul sulfură este un ion monoatomic, incolor, cu miros caracteristic, de ouă stricate.

Ionul S^{2-} , în mediu acid, are caracter reducător, fiind oxidat la sulf elementar de către oxidanții moderați (I_2 , $[Fe(CN)_6]^{3-}$ etc.), iar de oxidanții puternici ($KMnO_4$, HNO_3 concentrat, Cl_2 etc.) la SO_4^{2-} .

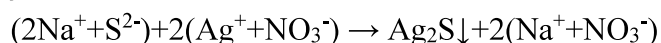
Reacții preliminare

Reacția cu acid sulfuric. Acizii tari deplasează acizii slabi din sărurile lor. Acidul sulfuric diluat deplasează, la rece, hidrogenul sulfurat din sulfurile alcaline. H_2S se recunoaște prin mirosul caracteristic de ouă stricate sau prin înnegrirea hârtiei de filtru îmbibată cu acetat de plumb:

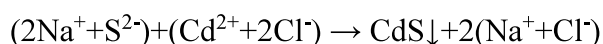


Reacții în soluție

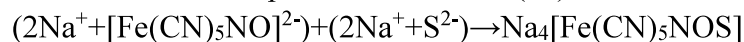
1. Azotatul de argint formează cu S^{2-} sulfura de argint, precipitat negru, solubil în HNO_3 concentrat.



2. Cationii ușor polarizabili formează cu ionul S^{2-} sulfuri greu solubile. Astfel, ionul Cd^{2+} formează cu ionul S^{2-} un precipitat galben de sulfură de cadmiu:



3. Nitrozopentacianoferatul(III) de sodiu (nitroprusiatul de sodiu) formează cu sulfurile solubile, în mediu bazic, o colorație roșie-violacee, intensă, prin formarea tionitrozopentacianoferatului(III) de sodiu:



VI.3.2. Ionul NO_2^-

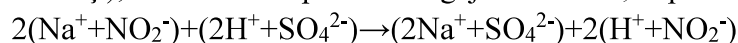
Ionul azotit, NO_2^- , provine de la acidul azotos, HNO_2 , acid slab, puțin stabil. Aproape toți nitriții sunt higroscopici, solubili în apă,

hidrolizând în soluție. Ionul NO_2^- se comportă ca oxidant față de reducători puternici și ca reducător, față de oxidanți puternici. Această comportare se explică prin dismutația sa conform reacției:



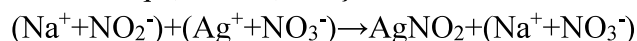
Reacții preliminare

Acid sulfuric diluat deplasează acidul azotos HNO_2 din sărurile sale (diferență de azotați), ce se descompune cu degajare de NO_2 , vapori bruni.



Reacții în soluție

1. Azotatul de argint formează cu ionul NO_2^- un precipitat alb cristalin (figura VI.1.a), solubil în apă, la cald, dar și în acizi minerali:

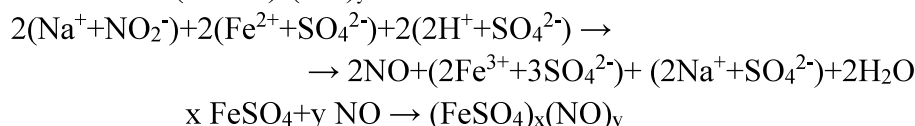


2. Reacții redox. Ionul NO_2^- se poate comporta ca oxidant sau ca reducător.

A. Comportarea ca agent oxidant

Sărurile de Fe(II) sunt oxidate, în mediu acid, la săruri de Fe(III) , iar oxidul de azot formează cu FeSO_4 un compus brun (figura VI.1.b).

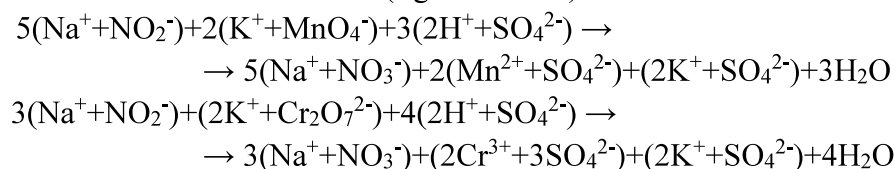
Reacția inelului feros se execută astfel: se prepară o soluție concentrată de sulfat de Fe(II) , se acidulează cu H_2SO_4 diluat, se adaugă pe pereții eprubetei soluția de azotit, având grijă să nu se amestece soluțiile. La zona de contact a celor două soluții se formează un inel brun de sulfat nitrozoferos $(\text{FeSO}_4)_x(\text{NO})_y$.



În cazul identificării ionului azotat se utilizează acidul sulfuric concentrat.

B. Comportarea ca agent reducător

Agenții oxidanți (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) oxidează azotiții, în mediu acid; soluția de KMnO_4 se decolorează (figura VI.1.c), iar soluția portocalie de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ devine verde închis (figura VI.1.d.):



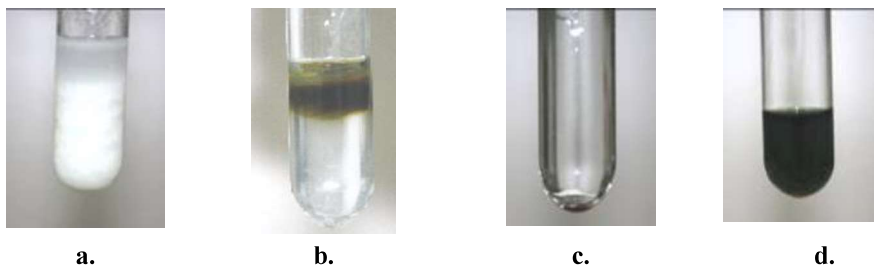
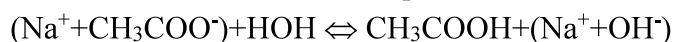


Fig.VI.1. Comportarea anionului NO_2^- față de diferiți reactanți: **a.** AgNO_3 ; **b.** inel de sulfat nitrozoferos; **c.** Decolorarea soluției de KMnO_4 ; **d.** Soluția de Cr^{3+} .

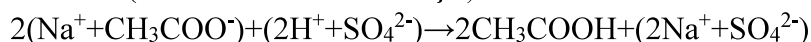
VI.3.3. Ionul CH_3COO^-

Ionul acetat provine de la acidul acetic CH_3COOH , slab. Este incolor, formează combinații albe, în general solubile în apă. Acetatul de argint și unii acetati bazici sunt mai greu solubili. Cu Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} formează combinații complexe care, la cald, se descompun în săruri bazice. Acetații alcalini hidrolizează în soluții apoase, cu reacție bazică:

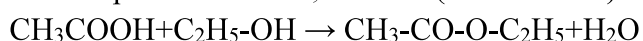


Reacții preliminare

Reacția cu acidul sulfuric. Acidul sulfuric diluat deplasează acidul acetic din sărurile sale (miros caracteristic de oțet):

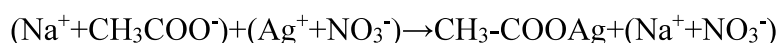


Acetații, tratați cu H_2SO_4 în prezența de alcool etilic, la încălzire ușoară, degajă un miros plăcut de fructe, de ester (acetat de etil):



Reacții în soluție

1. Azotatul de argint precipită, în soluție concentrată de CH_3COO^- acetatul de argint, precipitat alb, cristalin care, prin diluare, la fierbere, se dizolvă:



2. Clorura de fier (III) formează cu acetati alcalini un complex de culoare roșie-brună –acetatul de hexaacetatodioltriferic.

3. Furfurolul, în prezența benzidinei, formează cu ionul acetat o colorație roșie sau violetă (deosebite de ionul formiat).

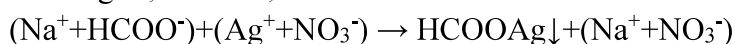
VI.3.4. Ionul HCOO^-

Ionul formiat HCOO^- provine de la acidul formic HCOOH , acid slab, dar mai tare decât ceilalți acizi monocarboxilici. Ionul formiat este

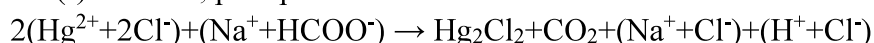
incolor, formând săruri albe, cele mai multe solubile în apă. Ionul formiat are caracter reducător, oxidându-se cu ușurință la dioxid de carbon și apă.

Reacții în soluție

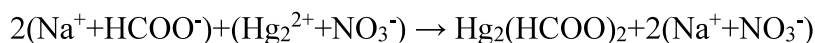
1. Azotatul de argint precipită din soluții concentrate de formiat precipitat de formiat de argint, cristalin, alb:



2. Clorura de mercur (II) este redusă de către ionul formiat la clorură de mercur(I)-calomel, precipitat alb.



3. Azotatul de mercur (I) formează cu ionul formiat un precipitat alb de formiat mercurous:



4. Clorura de fier (III) formează cu ionul formiat complecși colorați în roșu (asemănători ionului acetat).

VI.4. Anionii grupei a III-a

Din această grupă fac parte ionii: CO_3^{2-} (carbonat), SO_3^{2-} (sulfat), BO_2^- (metaborat), BO_3^{3-} (ortoborat), $\text{B}_2\text{O}_7^{2-}$ (tetraborat), $(\text{COO})_2^{2-}$ (oxalat), $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ (tartrat), $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ (citrat), IO_3^- (iodat), PO_3^- (metafosfat), $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (difosfat), MoO_4^{2-} (molibdat). Sărurile de argint și de bariu ale acestor anioni sunt albe, greu hidrosolubile, solubile în acizi diluați.

Anionii enumerați mai sus, sunt proveniți de la acizi minerali de tărie diferită, având volumul ionic relativ mare și sunt deci capabili să formeze compuși greu solubili, în special cu ionii polivalenți cu volum mare.

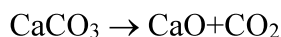
Anionii acizilor organici, di- / policarboxilici, au tendința de a forma combinații complexe solubile, cu cationii polivalenți.

VI.4.1. Ionul CO_3^{2-}

Ionul carbonat CO_3^{2-} provine de la acidul carbonic H_2CO_3 , acid slab, instabil. Ionul CO_3^{2-} este incolor și formează în general săruri albe. Carbonații metalelor alcaline și de amoniu (excep. carbonat de litiu) sunt solubili în apă, producând fenomenul de efervescență la dizolvare. Restul carbonaților sunt greu hidrosolubili, solubili în acizi. Carbonații acizi sunt în general solubili în apă.

Reacții preliminare

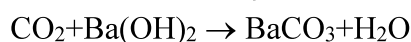
Descompunerea termică a carbonaților are loc la temperaturi ridicate; aceștia sunt descompuși în oxizi și bioxid de carbon.



Reacția cu acidul sulfuric. Nu numai acidul sulfuric diluat, dar și alți acizi minerali diluați, chiar și acidul acetic, deplasează acidul carbonic din sărurile sale, cu degajare de dioxid de carbon, deoarece toți acești acizi sunt mai tari decât acidul carbonic:

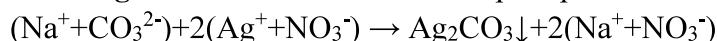


Dioxidul de carbon se degajă și este condus printr-un tub de sticlă, într-o eprubetă cu Ba(OH)_2 , unde este barbotat și se formează carbonatul de bariu.

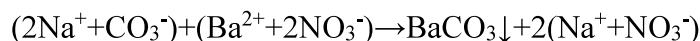


Reacții în soluție

1. Azotatul de argint cu ionul CO_3^{2-} formează precipitat alb:



2. Azotatul de bariu (sau clorura de bariu) formează cu anionul CO_3^{2-} , în mediu neutru, carbonatul de bariu, precipitat alb, amorf, care devine cristalin la fierbere și este solubil în acid acetic / acizi minerali și soluții saturate cu CO_2 :



3. Cationii polivalenți formează **carbonați**, colorați caracteristic, de forma MeCO_3 în care Me poate fi: Fe(II), Mn(II), Zn(II), Co(II), Hg(II), Hg(I) etc. Cu ionii Mn(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II), Co(II) etc. formează **carbonați bazici**, iar cu ionii Al(III), Fe(III), Cr(III) formează **hidroxizi**, prin precipitare hidrolitică.

VI.4.2. Ionul SO_3^{2-}

Ionul sulfit, SO_3^{2-} , provine de la acidul sulfuros H_2SO_3 , acid de tărie medie. Ionul sulfit este incolor, formează în general săruri albe; are un volum relativ mare, conține un atom polarizabil (cu o pereche electroni neparticipanți) și prezintă tendința de a forma săruri greu solubile.

Cu excepția sulfiților metalelor alcaline, a sulfiților de cupru și cadmiu și a sulfiților acizi, toți sulfiții sunt greu hidrosolubili, dar solubili în acizi.

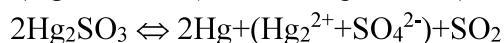
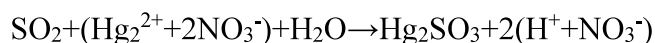
Ionul sulfit poate funcționa ca oxidant sau ca reducător în funcție de mediu și de partenerul de reacție. În prezența oxigenului din aer, sulfiții sunt oxidați lent la sulfați.

Reacții preliminare

Acidul sulfuric deplasează acidul sulfuros din sulfiți, cu descompunere în bioxid de sulf (miros iritant, înțepător) și apă:

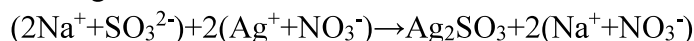


Bioxidul de sulf se evidențiază dacă se apropie de gura eprubetei o hârtie de filtru impregnată cu soluție de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, rezultând o pată neagră, de mercur metallic:



Reacții în soluție

1. Azotatul de argint formează cu ionul SO_3^{2-} un precipitat alb, cristalin, de sulfit de argint:



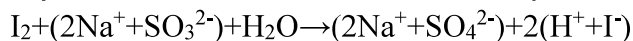
2. Azotatul (clorura) de bariu, în mediu neutru, precipită sulfitul de bariu, precipitat alb, solubil în acizi minerali diluați:



3. Acetatul de plumb formează cu ionul sulfit un precipitat alb, greu hidrosolubil, solubil în HNO_3 diluat la fierbere:



4. Agenții oxidanți. Ionul sulfit se comportă ca reducător față de agenții oxidanți. Soluția de I_2 oxidează ionul SO_3^{2-} la SO_4^{2-} și se decolorează:



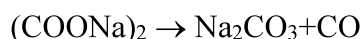
Soluția devine acidă prin formarea acidului iodhidric (deosebire de tiosulfați și sulfuri, care de asemenea decolorează soluția de iod).

VI.4.3. Ionul $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

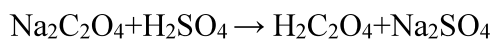
Ionul oxalat constituie anionul acidului oxalic $(\text{COOH})_2$. Este incolor, sărurile sale fiind în general albe, dând combinații greu solubile, în special cu cationii bivalenți Zn(II) , Pb(II) , Cd(II) etc., cel mai greu solubil fiind oxalatul de mercur (I). Formează complecși anionici cu Fe(III) , Al(III) , Cr(III) , Mn(III) , Zn(II) , dintre care complexul format cu ionul Fe(III) fiind solubil (fapt ce explică dizolvarea petelor de rugină cu acid oxalic).

Reacții preliminare

Reacția în tub închis. Oxalații se descompun, prin încălzire, în carbonați și oxizi, în funcție de natura cationului și de condițiile de încălzire.

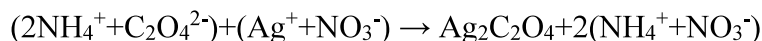


Acidul sulfuric concentrat deshidratează și descompune oxalații, la cald, în oxid și bioxid de carbon:



Reacții în soluție

1. Azotatul de argint cu ionul oxalat formează precipitat cristalin alb, solubil în acid azotic:



2. Clorura de calciu cu ionul oxalat formează precipitat microcristalin alb, greu solubil în acid acetic, solubil în acizi minerali.

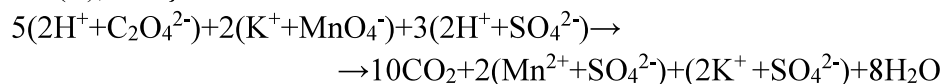


3. Clorura de bariu formează cu ionul oxalat precipitat microcristalin, alb, solubil în acid acetic / acizi minerali, la cald:



4. Agenții oxidanți. Ionul oxalat manifestă caracter reducător față de oxidanții puternici.

Permanganatul de potasiu este redus, în mediu acid, de către ionul oxalat la Mn(II), soluția violetă decolorându-se:

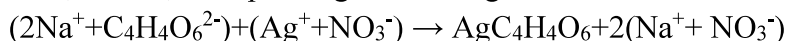


VI.4.4. Ionul $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$

Ionul tartrat, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, este anionul acidului tartric, care are doi atomi de carbon asimetrici în moleculă. Există trei modificări stereoizomere ale acidului tartric. Acidul tartric fiind un biacid de tărie mijlocie, formează două tipuri de săruri: tartrați acizi și neutri. Tartrații alcalini sunt hidrosolubili, iar tartrații acizi, mai puțin solubili (ex. $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ este greu solubil), tartrații celorlalte metale sunt greu solubili.

Reacții în soluție

1. Azotatul de argint formează cu ionul tartrat, în mediu neutru, precipitat alb de tartrat de argint, solubil în HNO_3 diluat și amoniac. În soluția amoniacală, la cald, se depune oglinda de argint.



2. Clorura de calciu cu ionul tartrat formează precipitat cristalin alb, solubil în exces de tartrat alcalin, acizi minerali și acid acetic (deosebire de oxalatul de calciu):



3. Clorura de bariu formează, în soluții neutre și în absența sărurilor de amoniu, un precipitat alb, solubil în acizi minerali și exces de tartrat alcalin.



VI.4.5. Ionul $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$

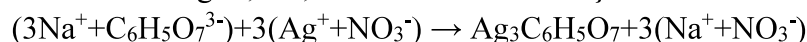
Ionul citrat provine de la acidul citric, tribazic, de tărie mijlocie. Este incolor și formează săruri albe. Citrații alcalini sunt ușor solubili în apă, iar cei ai metalelor grele au o solubilitate redusă. Ionul citrat, ca și acidul citric, are caracter reducător sub influența oxidanților, trecând în acid acetondicarboxilic.

Reacții preliminare

Reacția în tub închis. La încălzire, citrații se descompun; rămâne un reziduu negru de cărbune și se degajă un miros de zahăr ars.

Reacții în soluție

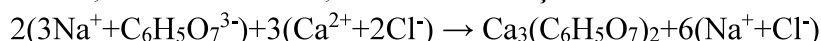
1. Azotatul de argint formează cu ionul citrat, în mediu neutru, precipitat de citrat neutru de argint, alb, solubil în acid azotic și amoniac.



2. Clorura de bariu formează un precipitat flocular alb, solubil în acizi.



3. Clorura de calciu formează cu ionul citrat, în mediu bazic, un precipitat alb, flocular, de citrat tricalcic, solubil în acizi și NH_4Cl :



VI.5. Anionii grupei a IV-a

Grupa a IV-a cuprinde următorii ioni: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (tiosulfat), CrO_4^{2-} (cromat), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (dicromat), PO_4^{3-} (fosfat), AsO_3^{3-} (arsenit), AsO_4^{3-} (arseniat), IO_4^- (periodat), MnO_4^{2-} (manganat). Aceștia provin de la oxiacizii corespunzători. Volumul acestor anioni este mare, ceea ce explică o serie de proprietăți analitice, dintre care faptul că formează combinații greu solubile și colorate cu cationii puternic polarizanți sau cu cei slab polarizanți, dar cu sarcină ionică mare (de exemplu sărurile greu solubile ale ionilor Al(III) , Ca(II) , Sr(II) , Ba(II) etc.).

Anionii grupei a IV-a formează cu azotatul de argint și azotatul de bariu combinații colorate, greu solubile în apă, solubile în acid azotic diluat.

Unii anioni ai grupei a IV-a au caracter oxidant (AsO_4^{3-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) în mediu acid, iar alții au caracter reducător ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). Ionul PO_4^{3-} nu posedă nici caracter oxidant, nici caracter reducător.

VI.5.1. Ionul $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

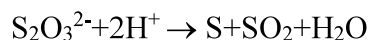
Ionul tiosulfat provine de la acidul tiosulfuric care nu există în stare liberă. În mediu acid, ionul tiosulfat se descompune repede:



Tiosulfații alcalini sunt solubili în apă, tiosulfații celorlalți ioni fiind greu solubili. Unii dintre tiosulfații metalelor grele formează, cu exces de ion tiosulfat, combinații complexe stabile. Ionul tiosulfat are caracter reducător.

Reacții preliminare

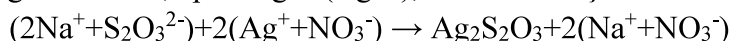
Reacția cu acid sulfuric diluat / concentrat este însoțită de descompunerea ionului tiosulfat, cu eliberare de sulf și SO_2 (deosebire de ionul SO_3^{2-}), la pH acid:



Sulfurul separat formează o soluție coloidală, care se poate extrage în CS_2 (sau dacă în eprubetă se introduc bucăți de hârtie de filtru, la fierbere, când particulele de sulf aderă pe hârtie). SO_2 se recunoaște prin mirosul caracteristic sau prin reacția cu hârtia iodată-amidonată.

Reacții în soluție

1. Azotatul de argint formează precipitat alb ($\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$), care devine repede galben-brun, apoi negru (Ag_2S), în urma reacției de hidroliză:

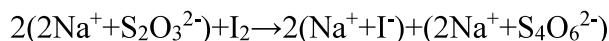


2. Clorura de bariu, în exces, formează precipitat de tiosulfat de bariu alb, hidrosolubil la fierbere și solubil în acid azotic diluat:



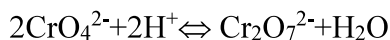
3. Agenții oxidanți. Tiosulfații pot fi oxidați la tetratrat, de către oxidanți slabi (I_2 , Fe^{3+} , H_2O_2).

Soluția de iod se decolorează:



VI.5.2. Ionii CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

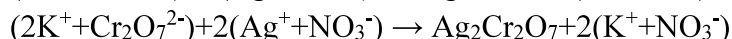
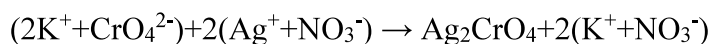
Cromul, în stare de oxidare VI, formează anionii CrO_4^{2-} (cromat) și $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (dicromat), corespunzători acizilor cromic și dicromic, ce nu se cunosc decât în soluții apoase. Ionul cromat este galben, iar ionul dicromat este portocaliu, în soluție existând un echilibru între acești ioni, care depinde de valoarea pH-ului:



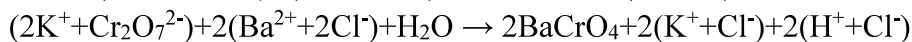
În mediu acid, echilibrul se deplasează spre dreapta. Cromatii și dicromatii alcalini și de amoniu sunt hidrosolubili, în timp ce restul cromaților și dicromaților sunt colorați și greu solubili. Ambii anioni au caracter oxidant în mediu acid.

Reacții în soluție

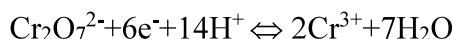
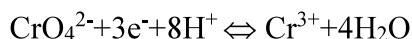
1. Azotatul de argint formează cu ionul CrO_4^{2-} și $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ precipitate roșii, solubile în acid azotic:



2. Clorura de bariu cu ionii CrO_4^{2-} și $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ formează precipitat galben de cromat de bariu, solubil în acizi minerali. Pentru o precipitare cantitativă, reacția se execută în prezența tamponului acetat $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$.

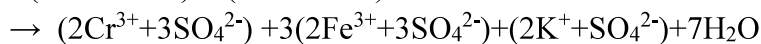
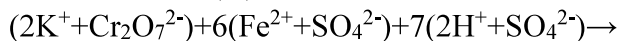


3. Agenții reducători. Ionii cromat și dicromat, funcționează în mediu acid ca oxidanți:

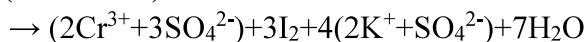
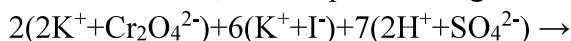


În mediu puternic acid, viteza de reacție este mare, iar în mediu slab acid reacția este foarte lentă, cromatii fiind reduși numai de către reducători foarte energici.

Sărurile de Fe (II) sunt oxidate în mediu acid la Fe(III):



Iodura de potasiu este oxidată de către cromatii și dicromatii în mediu acid, la iod molecular, care se poate extrage în solvenți organici:



VI.5.3. Ionul PO_4^{3-}

Ionul fosfat, PO_4^{3-} , provine de la acidul H_3PO_4 fosforic, un triacid care poate forma următoarele săruri:

- fosfați primari sau diacizi (NaH_2PO_4),
- fosfați secundari sau monoacizi (Na_2HPO_4),
- fosfați terțiari sau neutri (Na_3PO_4).

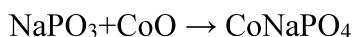
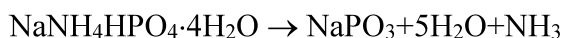
Fosfații primari sunt solubili în apă; dintre fosfații secundari și terțiari sunt solubili în apă numai cei ai metalelor alcaline și de amoniu. Fosfații greu solubili în apă, sunt solubili în acizi minerali diluați.

Reacții preliminare

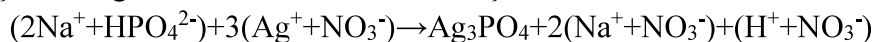
Reacția în tub închis sau pe cărbune. La încălzire, fosfații secundari și terțiari se topesc fără a se descompune, trecând în difosfați:



Perla de fosfat. Prin încălzirea pe un fir de platină a fosfatului dublu de sodiu și amoniu, rezultă o masă sticloasă de metafosfat (perla de fosfat). În prezența unor oxizi metalici, perla de fosfat se colorează caracteristic (albastru pentru Co (II), violet pentru Mn (II) etc.), colorații identice cu celei ale perlei de borax.

**Reacții în soluție**

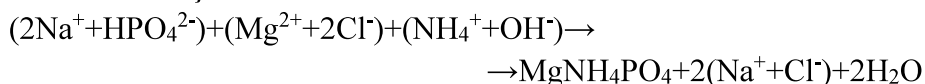
1. Azotatul de argint formează cu ionul PO_4^{3-} precipitat galben de fosfat terțiar de argint, solubil în acizi minerali și în amoniac:



2. Clorura de bariu formează precipitat amorf, alb, de fosfat secundar de bariu. Dacă precipitarea se face în soluție amoniacală, se formează fosfatul terțiar de bariu.



3. Mixtura magneziană ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$) formează cu ionul PO_4^{3-} fosfatul dublu de amoniu și magneziu, precipitat alb cristalin, solubil în acizi minerali și acid acetic:

**VI.6. Anionii grupei a V-a**

Grupa a V-a de anioni cuprinde următorii ioni: ClO_3^- (clorat), ClO_4^- (perclorat), MnO_4^- (permanganat), $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (peroxodisulfat) și NO_3^- (azotat).

Anionii acestei grupe sunt oxidanți puternici în soluții acide, iar prin descompunere termică pun în libertate oxigen.

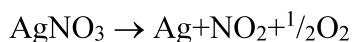
VI.6.1. Ionul NO_3^-

Ionul azotat, NO_3^- , provine de la acidul azotic, monoacid tare, complet ionizat în soluții apoase. Este incolor, formând în general săruri albe, solubile în apă. Fiind un ion foarte slab polarizabil, nu prezintă tendința de a forma compuși greu solubili și combinații complexe.

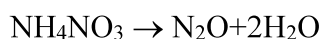
Azotații alcalini și de amoniu sunt higroscopici, iar azotații alcalini sunt oxidanți puternici în stare solidă sau în topitură; în soluție apoasă, ionul azotat este oxidant foarte slab. În soluții acide se formează acidul azotic.

Reacții preliminare

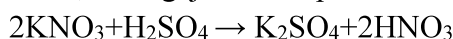
Reacția în tub închis. Azotații se descompun diferit la încălzire, în funcție de natura cationului. Azotații alcalini se descompun în azotiți și oxigen; azotații metalelor reprezentative și tranziționale se descompun termic în oxidul metalului respectiv, dioxid de azot și oxigen. Azotații metalelor nobile se descompun în metal, dioxid de azot (gaz brun) și oxigen:



Azotatul de amoniu se descompune în protoxid de azot și apă:



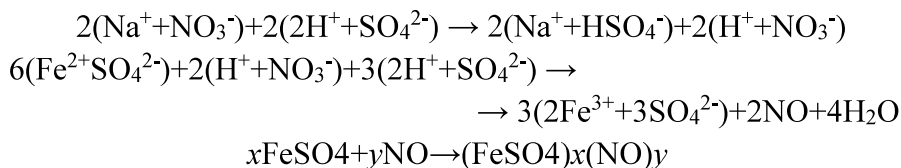
Reacția cu acid sulfuric concentrat duce la deplasarea acidului azotic din azotați și îl deshidratează, cu degajare de vapori bruni de NO_2 :



Reacții în soluție

Ionul NO_3^- nu precipită cu azotatul de argint sau cu clorura de bariu. În soluție apoasă, ionul NO_3^- nu manifestă caracter oxidant. În soluții acide, prezintă caracter oxidant față de unii reducători.

1. Sulfatul de fier (II) și acidul sulfuric concentrat (Reacția inelului feros). Acidul azotic, deplasat din azotați de către H_2SO_4 concentrat, oxidează ionul $\text{Fe}(\text{II})$ la $\text{Fe}(\text{III})$, reducându-se la monoxid de azot, NO . Excesul de sulfat de fier (II) formează cu oxidul de azot o combinație de adiție (**sulfat nitrozoferos**) de culoare brună:



Reacția se execută astfel: într-o eprubetă se dizolvă câteva cristale de FeSO_4 , pentru a obține o soluție saturată, peste care se adaugă soluția de analizat. Cu deosebită grijă, ținând eprubeta ușor înclinată, se toarnă H_2SO_4 concentrat ce coboară la fundul eprubetei. La zona de contact a lichidelor se evidențiază un inel de $(\text{FeSO}_4)_x(\text{NO})_y$ brun.

Azotii dau aceeași reacție, atât în prezența acidului sulfuric diluat, cât și concentrat.

2. Hidrogenul în stare născândă. Hidrogenul atomic (provenit din Zn și NaOH) reduce ionul NO_3^- în mediu bazic până la amoniac (în mediu acid reducerea se face numai până la NO_2^-):



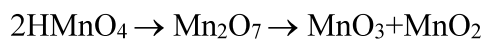
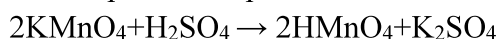
3. Benzenul C_6H_6 . În mediu de H_2SO_4 concentrat, benzenul formează cu acidul azotic, nitrobenzenul, cu miros de migdale amare.

VI.6.2. Ionul MnO_4^-

Anionul MnO_4^- provine de la acidul permanganic, care nu se cunoaște în stare liberă, ci numai în soluție apoasă. Ionul permanganat este violet, are o tendință foarte redusă de a forma combinații greu solubile și nu formează combinații complexe; are caracter oxidant în soluție. Capacitatea de oxidare a permanganatului este maximă în mediu acid ($\text{pH} \rightarrow 0$) și mai redusă în mediu neutru sau bazic.

Reacții preliminare

Acidul sulfuric concentrat deplasează acidul permanganic din permanganți și-l deshidratează cu formare de Mn_2O_7 (anhidra permanganică, instabilă) care se descompune cu explozie:



Reacții în soluție

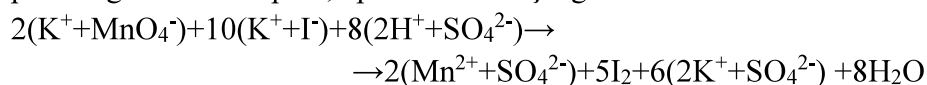
Ionul permanganat prezintă caracter oxidant:

- în mediu acid $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- în mediu slab acid $\text{MnO}_4^- + 3\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

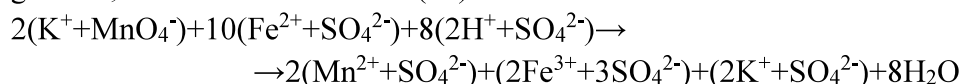
- în mediu slab bazic sau neutru $\text{MnO}_4^- + e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$ (ion peroxomanganat)

În **mediu acid**, permanganatul oxidează un număr mare de reducători: hidrogenul sulfurat, tiosulfații și iodurile, la rece, bromurile și clorurile la cald, tiocianații, hexacianoferatii (II), oxalații, azotiții, apa oxigenată etc, cu decolorarea soluției violet de permanganat. Câteva dintre reacțiile de mai jos sunt utilizate în determinările tirimetrice cu permanganat, la determinări cantitative:

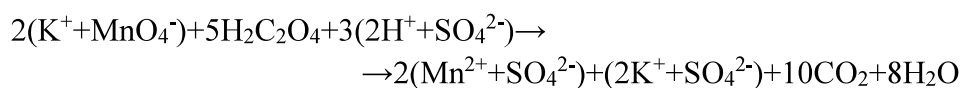
1. Iodura de potasiu este oxidată de către MnO_4^- la I_2 . Culoarea violetă a permanganatului dispare, apărând colorația galben-brună a iodului:



2. Sulfatul de fier (II) reduce ionul MnO_4^- , soluția violetă devenind galbenă, datorită ionilor de fier (III):



3. Acidul oxalic reduce ionul MnO_4^- la Mn(II) , soluția violetă decolorându-se:



VI.7. Anionii grupei a VI-a

Din grupa a VI-a fac parte ionii SO_4^{2-} (sulfat), SiF_6^{2-} (fluorosilicat) și F^- (florură). Acești ioni formează cu ionul Ba(II) combinații greu solubile în apă și acizi diluați. Cel mai des se utilizează reacțiile de identificare ale ionului SO_4^{2-} .

VI.7.1. Ionul SO_4^{2-}

Anionul sulfat, provine de la acidul sulfuric, H_2SO_4 , lichid incolor, uleios, foarte vâscos și higroscopic, cunoscut ca unul dintre cei mai tari acizi, fiind și foarte coroziv. Este un acid dibazic care formează două feluri de săruri:

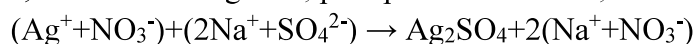
- sulfați acizi (NaHSO_4 , KHSO_4 etc.)
- sulfați neutri (Na_2SO_4 , K_2SO_4 etc.).

Sulfații de Ba(II) , Pb(II) , Sr(II) sunt greu solubili, sulfații acizi și neutri ai metalelor alcaline și de amoniu sunt solubili. Spre deosebire de acidul

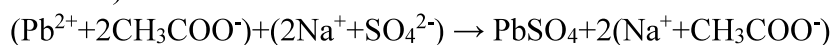
sulfuric care este oxidant, ionul sulfat nu manifestă nici caracter oxidant, nici reducător.

Reacții în soluție

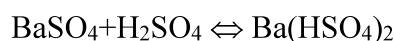
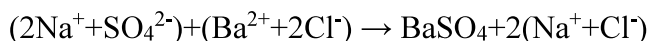
1. Azotatul de argint nu precipită cu ionul SO_4^{2-} decât în soluții foarte concentrate; se formează Ag_2SO_4 , precipitat alb cristalin, solubil.



2. Acetatul de plumb cu ionul sulfat formează precipitat de sulfat de plumb cristalin, alb, greu solubil în acid azotic, solubil în sărurile de amoniu ale acizilor organici (precipitarea cantitativă se face în mediu hidroalcoolic):



3. Clorura de bariu cu ionul sulfat formează precipitat alb cristalin de sulfat de bariu ce este practic insolubil în apă și acizi diluați sau concentrați. Se dizolvă numai în H_2SO_4 concentrat, la cald, cu formare de sulfat acid de bariu.



VI.8. Anionii grupei a VII-a

Grupa a VII-a de anioni cuprinde ionii: WO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , rar întâlniți și foarte rar utilizați în chimia analitică. Acești ioni formează săruri greu solubile în apă, aducerea lor în soluție făcându-se numai prin procedeul de calcinare în prezența alcaliilor (dezagregare alcalină). Acești anioni nu prezintă importanță pentru practica farmaceutică, exceptând silicatul care este întâlnit în talc, bentonite etc. În anexa 2 sunt prezentați reactivii organici utilizați la identificarea anionilor.

CAPITOLUL VII

SISTEMATICA ANALIZEI

VII.1. Generalități

Mersul general al analizei calitative complete a unui analit (substanță de analizat, probă) presupune două aspecte:

- analiza preliminară și
- analiza propriu-zisă.

Aceasta din urmă cuprinde câteva etape, obligatoriu de parcurs în ordine:

- ✓ luarea probei;
- ✓ analiza preliminară;
- ✓ dizolvarea probei de analizat (aducerea în soluție);
- ✓ identificarea cationilor;
- ✓ identificarea anionilor;
- ✓ prezentarea rezultatului analizei.

Proba reprezintă partea din substanță, a cărei compoziție dorim să o stabilim și care se folosește efectiv pentru analiză. Modul în care se prelevează proba, caracteristicile acesteia, precum și alte detalii au fost deja tratate în paragraful III.2. De asemenea, în paragraful III.3. este descris modalitatea în care substanțele solide pot fi solubilizate, deoarece majoritatea reacțiilor de separare și/sau identificare a anionilor și cationilor se desfășoară în soluție.

VII.2. Analiza preliminară

Înainte de începerea analizei propriu-zise, în cadrul analizei preliminare, proba trebuie investigată cu cea mai mare atenție din punct de vedere așa zis „organoleptic”, adică se recomandă observarea atentă a analitului folosind organele de simț pentru miros, vază, deoarece din culoarea, forma și aspectul cristalelor sau mirosul probei, se pot obține indicații valoroase asupra naturii componentilor. Atenție! Substanțele nu se gustă. Prin urmare se va observa:

- **culoarea probei.** O probă de culoare albă, fie lichidă sau sub formă de soluție, presupune frecvent inexistența ionilor metalelor tranzitionale, care pot avea multiple stări de valență și ale căror combinații sunt, de

obicei, colorate. În mod evident, probele colorate vor duce la ideea că, probabil, proba conține asemenea combinații ale metalelor: cupru, crom, cobalt, mangan, nichel, fier etc. De exemplu,

- culoarea verde indică prezența sărurilor de fier (II), nichel, unele săruri de cupru;
 - verde-violet indică săruri de crom, permanganati;
 - culoarea roz indică săruri de cobalt (II), mangan, iar cea
 - albastră-verde este posibilă pentru unele săruri de cupru etc.
- **aspectul probei.** Aici ne referim la starea de agregare (lichidă sau solidă), forma, mărimea și tipul cristalelor (mari/mici, tubulare/aciculare/lamelare etc, pulbere, aspect amorf etc.
 - **mirosul probei.** Prin „adulmecarea” probei se poate constata dacă aceasta are sau nu un miros caracteristic, specific unor combinații ce conțin sulf (miros de ouă stricate); acetat (miros de oțet); amoniu, halogenuri (miros înțepător) etc.

Pornind de la aceste observații, avem deja niște indicii importante despre ceea ce ar conține proba respectivă. Cu siguranță aceste nu sunt valabile până în momentul în care nu sunt verificate și confirmate de analiza propriu-zisă, dar sunt de ajutor în cazul multor componenți din probă.

Analiza calitativă continuă apoi cu o serie de reacții preliminare ce oferă indicații asupra substanței de analizat. După efectuarea acestor reacții, prin dizolvare, se ajunge la un amestec de cationi și anioni din care, după o analiză sistematică pe grupe analitice, se separă și se identifică ionii prezenți. În final, prin corelarea tuturor observațiilor și constatărilor, se exprimă rezultatul.

Reacțiile preliminare oferă de asemenea indicații asupra naturii cationilor și anionilor prezenți în substanța (amestecul) de analizat, trebuie să preceadă orice analiză în soluție și sunt după cum urmează:

1. Încălzirea în tub închis;
2. Colorația flăcării;
3. Încălzirea pe cărbune;
4. Formarea perlelor;
5. Încălzirea pe capac de creuzet;
6. Comportarea față de bazele tari;

7. Comportarea față de acid sulfuric (dilat și concentrat, la rece și la încălzire, cu și fără alcool).

Uneori, analiza preliminară permite constatarea absenței sau prezenței unor componenți în substanța cercetată. Astfel, dacă prin tratarea substanței cu acid sulfuric concentrat, la încălzire nu rezultă un gaz brun, se poate presupune că nu sunt prezenți azotați, azotiți, bromuri.

Analiza preliminară se execută pe cantități foarte mici de substanță solidă, fin pulverizată și omogenizată; de aceea se mai numește și analiză pe „cale uscată”, spre deosebire de separarea și identificarea cationilor ori anionilor, care se petrece în soluție („cale umedă”). Dacă substanța de analizat/proba este sub formă de soluție, reacțiile analizei preliminare se execută pe reziduul obținut prin evaporarea la sec a soluției.

VII.2.1. Încălzirea în tubușor (Reacția în tub închis)

Reacția în tub închis servește observării transformărilor ce au loc la încălzirea substanței de analizat (descompunere, volatilizare, schimbare de culoare). Proba se execută încălzind treptat o mică cantitate de substanță, într-un tub de sticlă cu pereți groși, închis la un capăt, lung de aprox. 5 cm și diametru de aprox. 0,5 cm.

Tubul se încălzește ținându-l aproape în poziție orizontală cu un clește metalic, întâi la o flacără mică, apoi până la incandescență.

Pe parcursul sau la sfârșitul încălzirii se pot observa diferite fenomene/modificări:

- apariția picăturilor de apă,
- gazele ce se degajă,
- reziduul,
- produșii volatili,
- modificarea de culoare.

Concluziile sunt prezentate în tabelul VII.1.

Tabel VII.1. Concluzii la încălzirea în tubușor

Transformări observate	Caracteristici	Produs	Substanțe prezente
Picături de apă	-	Vapori de apă	Compuși hidratați
Gaz incolor	Fără miros, întreține arderea; Fără miros, arde cu flacără albastră; Fără miros, tulbură $Ba(OH)_2$; Miros înepător, dă fum alb cu NH_3 Miros înepător de sulf ars, tulbură $Ba(OH)_2$ Miros pătrunzător, rezultă fum alb cu HCl Miros de ouă sticcate, înnește hârtia cu $Pb(CH_3COO)_2$; Miros epireumatic	O_2 CO CO_2 HCl SO_2 NH_3 H_2S Prod volatili org.	Substanțe oxidante; Oxalați, alte subst. organice; Carbonați, subst. organice; Cloruri; Sulfuri, tiosulfuri; Săruri de amoniu; Sulfuri, tiosulfuri; Substanțe organice;
Gaz brun Gaz brun Gaz galben-verde Gaz violet	Miros sufocant Miros sufocant Miros sufocant Miros pătrunzător	NO_2 Br_2 Cl_2 I_2	Azotați, azotii; Bromuri; Cloruri; Ioduri
Sublimat	Alb Alb, miros de usturoi; Cenușiu; Galben sau galben-portocaliu; Negru-brun; Negru-brun, strălucitor; Alb;	Săruri de amoniu, $Sb_2O_3 \cdot As_2O_3$ Hg HgI_2 , As_2S_3 , As_2S_5 Sulf, As, HgS I_2	Idem Idem Comb. oxigenate de mercur Idem Tiosulfuri, compuși ai As, HgS Ioduri Idem
Reziduu	Galben la cald, alb la răcire; Galben-brun; Brun; Verde; Negru, arde cu KNO_3 ; Negru compact;	Săruri met. alcal.- pâm., Al, Al_2O_3 , Zn Zn O CdO , PbO , Bi_2O_3 Fe_2O_3 Cr_2O_3 C CoO , NiO, CuO	Carbonat, azotat de zinc; Comb. de Cd, Pb, Bi; Combinații ale fierului Combinații ale cromului Comp. organici Comb. de cobalt, nichel, cupru

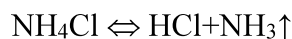
Observații:

a) Picăturile de apă ce apar în partea superioară a tubului, arată existența apei de cristalizare, a celei absorbite (substanțe higroscopice) precum și a celei rezultate la descompunerea substanței. Mulți compuși conțin apă combinată chimic, care prin eliminare, face ca substanțele să-și modifice

aspectul și culoarea (de exemplu CuSO_4 , de culoare albastră – hidratat și de culoare albă – deshidratat).

b) Formarea unui sublimat, la volatilizarea unor substanțe sau la descompunerea prin încălzire, care poate fi alb sau colorat, sugerează, în funcție de culoarea sublimatului, prezența anumitor compuși:

- **Sublimat alb** $\Rightarrow$ indică prezența sărurilor de amoniu, oxizi sau arsen (As_2O_3 , As_2O_5). În cazul sărurilor de amoniu, ce sublimază cu descompunere, formarea sublimatului este însoțită și de un miros puternic de amoniac:



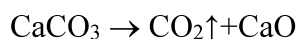
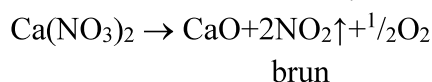
Volatilizarea oxidului de arsen este însoțită de miros de usturoi. În acest caz, prin adăugarea câtorva cristale de acetat de sodiu și reîncălzirea tubului, se degajă un miros neplăcut, caracteristic, de oxid de cacodil (toxic).

- **Sublimat cenușiu** $\Rightarrow$ indică prezența mercurului metalic, rezultat la descompunerea combinațiilor oxigenate ale mercurului.

- **Sublimatul negru** $\Rightarrow$ poate indica prezența sulfurii de mercur (HgS), a iodului (când se observă și un gaz violet), a arsenului metalic etc.

c) Degajarea de gaze incolore sau colorate, cu miros caracteristic, la încălzirea sau descompunerea substanțelor, pot servi la recunoașterea componentelor:

- **Gaz incolor și inodor** se poate datora oxigenului rezultat la descompunerea substanțelor oxidante (azotați, azotiți, clorați) sau a oxidului și dioxidului de carbon, rezultat din carbonați, oxalați:



- **Gaz incolor** cu:

- miros caracteristic (înțepător) - se poate datora acidului clorhidric (cloruri), dioxidului de sulf (sulfiți, tiosulfiți) sau amoniacului (săruri de amoniu);
- miros epireumatic se datorează descompunerii substanțelor organice (tartrați, citrați);

- miros de ouă stricate, indică sulfuri, tiosulfați.
- **Gaz brun, sufocant** (VII.1)., se poate datora dioxidului de azot (azotiți, azotați) sau bromului (bromuri în prezența oxidanților);
- **Gaz galben-verzui**, sufocant, indică clorul / cloruri;
- **Gaz violet**, se datorește iodului / ioduri.

d) Schimbarea culorii substanței, la încălzire, prin obținerea unui reziduu colorat, arată că analitul conține cationi ai căror oxizi sunt colorați. Astfel:

- un reziduu **verde** indică prezența cromului,
- un reziduu **galben-brun** arată prezența plumbului, fierului etc.
- un reziduu **negru** poate indica două posibilități:
 - formarea unor oxizi ai metalelor grele (NiO, CoO, CuO);
 - formarea cărbunelui rezultat prin descompunerea unor substanțe organice.

VII.2.2. Colorația flăcării

Unele specii pot fi identificate prin excitare termică, urmată de emisie de energie radiantă. Lungimile de undă emise (culoarea luminii emise) sunt caracteristice atomilor radianți, servind la identificarea lor. Fenomenul se explică prin tranziția sub acțiunea căldurii a unor electroni pe nivele energetice superioare. Această stare nefiind stabilă, electronii revin pe nivelele energetice inițiale, eliberând energia dobândită sub forma unor radiații cu lungimi de undă caracteristice.

Excitarea se realizează prin introducerea substanței umectată cu HCl concentrat, în flacăra incoloră becului de gaz Bunsen / Teclu. Figura VII.1. prezintă un bec Bunsen oprit și un bec Bunsen pregătit pentru proba de colorare a flăcării.

Această probă se bazează pe observarea culorii imprimate flăcării incoloră generată de becul de gaz, de către sărurile volatile ale unor cationi (aduse la incandescență).

Practic, procedeul constă în utilizarea unui fir de platină (ansă), sau cel mai simplu a unei mine de creion din grafit, în prealabil curățată, apoi umectată cu acid clorhidric concentrat și calcinată până nu mai colorează flacăra. Aceasta se atinge apoi cu puțină substanță pusă pe sticla de ceas și umectată cu câteva picături de acid clorhidric concentrat și se introduce în

regiunea reducătoare a flăcării. Substanța de analizat se transformă în clorururi mai volatile, colorând flacăra incoloră a becului de gaz.

Flacăra produsă de un bec de ars gaze (Bunsen, Teclu) este alcătuită din trei regiuni:

- conul de iesire a gazului, rece în care se găsește gazul nears;
- conul reducator în care se găsesc particule foarte fine de cărbune incandescent;
- conul oxidant în care se face arderea cea mai avansată (temperaturi crescute).

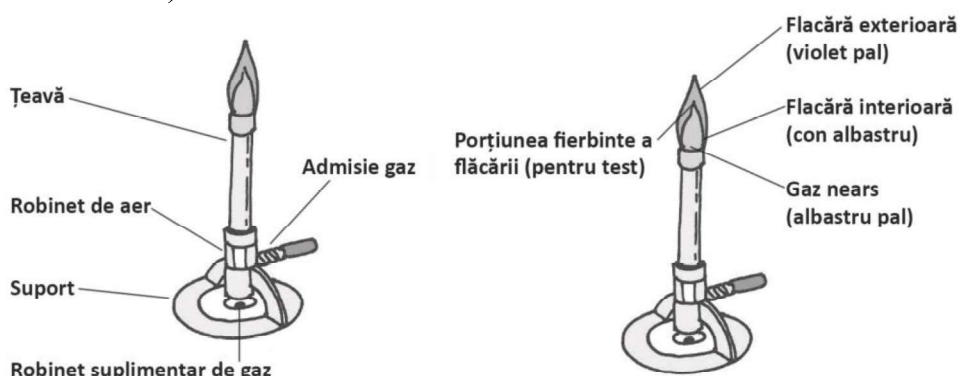


Fig.VII.1.a. Bec Bunsen; **b.** Ajustarea optimă a flăcării becului de gaz pentru testul flăcării

Culoarea imprimată flăcării becului de gaz caracterizează unii cationi (dar și unii anioni, care au în componența lor atomi de bor, arsen) conform tabelului VII.2. De reținut că pentru unii dintre cationii prezentați în tabel, testul de colorare a flăcării (flame test) constituie reacție specifică în cadrul schemei de separare și identificare a acestora (ionii de calciu, stronțiu, litiu, bariu – grupa a IV-a de cationi, ionul de sodiu, potasiu – grupa a IV-a de cationi etc).

Tabel VII.2. Culoarea caracteristică flăcării pentru câțiva ioni

Ion	Colorația flăcării	Ion	Colorația flăcării
Na ⁺	Galben	Ba ²⁺	Galben-verzui
Sr ²⁺	Roșu intens	Cu ²⁺	Verde smarald
Li ⁺	Roșu carmin	As ³⁺	Verde pal - albastru pal
Ca ²⁺	Roșu cărămiziu	Sb ³⁺	
K ⁺	Violet (prin sticlă de cobalt)	Pb ²⁺	Albastru pal

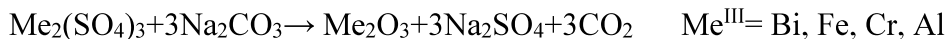
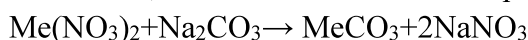
Deoarece în cazul unui amestec de substanțe, acestea se volatilizează la temperaturi diferite, pentru a observa cât mai corect diferitele culori care apar, mai întâi se introduce substanța în partea inferioară a flăcării, unde temperatura este mai scăzută, apoi în cea superioară, unde temperatura este mai ridicată.

VII.2.3. Încălzirea pe cărbune

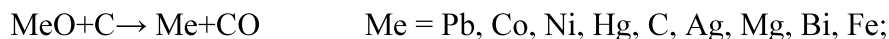
Procedeeul constă în încălzirea pe cărbune a analitului, amestecat în prealabil cu carbonat de sodiu și urmărind transformările chimice care au loc. Proba se execută astfel:

- analitul se amestecă cu cantitate dublă de Na_2CO_3 ;
- în scobitura (cu un diametru de aproximativ 5 mm și o adâncime de aproximativ 5 cm), făcută într-o bucată de cărbune de lemn, se introduce puțină substanță de analizat, preparată ca anterior și și umectată apoi cu apă distilată, pentru a se fixa;
- peste substanța din cărbunele prins cu cleștele de laborator și ținut ușor înclinat, se aduce cu ajutorul unui suflător de gură, flacăra oxidantă ori reducătoare a becului de gaz și se calcinează, la început cu grijă, apoi mai puternic.

În urma calcinării substanței pe cărbune, în prezența carbonatului de sodiu (care are rolul de a înlesni descompunerea și reacția de reducere – **fondant**), pot avea loc o serie de transformări. Astfel, componenții substanței de analizat se transformă în carbonați, ce se descompun mai ușor la încălzire, cu formarea oxizilor corespunzători:



În majoritatea cazurilor, oxizii obținuți pot fi reduși de către particulele de cărbune incandescent, la metal:

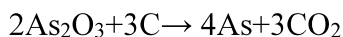
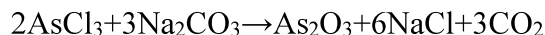


Dacă metalul este volatil, o parte a acestuia ajunge în afara flăcării și este oxidat de oxigenul din aer, formând oxidul respectiv, ce se depune pe cărbunele rece din jurul scobiturii, sub forma unei **aureole**:



În cazul metalelor foarte volatile (As) nu se mai formează grăuntele metalic, acesta fiind în întregime transformat în oxidul corespunzător.

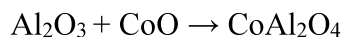
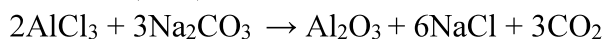
Trecerea combinațiilor arsenului în oxid de arsen (aureolă albă) și arsen metalic este însoțită de degajarea unui miros caracteristic, de usturoi:



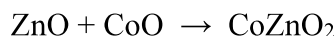
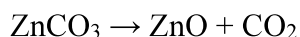
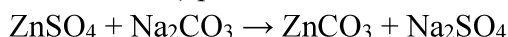
Ultima reacție se poate sensibiliza prin încălzire, în amestec cu acetat de sodiu; rezultă oxidul de cacodil, cu miros caracteristic, neplăcut și toxic.

Reacția pe cărbune devine specifică în cazul sărurilor de zinc, aluminiu și magneziu, dacă peste oxidul obținut se adaugă o picătură dintr-o soluție foarte diluată de azotat de cobalt și se continuă calcinarea; se obțin colorații caracteristice:

- albastru (**albastru Thenard**) pentru aluminiu,



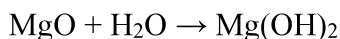
- verde (**verde lui Rinmann**) pentru zinc,



- roz pentru magneziu $\text{MgO} \cdot \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ compus de adsorbție.

Utilizarea unei soluții concentrate de azotat de cobalt împiedică observarea culorii produșilor, datorită formării oxidului de cobalt, negru.

În cazul magneziului, colorarea în roz intens a reziduului, în urma umectării cu soluția de azotat de cobalt, de culoare slab roz, și calcinării ușoare, se datorește adsorbției acesteia pe suprafața hidroxidului de magneziu format:



Tabelul VII.3. prezintă aspectele comportării diferite a sării de analizat, prin încălzire cu carbonat de sodiu. În funcție de transformările observate la locul încălzirii și de culoarea aureolei, se pot trage concluzii clare cu privire la metalul existent în proba supusă analizei, respectiv componența probei.

Tabel VII.3. Comportarea la încălzire cu carbonat de sodiu

Transformări la locul încălzirii	Culoarea aureolei	Metal prezent
Grăunte metalic, strălucitor, ductil;	-	Ag
Grăunte metalic, ductil, care la răcire se acoperă cu oxid alb;	-	Sn
Masă spongioasă cenușie, metalică (sau fluturași) atrasă de magnet;	-	Fe, Co, Ni
Masă spongioasă roșie;	-	Cu
Grăunte metalic, strălucitor, casant;	albă	Sb
Grăunte metalic, strălucitor ductil;	galbenă	Pb
Grăunte metalic, strălucitor, casant;	galben-brună	Bi
Nu se formează grăunte metalic;	albă (miros de usturoi)	As
Nu se formează grăunte metalic;	galbenă la cald, albă la rece	Zn
Nu se formează grăunte metalic;	galben-brună	Cd
Reziduu alb, fix, infuzibil;	-	Ca, Sr, Mg, Al

VII.2.4. Formarea perlelor de borax

Această probă se bazează pe proprietatea oxizilor unor cationi de a forma, prin topire cu tetraborat de sodiu (borax), mase cu aspect sticlos denumite perle, colorate caracteristic, funcție de cationul conținut în analit. Etapele acestei metode sunt descrise în tabelul VII.4.

Tabel VII. 4. Etapele tehnicii metodei de formare a perlelor de borax

Se începe cu încălzirea în flacără oxidantă, la roșu, a ochișorului ansei care se introduce apoi în borax (pulbere);

Ochișorul cu boraxul care a aderat se introduce în flăcără (zona oxidantă a sa), boraxul deshidratându-se și transformându-se în metaborat;

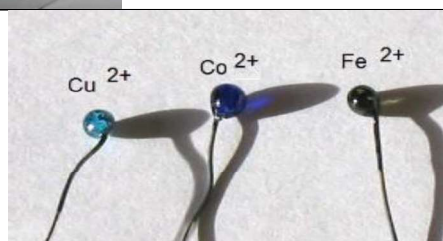
Rezultă o perlă de borax, asemănătoare unei picături limpezi incolore.



Perla topită se atinge de analitul pulverizat și se reintroduce în flacără, continuând calcinarea, mai întâi în flacăra oxidantă, iar apoi în cea reducătoare, când oxizii metalelor rezultați prin descompunerea la încălzire a substanței de analizat, reacționează cu metaboratul



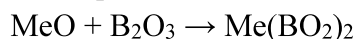
Rezultă perle colorate, funcție de metalul din analit.



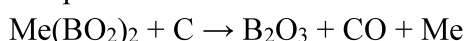
Reacțiile chimice care au loc când se folosește borax sunt:

- Inițial boraxul se deshidratează, pierzând apa de cristalizare, conform ecuației: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$, rezultând anhidridă borică și metaborat de sodiu care formează perla de borax.

- În flacăra oxidantă, culoarea perlei se datorează formării metaboratului:



- În flacăra reducătoare pot avea loc reduceri ale ionilor metalici din perle până la metal, culoarea perlei datorându-se metalului fin dispersat:



Intensitatea culorii perlei obținute variază cu concentrația substanței incluse, cu temperatura (observarea trebuie făcută atât la cald, cât și după răcire), precum și după modul de executare (în flacăra oxidantă sau reducătoare).

Boraxul (tetraboratul de sodiu) este un mineral hidratat din clasa boraiilor. Cristalizează monoclinic și are formula chimică $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ / $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, cu aspectul cristalelor bine definit, prismatice scurte, tubulare ori agregate masive granulate, alb cenușii, pămâtoase. Prin încălzirea la temperatură de aproximativ 100°C , pierde apa de cristalizare, formând pentahidrat. Peste 400°C rezultă tetraborat de sodiu anhidru, care se topește la 878°C .

Tabelul VII.5. prezintă caracteristicile perlelor ce se pot obține utilizând tetraboratul de sodiu.

Tabel VII.5. Caracteristicile perlelor de borax

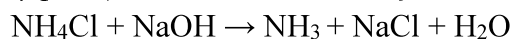
În flacără oxidantă		Metal	În flacără reducătoare	
La cald	La rece		La cald	La rece
incoloră	incoloră	Al, Hg, Sn, Na, K Sn (în prezența urmelor de cupru)	incoloră	incoloră
incoloră	incoloră		incoloră	roșie
incoloră	alb-opac	Ca, Sr, Ba, Mg Yn, Pb, Bi, Cd, Sb	incoloră	incoloră
incoloră	incoloră		incoloră	cenușie
opacă	opacă	Ag,	incoloră	gri
albastră	albastră	Co	albastră	albastră
verde	albastră	Cu	roșie	roșie-brună
violetă	violetă	Mn	violetă	verde
verde	verde	Cr	verde	verde-gri
galbenă	galbenă	Ni	verde	verde
roșie-brun	gălbuie	Fe	incoloră	verde-gri
galben-brun	gălbuie	Bi	roșie	

Dacă proba conține numeroși cationi care dau perle colorate, atunci datorită interferențelor, acestea prezintă culori mixte greu de recunoscut. În aceste cazuri, recunoașterea unor cationi pe baza culorii perlelor este dificilă sau chiar imposibilă.

VII.2.5. Comportarea față de bazele tari

Proba permite identificarea ionului de NH_4^+ din substanța de analizat. Deoarece în cursul analizei cationilor, în soluție se introduc o serie de reactivi ce conțin amoniu (NH_4OH , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) necesari separării cationilor din grupele III și IV analitice, această probă devine unică pentru identificarea acestui ion.

Reacția se execută astfel: într-o eprubetă se introduce puțină substanță de analizat, se tratează cu soluție concentrată de hidroxid de sodiu și se încălzește la fierbere. În cazul prezenței ionului de amoniu, se degajă amoniac (miros înțepător), rezultat în urma reacției de deplasare:



Amoniacul se poate recunoaște după miros sau prin următoarele reacții:

– Se umectează cu apă distilată o hârtie de indicator universal, după care se ține la gura eprubetei, fără a se atinge. Datorită formării soluției de amoniac, hârtia devine albastră.

– Pe o bucată de hârtie de filtru se aduc câteva picături dintr-o soluție de azotat de mercur (I) și se ține deasupra eprubetei în timpul încălzirii, fără a atinge gura eprubetei (hidroxidul de sodiu rămas pe pereții eprubetei poate reacționa cu azotatul de mercur (I) formând oxidul de mercur (I), negru). În prezența amoniacului apare o pată neagră-cenușie, rotundă, corespunzătoare circumferinței eprubetei, datorită mercurului metalic format, în urma reacției de dismutație:



– Se apropie de gura eprubetei o baghetă de sticlă sau dopul unei sticle umectate cu acid clorhidric concentrat. Apariția unui fum alb (tipirig, clorura de amoniu), format din cristale foarte mici de clorură de amoniu, confirmă prezența amoniacului.



VII.2.6. Comportarea față de acidul sulfuric

Această probă furnizează indicații asupra anionilor și în unele cazuri poate servi chiar la identificarea acestora (carbonați, acetati, sulfuri etc.). Proba se bazează pe reacții de deplasare a acizilor mai slabi sau volatili, de către acidul sulfuric, recunoscut pentru tăria sa. Reacția se execută cu acid sulfuric diluat și/sau concentrat (la rece / cald), sau se poate executa uneori și cu amestec de acid sulfuric și alcool (etilic sau metilic).

După adăugarea acidului sulfuric peste o mică cantitate de substanță de analizat (dacă este lichidă se evaporă la sec) se observă fenomenele care însoțesc reacția: degajări de gaze incolore sau colorate. Acestea se pot recunoaște după culoare, miros sau identifica prin reacții suplimentare.

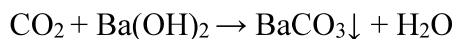
A. Comportarea față de acidul sulfuric diluat

Această probă servește la recunoașterea carbonaților, sulfurilor, cianurilor, azoturilor și unor acetati (tabel VII.6). Proba se execută folosind puțină substanță solidă, adusă pe o sticlă de ceas, când reacția se execută numai la rece, sau într-o eprubetă, când se face și la încălzire.

Prin tratarea carbonaților cu acid sulfuric diluat, se produce efervescență datorată dioxidului de carbon rezultat în urma reacției de deplasare:



Dioxidul de carbon se poate pune în evidență prin barbotarea sa într-o soluție de hidroxid de bariu sau calciu (apă barită sau apă de var), cu care formează precipitate albe de carbonat de bariu sau calciu:



Tabel VII.6. Comportarea față de H_2SO_4 diluat (2N)

Descompunere la rece			
Caracteristica gazului	Gaz degajat	Identificare	Substanțe prezente
Fără miros, efervescentă	CO_2	Tulbură soluția de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ sau $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Carbonați
Miros de ouă stricate	H_2S	Înnegrește hârtia de filtru umectată cu $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Sulfuri
Gaz incolor, miros de sulf ars	SO_2 și separare de	Tulbură soluția de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ sau de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Sulfiți, tiosulfați
Gaz incolor, miros de migdale amare (f. toxic!)	S HCN	Albăstrește hârtia iod-amidonată	Cianuri
Descompunere la încălzire			
Observație! Se produc degajări mai intense de gaze			
Gaz brun, miros sufocant	NO_2		Azotiți
Miros de oțet	CH_3COOH		Azotați
Miros înecăcios	SO_2 și separare de	Tulbură soluția de $\text{Ba}(\text{OH})_2$	Acetați
Miros de migdale amare	S HCN	Albăstrește hârtia iod-amidonată	Sulfiți, tiosulfați
			Hexaciano-ferai (II) și (III)

Reacția se execută astfel: într-o eprubetă prevăzută cu dop și un tub de degajare îndoit, se introduce puțină substanță de analizat și se adaugă acid sulfuric diluat; se fixează repede dopul și tubul se introduce într-o eprubetă ce conține soluția de hidroxid de bariu. La încălzirea ușoară a eprubetei ce conține substanța, dioxidul de carbon rezultat prin descompunerea acidului carbonic tulbură apa de barită în care se barbotează. Reacția începe și înaintea încălzirii.

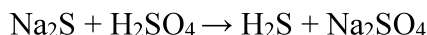
În cazul unei cantități mari de dioxid de carbon, precipitatul de BaCO_3 format inițial se dizolvă, datorită formării carbonatului acid hidrosolubil.

Reacția este interferată de prezența sulfiților, care formează un precipitat de sulfit de bariu sau calciu, asemănător. În acest caz, identificarea carbonaților se poate efectua numai după oxidarea sulfiților la sulfați, prin tratarea în prealabil a substanței de analizat cu dicromat de potasiu, apă oxigenată, alți oxidanți.

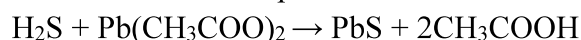
Acidul sulfuric diluat deplasează acidul sulfuros din sulfiți; acesta se descompune, iar dioxidul de sulf rezultat este gaz cu miros caracteristic, înțepător, iritant, de sulf ars, ușor de recunoscut:



Prin tratarea unei sulfuri cu acid sulfuric diluat, are loc reacția:



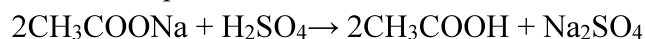
Hydrogenul sulfurat, toxic, se recunoaște după mirosul de ouă stricate și prin faptul că înnește hârtia de filtru umectată cu acetat de plumb, ținută deasupra eprubetei sau sticlei de ceas în care se execută reacția, datorită formării sulfurii de plumb:



Acidul sulfuric diluat deplasează acidul azotos din azotiți (deosebire de azotați), care la încălzire se descompune cu degajare de vapori bruni de dioxid de azot:



Acidul sulfuric diluat deplasează acidul acetic din săruri:



Prin încălzire, acidul acetic se evaporă și poate fi recunoscut prin mirosul său caracteristic de oțet.

Din cianuri solubile, acidul sulfuric diluat deplasează acidul cianhidric, gaz cu miros de migdale amare (Atenție! Este foarte toxic, reacția se execută numai în nișă).

B. Comportarea față de acidul sulfuric concentrat

Această probă servește la recunoașterea halogenurilor, azotaților, substanțelor organice etc., așa cum rezultă din tabelul VII.7.

Tabel VII.7. Comportarea față de H₂SO₄ concentrat

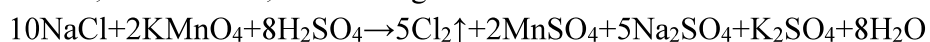
Descompunere la rece			
Caracteristica gazului	Gaz degajat	Identificare	Substanțe prezente
Gaz incolor, cu miros înțepător	HCl	Cu NH ₃ formează fum alb de NH ₄ Cl	Cloruri
Gaz incolor, fără miros (efervescentă)	CO ₂	Tulbură soluția de Ba(OH) ₂ sau Ca(OH) ₂	Oxalați Citrați Carbonați
Miros de oțet	CH ₃ COOH		Acetați
Descompunere la încălzire			
Gaz brun, cu miros sufocant, iritant	Br ₂ +HBr		Bromuri
Gaz violet	I ₂ +HI	Colorează în albastru hârtia amidonată	Ioduri
Gaz brun-roșcat, cu miros sufocant	NO ₂		Azotați, Azotiți
Gaz violet, instabil	Mn ₂ O ₇ foarte toxic!		Permanganați

Proba se execută pe cantitate mică de substanță solidă adusă pe sticlă de ceas, la rece, ori în eprubetă (se efectuează și la încălzire), la care se adaugă 0,5-1 mL acid sulfuric concentrat. Dacă reacția a avut loc și cu acid sulfuric diluat, adăugarea acidului sulfuric concentrat se face în picături, pentru a nu se produce o reacție energetică; după observarea comportării la rece, eprubeta se încălzește eant, observând caracteristicile gazelor rezultate.

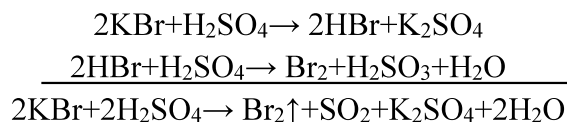
Prin tratarea clorurilor cu acid sulfuric concentrat, are loc deplasarea acidului clorhidric, gaz cu miros înțepător, care în prezența amoniacului, formează clorura de amoniu, fum alb:



Reacția este favorizată de încălzire. În prezența unor substanțe oxidante (KMnO₄), acidul clorhidric rezultat este oxidat la clor, gaz cu miros sufocant, caracteristic, colorat în galben-verzui:



Bromurile, prin tratare cu acid sulfuric concentrat, la cald, pun în libertate un gaz de culoare brună, format din acid bromhidric și brom, rezultat în urma reacțiilor:



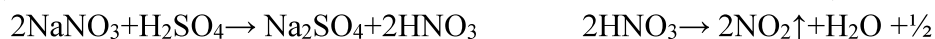
Similar reacționează iodurile; se observă vapori violeti, datorită iodului rezultat în urma oxidării parțiale a acidului iodhidric deplasat:



Acetații reacționează cu acidul sulfuric concentrat mai vehement și indiferent de natura lor; acidul acetic rezultat se poate recunoaște foarte ușor după mirosul caracteristic de oțet. Similar, dar mai energic, reacționează carbonații, sulfiții, azotații, sulfurile, a căror prezență se poate evidenția prin proba cu acidul sulfuric diluat.

Dioxidul de carbon, recunoscut prin observarea efervescenței, poate proveni, în cazul reacției cu acidul sulfuric concentrat, la cald, și din descompunerea unor substanțe organice cum sunt oxalații, tartrații, citrații etc.: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

Din azotați, acidul sulfuric concentrat deplasează acidul azotic, care se descompune cu degajare de dioxid de azot, gaz de culoare brună (deosebire de azotiți, care reacționează și cu acidul sulfuric diluat):



BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ ȘI COMPLEMENTARĂ

1. Biais A., *Traité D'Analyse Chimique Quantitative*, Deuxième Édition, Librairie J. –B. Baillière et Fils, Paris, 1910.
2. Bungău S., *Îndrumător de laborator. Chimie analitică calitativă*, Ed. Universității Oradea, 1996.
3. Bungău S., Copolovici L. *Chimie analitică. Analiza calitativă*, Editura Universității Oradea, 2005.
4. Bungău S., Copolovici L., Copolovici D., *Chimie analitică. Analiza calitativă*, Ediția a II-a rev., Editura Universității Oradea, 2014.
5. Constantinescu G.C., Roșca I., Jitaru I., Constantinescu C., *Chimie anorganică și analitică*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983.
6. Crișan I.A., *Chimie analitică*, Editura Printek, Cluj-Napoca, 1999.
7. Hill G.C., Holman J.S., *Chemistry in Context*, Fourth Edition, Nelson, 1995.
8. Liteanu C., *Chimie analitică cantitativă*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1969.
9. Morait Gh., Roman L., *Chimie analitică*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983.
10. Pârlea M., Bizere S., Geana M., *Chimie analitică calitativă*, Timișoara, 1995
11. Pietrzyk D.J., Frank C.W., *Chimie analitică*, Editura Tehnică, 1989.
12. Ripan R., Popper E., Liteanu C., *Semimicroanaliza*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1961.
13. Roman L., Crăciuneanu R., Florean E., *Lucrări practice de chimie analitică calitativă*, Litografia I.M.F. Cluj-Napoca, 1988.
14. Roman L., Sandulescu R., *Chimie analitică. Analiza Chimică Calitativă*, vol. I, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1999.
15. Seracu D.I., *Îndreptar de chimie analitică*, Editura Tehnică, București, 1989.
16. Skoog D.A. & all., *Fundamentals of Analytical chemistry*, 8th Edition, 2009.
17. Skoog D.A. & all., *Analytical Chemistry: An Introduction*, Seventh Edition, Student Solutions Manual, 2000.

18. Treadwell F.-P., Chimie Analitique, Traduit de l'allemand sur la cinquième édition, H.Dunod et E. Pinat Éditeurs, Paris, 1912.
19. Treadwell F. -P., Manuel de Chimie Analitique. Tome I. Analyse Qualitative, Quatrième Édition Française, Dunod, Paris, 1925.
20. West D.M., Fundamentals of analytical chemistry, Holt, Rinehart and Winston, U.S.A., 1976.
21. Zimmerman C., Anleitung zur Quantitativen chemischen Analyse, Chemisches Laboratorium des Staates, München, 1901.

ANEXE

Anexa 1. Reactivi organici utilizați la determinarea cationilor

Reactiv organic	Formula chimică	Cationi
α -dimetilglioxima (DMG)	$C_4H_8N_2O_2$	Ni^{2+}, Fe^{2+}
α -nitrozo- β -naftol (reactiv Ilinski)	$C_{10}H_7NO_2$	Co^{2+}
1-10-fenantrolina	$C_{12}H_8N_2$	Fe^{2+}, Fe^{3+}
2-2'-dipiridil	$C_{10}H_8N_2$	Fe^{2+}
8-hidroxicinolina (oxina)	C_9H_7NO	Al^{3+}, Mg^{2+}, Li^+
Acetat de zinc și uranil	$C_4H_8O_6U$	Li^+, Na^+
Acid picrolonic	$C_{10}H_7N_4O_5$	Ca^{2+}
Acid salicilic	$C_7H_6O_3$	Fe^{3+}
Acid tartric	$C_4H_6O_6$	K^+, NH_4^+
Aldehida formica	CH_2O	Ag^+
Alizarina	$C_{14}H_8O_4$	Al^{3+}
Alizarina S	$C_{14}H_8O_7S$	Al^{3+}
Benzidina	$C_{12}H_{12}N_2$	Mn^{4+}
Bismutiol I și II	$C_2H_2N_2S_3$ $C_8H_6N_2S_3$	Bi^{3+}
Chinalizarina	$C_{14}H_8O_6$	Al^{3+}
Clorura de p-nitro-diazobenzen	$C_6H_4N_3ClO_2$	NH_4^+
Cupferona	$C_6H_9N_3O_2$	Cu^{2+}
Difenilcarbazona	$C_{13}H_{14}N_4O$	$Hg^{2+}, Hg_2^{2+}, Mg^{2+}$
Ditizona (difenilcarbazona)	$C_{13}H_{12}N_4S$	$Ag^+, Pb^{2+}, Tl^+, Hg^{2+},$ $Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}$
Magnezon I și II	$C_{12}H_9N_3O_3$ $C_{16}H_{11}N_3O_3$	Mg^{2+}
Metilviolet	$C_{24}H_{28}N_3Cl$	Zn^{2+}
Oxalat de amoniu	$C_2H_8N_2O_4$	Ba^{2+}
Piridina	C_5H_5N	Cu^{2+}, Cd^{2+}
Rodizonat de sodiu	$C_6Na_2O_6$	Ba^{2+}, Sr^{2+}
Tetrafenilborat(III) de sodiu	$C_{24}H_{20}BNa$	Na^+, K^+, NH_4^+
Tiouree	CH_4N_2S	Bi^{3+}

Anexa 2. Reactivi organici utilizați la determinarea anionilor

Reactiv organic	Formula chimică	Anioni
β, β' -dinaftol	$C_{20}H_{14}O_2$	$C_4H_4O_6^{2-}$
Acid oxalic	$C_2H_2O_4$	MnO_4^-
Acid picric (2,4,6-trinitrofenol)	$C_6H_3N_3O_7$	CN^-
Albastru de bromtimol	$C_{27}H_{28}Br_2O_5S$	$B_2O_7^{2-}, BO_2^-, BO_3^{3-}$
Aldehida formica	CH_2O	MnO_4^-
Alizarina S	$C_{14}H_8O_7S$	$B_2O_7^{2-}, BO_2^-, BO_3^{3-}, F^-$
Anilina	C_6H_7N	ClO^-
Benzen	C_6H_6	NO_3^-
Benzidina	$C_{12}H_{12}N_2$	$CrO_4^{2-}, Cr_2O_7^{2-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}$
Benzidina	$C_{12}H_{10}N_2$	MnO_4^-
Cacodil	$C_4H_{12}As_2$	CH_3COO^-
Chinalizarina	$C_{14}H_8O_6$	$B_2O_7^{2-}, BO_2^-, BO_3^{3-}$
Difenilamina	$C_{12}H_{11}N$	NO_3^-
Difenilcarbazona	$C_{13}H_{14}N_4O$	$CrO_4^{2-}, Cr_2O_7^{2-}$
Fenazona (antipirina)	$C_{12}H_{12}N_2O_3$	NO_2^-
Fenazona (antipirina)	$C_{11}H_{12}N_2O$	NO_3^-
Furfurol	$C_5H_4O_2$	$CH_3COO^-, HCOO^-$
Indigoul	$C_{16}H_{10}N_2O_2$	ClO^-, NO_2^-
o-toluidina	C_7H_9N	MnO_4^-
Tiouree	CH_4N_2S	$NO_2^-, SeO_3^{2-}, SeO_4^{2-}$
Uree	CH_4N_2O	NO_2^-

ISBN 978-606-10-2356-1