

14516192

DUMITRU CRUCERU

ADRIANA GHEORGHE
ZENOVIA MOLDOVAN

IULIA VALERIA PĂTROESCU
ANCA IULIA STOICA

**CHIMIE ANALITICĂ
CALITATIVĂ**

PROBLEME SI LUCRĂRI PRACTICE

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI



BIBLIOTECA CENTRALA
UNIVERSITARA
București

Cota 10516142

Inventar C.199901388

LIBRĂRIE UNIVERSITĂȚII
BUCUREȘTI
182688

DUMITRU CRUCERU

ADRIANA GHEORGHE
ZENOVIA MOLDOVAN

IULIA - VALERIA PĂTROESCU
ANCA - IULIA STOICA

182688

CHIMIE ANALITICĂ CALITATIVĂ

PROBLEME SI LUCRĂRI PRACTICE

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI

- 1998 -

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

BUCUREȘTI

NOTA

N 516/42

132/
99

Referenți științifici: **Prof. dr. Constantin PĂTROESCU**
Conf. dr. Elena DIMONIE

© Editura Universității din București
Șos. Panduri 90-92, București - 76235; Tel./Fax: 410.23.84

B.C.U. București



C199901388

ISBN 973 – 575 – 274 – 3

I. CONSIDERAȚII TEORETICE	1
1. <i>Echilibrul chimic</i>	1
2. <i>Soluții</i>	1
2.1. Concentrația soluțiilor.....	2
2.2. Activitatea soluțiilor.....	5
2.3. Electroliți și neelectroliți.....	5
3. <i>Echilibre acido-bazice</i>	6
3.1. Acizi și baze.....	6
3.2. Tăria acizilor și bazelor.....	7
3.3. Variația concentrației speciilor acido-bazice la echilibru în funcție de pH-ul soluției.....	8
3.4. Calcularea pH-ului soluțiilor de acizi și de baze.....	10
3.4.1. Calcularea pH-ului soluțiilor de acizi tari.....	10
3.4.2. Calcularea pH-ului soluțiilor de baze tari.....	10
3.4.3. Relația Henderson.....	11
3.4.4. Calcularea pH-ului soluțiilor de acizi slabi.....	11
3.4.5. Calcularea pH-ului soluțiilor de baze slabe.....	12
3.4.6. Calcularea pH-ului unui amestec de acizi tari.....	13
3.4.7. Calcularea pH-ului unui amestec de acid tare și acid slab.....	13
3.5. Hidroliza sărurilor.....	13
3.5.1. Hidroliza sărurilor neutre.....	14
3.5.1.1. Hidroliza sărurilor provenite din bază tare și acid slab (BT + AS).....	14
3.5.1.2. Hidroliza sărurilor provenite din acid tare și bază slabă (AT + BS).....	15
3.5.1.3. Hidroliza sărurilor provenite din acizi slabi și baze slabe (AS + BS).....	16
3.5.2. Hidroliza sărurilor acide de tip Na_{m-1}HA	16
3.6. Soluții tampon.....	17
3.7. Probleme.....	17
4. <i>Echilibre cu schimb de ioni sau molecule (de complexare)</i>	19
4.1. Generalități.....	19
4.2. Stabilitatea combinațiilor complexe.....	21
4.2.1. Influența pH-ului.....	21
4.2.2. Influența liganzilor străini.....	22
4.2.3. Influența simultană a pH-ului și a liganzilor străini.....	23
4.3. Concentrația speciilor complexe la echilibru.....	23
4.3.1. Gradul de formare al speciilor complexe la echilibru.....	23
4.3.2. Calcularea concentrației speciilor complexe la echilibru.....	25
5. <i>Echilibre de precipitare-dizolvare</i>	25
5.1. Generalități.....	25

5.2. Solubilitatea sărurilor greu solubile.....	26
5.3. Factori care influențează solubilitatea.....	26
5.3.1. Tăria ionică (efectul de sare).....	27
5.3.2. Ionul comun necomplexant.....	27
5.3.3. Ionul comun complexant.....	27
5.3.4. Influența pH-ului.....	29
5.3.5. Influența complexării.....	29
5.4. Calcularea pH-ului de precipitare al sărurilor greu solubile de tip MA (sulfuri, oxalați, cromati, etc.).....	30
5.5. Calcularea pH-ului de precipitare al hidroxizilor greu solubili.....	32
5.6. Alegerea reactivului de precipitare și a condițiilor de lucru.....	33
6. Echilibre redox.....	34
6.1. Constanta de echilibru redox.....	34
6.2. Potențialul redox.....	35
6.3. Relația dintre constanta de echilibru redox și potențialele redox.....	36
6.4. Variația potențialului redox.....	37
6.4.1. Influența raportului [ox]/[red].....	37
6.4.2. Apa-amfolit redox.....	37
6.4.3. Influența pH-ului.....	39
6.4.4. Influența complexării.....	40
6.4.5. Influența precipitării.....	42
7. Reacții și reactivi analitici.....	43
7.1. Clasificarea reactivilor analitici.....	44
7.2. Clasificarea reacțiilor analitice.....	46
II. LUCRĂRI PRACTICE DE ANALIZĂ CALITATIVĂ.....	49
1. Tehnica efectuării reacțiilor analitice de identificare.....	49
2. Etapele analizei chimice.....	50
3. Separarea și identificarea cationilor.....	51
3.1. Clasificarea cationilor pe grupe analitice.....	51
3.2. Grupa I analitică.....	53
3.2.1. Caracterizarea grupei.....	53
3.2.2. Identificarea cationilor din grupa I analitică.....	53
3.2.3. Analiza unei probe ce conține un amestec de cationi din grupa I analitică.....	57
3.2.4. Întrebări și probleme.....	58
3.3. Grupa a-II-a analitică.....	65
3.3.1. Caracterizarea grupei.....	65
3.3.2. Condițiile de precipitare ale cationilor din grupa a-II-a analitică cu reactivul de grupă.....	65
3.3.3. Identificarea cationilor din grupa a-II-a analitică.....	66
3.3.4. Schema de separare a unui amestec de cationi din grupele I-II analitice.....	70

3.3.5. Analiza unui amestec de cationi din grupele I–II analitice.....	71
3.3.6. Întrebări și probleme.....	73
3.4. <i>Grupa a–III–a analitică</i>	83
3.4.1. Caracterizarea grupei.....	83
3.4.2. Condiții de precipitare ale cationilor din grupa a–III–a analitică cu reactivul de grupă.....	84
3.4.3. Dizolvarea sulfurilor și hidroxizilor cationilor din grupa a–III–a analitică.....	85
3.4.3.1. Dizolvarea sulfurilor.....	85
3.4.3.2. Dizolvarea hidroxizilor.....	85
3.4.4. Reacții de identificare ale cationilor din grupa a–III–a analitică.....	86
• Reacții de identificare ale ionului de Co^{2+}	87
• Reacții de identificare ale ionului de Ni^{2+}	89
• Reacții de identificare ale ionilor de Mn^{2+} și MnO_4^-	90
• Reacții de identificare ale ionului de Fe^{2+}	92
• Reacții de identificare ale ionului de Fe^{3+}	94
• Reacții de identificare ale ionilor de Cr^{3+} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	96
• Reacții de identificare ale ionului de Al^{3+}	99
• Reacții de identificare ale ionului de Zn^{2+}	101
3.4.5. Schema de separare a unui amestec de cationi din grupele I–III analitice.....	103
3.4.6. Modul de lucru.....	104
3.4.7. Identificarea cationilor din grupa a–III–a analitică în prezență.....	107
3.4.8. Întrebări și probleme.....	108
3.5. <i>Grupa a–IV–a analitică</i>	120
3.5.1. Caracterizarea grupei.....	120
3.5.2. Comportarea sărurilor cationilor din grupa a–IV–a analitică în soluție apoasă.....	123
3.5.3. Condițiile de precipitare ale cationilor din grupa a–IV–a analitică sub formă de sulfuri.....	124
3.5.4. Reacții de identificare ale cationilor din grupa a–IV–a analitică.....	124
• Reacții de identificare ale ionului de Hg^{2+}	125
• Reacții de identificare ale ionului de Bi^{3+}	126
• Reacții de identificare ale ionului de Cu^{2+}	128
• Reacții de identificare ale ionului de Cd^{2+}	131
• Reacții de identificare ale ionului de Sn^{2+}	132
• Reacții de identificare ale ionului de Sn^{4+}	133
• Reacții de identificare ale ionului de As^{3+}	135
• Reacții de identificare ale ionului de As(V)	136

• Reacții de identificare ale ionilor de As(III) și As(V).....	137
3.5.5. Schema de separare a unui amestec de cationi din grupele I–IV analitice.....	138
3.5.6. Modul de lucru.....	139
3.5.7. Identificarea cationilor din grupa a–IV–a analitică în prezență.....	140
3.5.8. Întrebări și probleme.....	141
3.6. <i>Grupa a–V–a analitică</i>	149
3.6.1. Caracterizarea grupei.....	149
3.6.2. Reacții de identificare ale cationilor din grupa a–V–a analitică.....	149
• Reacții de identificare ale ionului de Ag ⁺	150
• Reacții de identificare ale ionului de Pb ²⁺	152
• Reacții de identificare ale ionului de Hg ₂ ²⁺	154
3.6.3. Schema de separare a unui amestec de cationi din grupele I–V analitice.....	156
3.6.4. Modul de lucru.....	157
3.6.5. Identificarea cationilor din grupa a–V–a analitică în prezență.....	157
3.6.6. Întrebări și probleme.....	158
3.7. <i>Analiză generală de cationi</i>	163
3.7.1. Schema de separare a unui amestec de cationi din grupele I–V analitice.....	163
3.7.2. Modul de lucru.....	164
4. <i>Analiza calitativă a anionilor</i>	165
4.1. Probe preliminare.....	165
4.1.1. Probe (încercări) inițiale efectuate cu substanța de analizat în soluție.....	166
4.1.2. Probe preliminare pe cale uscată.....	168
4.2. Analiza anionilor în cazul prezenței cationilor metalelor grele.....	168
4.3. Întrebări.....	174
5. <i>Analiză generală de cationi și anioni</i>	175
5.1. Analiza anionilor.....	175
5.2. Analiza cationilor.....	175
5.2.1. Analiza cationilor în prezența acizilor organici.....	175
5.2.2. Analiza cationilor în prezența anionului PO ₄ ³⁻	176

BIBLIOGRAFIE

I. CONSIDERAȚII TEORETICE

1. Echilibrul chimic

Echilibrul unei reacții de tipul:



este caracterizat de constanta de echilibru K:

$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad (2)$$

Atunci când componentul A este transformat în componentul C, iar B (în cantitate stoichiometrică cu A) în D în proporție de 99%, constanta de echilibru are valoarea de aproximativ 10^4 .

Reacțiile care au o constantă de echilibru mai mare de 10^4 sunt considerate reacții totale și se folosesc în analiza chimică. Acest lucru este posibil când componentul C sau D este un compus greu solubil, puțin disociat, volatil, etc. În cazul în care constanta de echilibru este mai mică de 10^4 , reacția se poate folosi ca reacție analitică *numai* dacă echilibrul chimic se poate deplasa în sensul dorit, cu exces de reactiv (A sau B) sau prin participarea compușilor C și D la alte reacții competitive, totale. Pentru reacțiile efectuate în soluție și la temperatură constantă, K depinde numai de concentrație, respectiv de activitate.

$$K_T = \frac{a_C \cdot a_D}{a_A \cdot a_B} \quad (3)$$

unde: K_T este constanta termodinamică de echilibru.

În funcție de natura reacțiilor, echilibrele chimice se clasifică în:

- echilibre acido-bazice (cu schimb de protoni)
- echilibre redox (cu schimb de electroni)
- echilibre de complexare (cu schimb de ioni sau molecule)
- precipitare-dizolvare
- echilibre de schimb ionic,
- extracție cu solvenți, etc.

2. Soluții

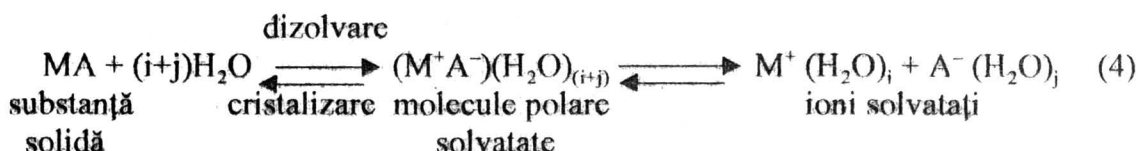
Soluțiile sunt amestecuri omogene de două sau mai multe substanțe care nu

reacționează chimic între ele. Sunt formate din dizolvant sau solvent (substanță în cantitate mai mare) și din dizolvat sau solut.

Dizolvarea sau solubilizarea unei substanțe într-un solvent este un proces fizic de trecere a solutului, la nivel molecular sau ionic, în masa solventului, în urma unor interacții de natură electrostatică între moleculele solventului și moleculele sau ionii solutului. Dizolvarea depinde de: natura solutului și a solventului (inert, polar, caracter amfoter acido-bazic), de temperatură, de mărimea particulelor, etc. La dizolvarea unei substanțe într-un solvent două procese sunt mai importante:

- desfacerea în molecule sau ioni a solutului, respectiv a solventului
- solvatarea moleculelor sau a ionilor solutului.

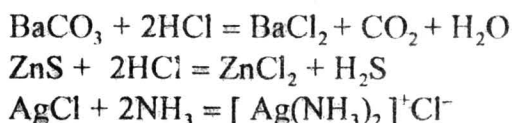
Procesul (a) este, în general, endoterm, iar procesul (b) este exoterm. Dizolvarea poate fi reprezentată prin echilibrul general (4):



Solutul se va găsi în soluție sub formă de *molecule* și/sau de *ioni solvatați (hidratați)*.

Solubilitatea unei substanțe într-un solvent reprezintă cantitatea maximă de substanță care se dizolvă într-un anumit volum de solvent și la o anumită temperatură. Se exprimă în moli/L de soluție și reprezintă concentrația soluției saturate (soluția în contact cu solutul nedizolvat).

Substanțele care au solubilități mici sau foarte mici într-un solvent se pot aduce în soluție, fie prin alegerea altui solvent, fie prin transformarea lor chimică în substanțe ușor solubile în solventul respectiv. De exemplu, BaCO₃, ZnS sau AgCl sunt greu solubile în apă. Ele se pot solubiliza prin transformarea lor chimică în substanțe solubile în apă, conform reacțiilor:



2.1. Concentrația soluțiilor

În chimia analitică cele mai utilizate soluții sunt:

- *soluții procentuale* (p grame solut în 100g de soluție) a căror concentrație se calculează cu relația (5) :

$$p\% = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100 = \frac{m_d}{m_d + m_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100 \quad (5)$$

unde: m_d - masa de substanță dizolvată, în grame

m_s - masa soluției, în grame

$m_{\text{H}_2\text{O}}$ - masa de apă

- soluții molare și normale (numărul de moli sau echivalenți de solut într-un litru de soluție).

Molaritatea (m), respectiv normalitatea (n) soluțiilor se calculează cu relația (6) sau (6a) :

$$m(n) = \frac{G}{M(E)} \quad (6)$$

$$m(n) = \frac{m_d}{M(E) \cdot V} \quad (6a)$$

unde: G- reprezintă masa de substanță dizolvată într-un litru de soluție, în grame
M și E sunt masa moleculară și echivalentul solutului, în grame
 m_d - reprezintă masa de substanță dizolvată, în grame
V- este volumul de soluție, exprimat în litri

Prepararea soluțiilor. Soluțiile se obțin fie prin dizolvarea cantității de substanță corespunzătoare concentrației dorite (cântărită la balanța analitică) în volumul necesar de solvent sau de soluție (în balon cotat) fie prin diluarea exactă a soluțiilor mai concentrate, cu apă distilată.

La diluarea soluțiilor molare (normale) de concentrație c_1 și volum V_1 , cu apă, la volumul V_2 și concentrația c_2 se respectă egalitatea:

$$c_1 V_1 = c_2 V_2 \quad (7)$$

unde: $V_2 = V_1 + V_{H_2O}$

Exemplul 1: Câte grame de NaCl și câți mL de apă sunt necesari pentru a prepara 500mL soluție de NaCl 10% , cu densitatea $\rho=1,06$ g/mL ? (densitatea apei este 1,00).

Din relația (5) rezultă:

$$m_d = \frac{p \cdot m_s}{100} = \frac{p \cdot V_s \cdot \rho}{100} = \frac{10 \cdot 500 \cdot 1,06}{100} = 53,00 \text{ g NaCl, care se dizolvă în } 447\text{mL apă}$$

distilată (știind că densitatea apei este 1,00) .

unde: V_s este volumul soluției.

Exemplul 2: Câte grame de Na_2SO_4 sunt necesare pentru a prepara 500mL soluție 1N, respectiv 1M de Na_2SO_4 ? Se dă: $M_{Na_2SO_4} = 142$

Conform relației (6a) :

$$m_d = n \cdot E \cdot V = 1 \cdot 71 \cdot 0,5 = 35,5\text{g } Na_2SO_4$$

respectiv

$$m_d = m \cdot M \cdot V = 1 \cdot 142 \cdot 0,5 = 71\text{g } Na_2SO_4$$

Prin dizolvarea acestor cantități în baloane cotate de 500mL, cu apă distilată se obțin soluțiile cerute.

Exemplul 3: Câți mL de soluție de HCl 36,5% , cu densitatea $\rho=1,18\text{g/mL}$ sunt necesari pentru a prepara 500mL soluție 10% , cu densitatea $\rho=1,06\text{g/mL}$?

• masa de HCl conținută de soluția 10% conform relației (5) este:

$$500\text{mL soluție de HCl 10\% conțin } m_d = \frac{10 \cdot 500 \cdot 1,06}{100} = 53,00 \text{ g HCl}$$

Ea este conținută în volumul x de HCl 36,5% :

$$\begin{array}{l} 36,5\text{g HCl} \text{-----} 100\text{g soluție 36,5\%} \text{-----} 100/1,18 \text{ mL} \\ 53\text{g HCl} \text{-----} \text{-----} \text{-----} x \text{ mL} \end{array}$$

$$x = \frac{53 \cdot 100}{36,5 \cdot 1,18} = 123,05 \text{ mL soluție HCl 36,5\%}$$

◆Deci, se amestecă $500 - 123,05 = 376,95$ mL apă

Exemplul 4: Câți mL soluție de HCl 36,5% cu densitatea $\rho=1,18\text{g/mL}$ sunt necesari pentru a prepara 500mL soluție de HCl 10^{-1}M ?

Se dă: $M_{\text{HCl}}=36,5$

500mL soluție de HCl 10^{-1}M conține conform relației (6a) :

$$m_d = m \cdot M \cdot V = 10^{-1} \cdot 36,5 \cdot 0,5 = 1,825 \text{ g HCl}$$

Cantitatea conținută în volumul x de soluție de HCl 36,5% este:

$$\begin{array}{l} 36,5\text{g HCl} \text{-----} 100/1,18 \text{ mL HCl 36,5\%} \\ 1,825\text{g HCl} \text{-----} x \end{array}$$

$$x = \frac{1,825 \cdot 100}{36,5 \cdot 1,18} = 4,24 \text{ mL HCl 36,5\%}$$

◆Deci, pentru a obține 500mL soluție de HCl 10^{-1}M pornind de la o soluție de HCl 36,5% ($\rho=1,18\text{g/mL}$) este necesar să se dizolve 4,24 mL soluție HCl concentrat în 495,76 mL apă distilată.

Exemplul 5: Câți mL de soluție de HCl 2,5M sunt necesari pentru a prepara 250mL soluție $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$?

Se aplică relația (7) :

$$2,5 \cdot V_1 = 5 \cdot 10^{-1} \cdot 250 \rightarrow V_1 = 50\text{mL HCl 2,5M}$$

$$\text{Deoarece } V_2 = V_1 + V_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow V_{\text{H}_2\text{O}} = 250 - 50 = 200\text{mL}$$

◆Deci, prin amestecarea a 50mL soluție de HCl 2,5M cu 200mL de apă sau prin

diluarea a 50mL HCl 2,5M, în balon cotat de 250mL, cu apă se obține soluția cerută.

2.2. Activitatea soluțiilor

În soluțiile ce au o concentrație $c > 10^{-1}$ M și în special de electroliți tari există interacțiuni puternice, de natură electrostatică între ionii existenți în soluție. Aceste interacții modifică mult atât proprietățile fizice ale soluției, cât și comportarea chimică a solutului (reacționează ca și când concentrația lui este mai mică decât cea dizolvată). Concentrația micșorată cu care solutul participă la reacții chimice se numește **concentrația activă** sau **activitate** și se calculează astfel:

$$a = f \cdot c \quad (8)$$

unde: a- reprezintă concentrația activă sau activitatea soluției

f- este factorul de activitate (un număr subunitar și adimensional) ce se calculează cu ajutorul relațiilor date de Debye și Hückel:

$$-\lg f = 0,505 Z_i^2 \sqrt{\mu} \quad \text{pentru } \mu < 0,005 \quad (9)$$

$$-\lg f = \frac{0,505 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad \text{pentru } 0,005 < \mu < 0,02 \quad (10)$$

unde: μ - reprezintă tăria ionică a soluției, $\mu = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2$ (11)

Z_i - reprezintă sarcina ionilor

c_i - este concentrația ionului i

2.3. Electroliți și neelectroliți

Substanțele care conduc curentul electric în soluție sau în topitură se numesc electroliți. Aceștia se găsesc în soluție mai mult sau mai puțin sub formă de ioni hidratați (solvatați). Procesul de desfacere a solutului în ioni poartă numele de **disociere electrolitică** și se poate prezenta prin echilibrul (4).

Disocierea electrolitică se caracterizează cu ajutorul gradului de disociere α :

$$\alpha = \frac{c'}{c} \quad (12)$$

și al constantei de disociere K_d :

$$K_d = \frac{[M^+] \cdot [A^-]}{[MA]} \quad (13)$$

unde: c'- concentrația substanței disociate

c - concentrația totală a substanței

În funcție de gradul de disociere și de constanta de disociere, electroliții se clasifică în:

- electroliți tari ($\alpha > 0,3$ sau $K_d > 1$). Din această categorie fac parte acizii tari, bazele tari și majoritatea sărurilor.
- electroliți medii ($0,05 < \alpha < 0,3$ sau $10^{-2} < K_d < 1$)
- electroliți slabi ($\alpha < 0,05$ sau $K_d < 10^{-3}$). Acizii și bazele slabe, ionii complecși sunt electroliți slabi.

Neelectroliții nu conduc curentul electric în soluție, ei găsindu-se sub formă moleculară. Concentrația lor în soluție este egală cu activitatea soluției, deoarece $f = 1$.

3. Echilibre acido-bazice

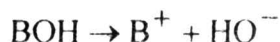
3.1. Acizi și baze

Există mai multe teorii care definesc acizii și bazele. În chimia analitică, însă, prezintă importanță numai două teorii și anume: *teoria disociației electrolitice* a lui S. Arrhenius (se aplică soluțiilor apoase, dar nu explică bazicitatea NH_3 , a aminelor și a anionilor A^{m-}) și *teoria protolitică* a lui Brønsted și Lowry (explică atât bazicitatea NH_3 , R-NH_2 , A^{m-} , etc., cât și corelația între acid și bază).

Prima teorie consideră acizi, substanțele care în soluție apoasă disociază în ioni de hidrogen:



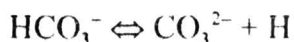
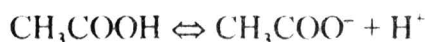
iar bazele acele substanțe care disociază în ioni de hidroxil:



A doua teorie consideră acizi, substanțele care cedează protoni, iar bazele substanțe care acceptă protoni:

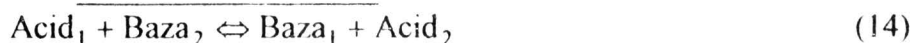
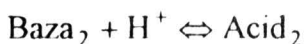


Astfel, în echilibrele:



CH_3COOH , HCl , HCO_3^- , NH_4^+ sunt acizi, iar CH_3COO^- , Cl^- , CO_3^{2-} , NH_3 sunt bazele lor conjugate.

Ionul de hidrogen nu poate exista liber, el participă la un alt cuplu, reacționând fie cu o bază, fie cu solventul:



Apa este un solvent polar și cu caracter amfoter acido-bazic:



Echilibrul este caracterizat de constanta de echilibru:

$$K = \frac{[\text{HO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w = [\text{HO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{HO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \quad (\text{la } 25^\circ\text{C}) \quad (16)$$

unde: K_w reprezintă produsul ionic al apei.

În apă pură $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-7}$. Deoarece concentrațiile ionilor de hidroniu și de hidroxil sunt foarte mici în apă s-au introdus noțiunile de:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{și} \quad \text{pOH} = -\lg[\text{HO}^-]$$

și relația (16) devine:

$$\text{pH} + \text{pOH} = -\lg K_w = 14 \quad (17)$$

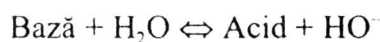
3.2. Tăria acizilor și bazelor

Tăria acizilor și bazelor depinde de *natura lor* și de *natura solventului* (inert, acid, bazic). Se exprimă prin gradul de disociere (α) sau prin constanta de disociere (de aciditate, K_a sau de bazicitate, K_b). Acizii și bazele se clasifică în: tari, medii și slabi.

Acizii și bazele slabe disociază puțin în soluții apoase și tăria lor este dată de K_a , respectiv K_b :



$$K_a = \frac{[\text{Baza}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Acid}]} \quad (18)$$



$$K_b = \frac{[\text{Acid}] \cdot [\text{HO}^-]}{[\text{Baza}]} \quad (19)$$

Cu cât K_a și K_b sunt mai mari, cu atât acidul, respectiv baza sunt mai tari. Se observă că produsul $K_a \cdot K_b$ pentru același cuplu acido-bazic este constant:

$$K_a \cdot K_b = 10^{-14}$$

$$pK_a + pK_b = 14$$
(20)

Din relația (20) rezultă că, dacă baza este tare, acidul conjugat este slab și invers. În tabelul 1 sunt date câteva exemple de acizi și baze conjugate.

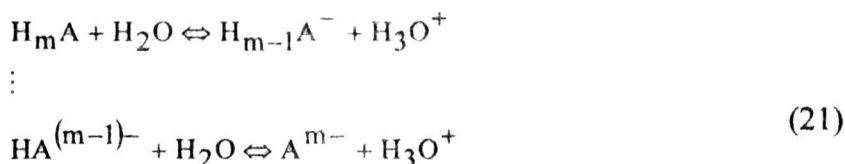
Tabel 1

Cupluri acido-bazice mai importante

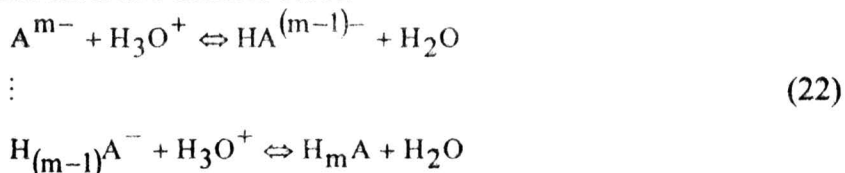
Acid	Bază conjugată	K_a	K_b
H_3O^+	H_2O	1	10^{-14}
H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	10^{-2}	10^{-12}
H_2CO_3	HCO_3^-	10^{-6}	10^{-8}
NH_4^+	NH_3	10^{-9}	10^{-5}
HCO_3^-	CO_3^{2-}	10^{-10}	10^{-4}
HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	10^{-12}	10^{-2}
H_2O	HO^-	10^{-14}	1

3.3. Variația concentrației speciilor acido-bazice la echilibru în funcție de pH-ul soluției

Speciile acido-bazice de echilibru se obțin fie prin disocierea acizilor slabi în soluție apoasă:



fie prin protonarea anionilor sărurilor acizilor slabi:



Pentru calcularea concentrațiilor lor trebuie să cunoaștem: concentrația inițială a acidului sau a sării c , constantele de aciditate ale speciilor acido-bazice ($K_{a_1}, K_{a_2}, \dots, K_{a_m}$) pH-ul soluției și gradele de formare.

Gradul de formare al speciei i este dat de raportul dintre concentrația speciei i și concentrația inițială a acidului sau a sării (c):

$$\alpha_i = \frac{[H_i A^{(m-i)-}]}{c}$$
(23)

Concentrația c este egală cu suma speciilor acido-bazice din soluție:

$$c = [H_m A] + [H_{m-1} A^-] + \dots + [HA^{(m-1)-}] + [A^{m-}] \quad (24)$$

Numărul speciilor acido-bazice formate în soluție, în cazul acizilor $H_m A$ sau a anionilor A^{m-} deci și al gradelor de formare este $(m+1)$.

Suma gradelor de formare este egală cu unu:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_c + \dots + \alpha_m = 1 \quad (24a)$$

Pentru cazul particular $m=1$ (HA , NaA) se obțin următoarele specii acido-bazice HA și A^- , cu gradele de formare:

$$\alpha_0 = \frac{[A^-]}{c} = \frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]} \quad (23a)$$

$$\alpha_1 = \frac{[HA]}{c} = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} \quad (23b)$$

Dacă se substituie concentrațiile speciilor acido-bazice din relațiile (23a) și (23b) cu valorile lor din constanta de aciditate K_a rezultă:

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}} = \frac{1}{1 + 10^{pK_a - pH}} \quad (23a')$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]}} = \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_a}} \quad (23b')$$

Iar pentru $m=2$ (H_2A sau Na_2A) rezultă speciile acido-bazice H_2A , HA^- și A^{2-} și prin calcule asemănătoare se obțin gradele de formare:

$$\alpha_0 = \frac{[A^{2-}]}{c} = \frac{[A^{2-}]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]} = \frac{1}{1 + 10^{pK_{a1} K_{a2} - 2pH} + 10^{pK_{a2} - pH}} \quad (23c)$$

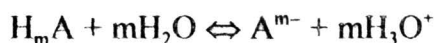
$$\alpha_1 = \frac{[HA^-]}{c} = \frac{[HA^-]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]} = \frac{1}{1 + 10^{pK_{a1} - pH} + 10^{pH - pK_{a2}}} \quad (23d)$$

$$\alpha_2 = \frac{[H_2A]}{c} = \frac{[H_2A]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]} = \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_{a1}} + 10^{2pH - pK_{a1} K_{a2}}} \quad (23e)$$

Cunoscând gradele de formare, concentrațiile speciilor acido-bazice se pot calcula cu relația (23) :

$$[H_i A^{(m-i)-}] = \alpha_i \cdot c \quad (25)$$

O metodă rapidă, însă mai puțin exactă, pentru calcularea concentrației speciei A^{m-} la echilibru are la bază disocierea acidului $H_m A$:



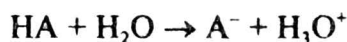
Din constanta de aciditate totală se obține:

$$[A^{m-}] = \frac{\prod_{i=1}^m K_{a_i} \cdot c}{[H_3 O^+]^m} \quad (25a)$$

3.4. Calcularea pH-ului soluțiilor de acizi și de baze

3.4.1. Calcularea pH-ului soluțiilor de acizi tari

Se consideră acidul tare HA de concentrație c (mol/L), care este total disociat:



Cum $[H_3 O^+] = c$, rezultă că:

$$pH = -\lg c \quad (26)$$

Când $c < 10^{-6}$ M pentru calcularea $[H_3 O^+]$ (respectiv a pH-ului) se ține seama și de $[H_3 O^+]$ din apă:

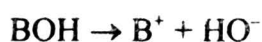
$$pH = -\lg(c + 10^{-7}) \quad (26a)$$

iar dacă $c > 10^{-1}$ M se va calcula $p_a H$:

$$p_a H = -\lg a_{H_3 O^+} \quad (27)$$

3.4.2. Calcularea pH-ului soluțiilor de baze tari

Se consideră baza tare BOH de concentrație c (mol/L), care este total disociată:



și deci:

$$\begin{aligned} [HO^-] &= c \\ pOH &= -\lg c \quad \text{și} \quad pH = 14 + \lg c \end{aligned} \quad (28)$$

Când $c < 10^{-6}$ M, pentru calcularea $[\text{HO}^-]$ (respectiv a pOH-ului) se ține seama de $[\text{HO}^-]$ din apă:

$$\text{pOH} = -\lg(c + 10^{-7}) \quad \text{și} \quad \text{pH} = 14 + \lg(c + 10^{-7}) \quad (28a)$$

iar dacă $c > 10^{-1}$ M se va calcula p_aOH :

$$\text{p}_a\text{OH} = -\lg a_{\text{HO}^-}$$

3.4.3. Relația Henderson

Relația lui Henderson se deduce din echilibrul general:



și are următoarea expresie:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_{a_1} + \frac{1}{2}\text{pK}_{a_2} + \frac{1}{2}\lg \frac{[\text{Baza}_2]}{[\text{Acid}_1]} \quad (30)$$

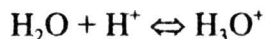
unde: K_{a_1} , K_{a_2} sunt constantele de aciditate ale acizilor din cuplul 1, respectiv 2.

Relația se aplică pentru calcularea pH-ului soluțiilor de acizi și baze slabe și soluțiilor de săruri care hidrolizează ($K_h < 10^{-4}$). În aceste cazuri unul din cuplurile acido-bazice este apa, care poate funcționa ca acid:



$$K_a = \frac{[\text{HO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 10^{-14} \quad (31)$$

sau ca bază:

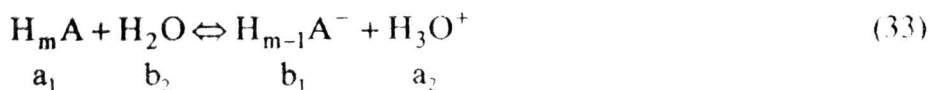


$$K_a = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1 \quad (32)$$

știind că $[\text{H}_2\text{O}] = 1$

3.4.4. Calcularea pH-ului soluțiilor de acizi slabi

Se consideră echilibrul general:



Disocierea acidului în treptele următoare este mică, pH-ul calculându-se ținând seama doar de prima treaptă de disociere (de prima constantă de aciditate):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot c} \quad (34)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{a_1} - \frac{1}{2} \lg c \quad (34a)$$

La același rezultat se ajunge dacă echilibrului (33) i se aplică relația lui Henderson (30), știind că $\text{p}K_{a_2} = 0$ ($K_{a_{\text{H}_3\text{O}^+}} = 1$), $[\text{bază}_2]=1$ și c = concentrația acidului slab.

3.4.5. Calcularea pH-ului soluțiilor de baze slabe

Din constanta de bazicitate a bazei slabe, BOH, care disociază conform echilibrului:



se obține:

$$[\text{HO}^-] = \sqrt{K_b \cdot c} \quad (35a)$$

respectiv pOH și pH-ul soluției:

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \lg c \quad (35b)$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \lg c$$

Amoniacul este o bază slabă solubilă și pentru calcularea pH-ului se aplică și relația lui Henderson (30) echilibrului (36):



$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{a_{\text{NH}_4^+}} + \frac{1}{2} \lg c \quad (36a)$$

unde: c = concentrația amoniacului și $K_{a_{\text{H}_2\text{O}}} = 10^{-14}$.

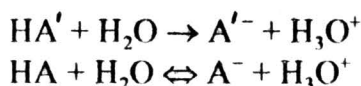
3.4.6. Calcularea pH-ului unui amestec de acizi tari

Considerăm că avem un amestec de doi acizi tari, AT_1 și AT_2 , ce au concentrația inițială egală cu c_1 și respectiv c_2 . pH-ul soluției ce conține amestecul de acizi tari se calculează cu ajutorul relației (37) :

$$pH = -\lg(c_1 + c_2) \quad (37)$$

3.4.7. Calcularea pH-ului unui amestec de acid tare și acid slab

Considerăm că avem un amestec de acid tare (HA') de concentrație c_1 și un acid slab (HA) de concentrație c . Acidul tare disociază total în soluție, iar acidul slab parțial:



echilibrul de disociere a acidului slab HA este caracterizat de constanta de aciditate:

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} = \frac{x(x + c_1)}{c}$$

pH-ul amestecului va fi:

$$pH = -\lg(c_1 + x) \quad (38)$$

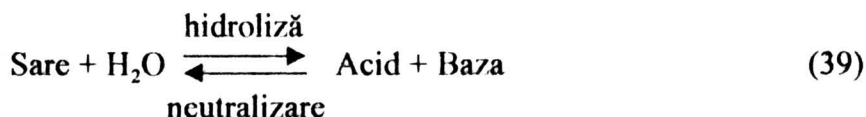
unde: x reprezintă concentrația ionilor de hidrogen rezultată din disocierea acidului slab.

Dacă acidului este foarte slab constanta de aciditate a acestuia este foarte mică, pH-ul amestecului se poate calcula cu ajutorul relației:

$$pH \approx -\lg c_1$$

3.5. Hidroliza sărurilor

Hidroliza sărurilor reprezintă reacția dintre ionii sării și moleculele apei, cu obținerea unor soluții cu caracter slab acid sau bazic:



Deoarece sarca este un electrolit tare echilibrul de hidroliză este:



În funcție de natura produșilor de reacție (acizi și baze slabe, baze greu solubile, etc.) echilibrul este deplasat mai mult sau mai puțin spre dreapta.

Sărurile se pot clasifica în:

a) săruri care hidrolizează provenite din:

- acid tare și bază slabă (NH_4Cl , BiCl_3 , etc.)
- acid slab și bază tare (CH_3COONa , KCN , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , etc.)
- acid slab și bază slabă ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CN , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, etc.)

b) săruri care nu hidrolizează provenite din:

- acid tare și bază tare (NaCl , KNO_3 , K_2SO_4 , etc.)

Hidroliza sărurilor este caracterizată prin constanta de hidroliză (K_h), grad de hidroliză (h) și pH-ul soluțiilor obținute.

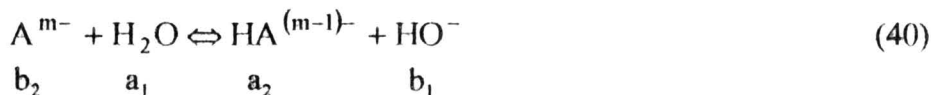
3.5.1. Hidroliza sărurilor neutre

3.5.1.1. Hidroliza sărurilor provenite din bază tare și acid slab (BT+AS)

Se consideră sarea de tip M_mA care în soluție este disociaată:



ionul M^+ (Na^+ , K^+) este neutru din punct de vedere acido-bazic, iar anionul A^{m-} (CH_3COO^- , CN^- , CO_3^{2-}) are caracter bazic și reacționează cu ionii apei:



Constanta de hidroliză în prima treaptă, K_{h_1} , este:

$$K_{h_1} = \frac{[HA^{(m-1)-}] \cdot [HO^-]}{[A^{m-}]} = \frac{K_w}{K_{a_m}} \quad (41)$$

Hidroliza în treptele următoare este mult mai redusă.

pH-ul soluției se calculează cu relația (42), obținută din expresia (41) sau aplicând relația lui Henderson, echilibrului (40):

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{a_m} + \frac{1}{2} \lg c \quad (42)$$

Gradul de hidroliză definit ca raportul dintre concentrația substanței hidrolizate și concentrația inițială:

$$h = \frac{[HA^{(m-1)-}]}{c} = \frac{[HO^-]}{c} \quad (43)$$

se obține prin combinarea relațiilor (41) și (43):

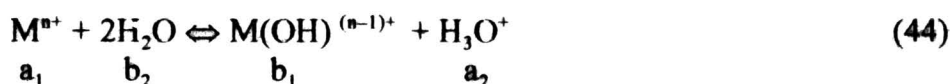
$$h_1 = \sqrt{\frac{K_{h_1}}{c}} \quad (43a)$$

3.5.1.2. Hidroliza sărurilor provenite de la acid tare și bază slabă (AT + BS)

Se consideră sarea de tip MX_n disociată în apă:



Anionul X^- este neutru din punct de vedere acido-bazic. Cu apa reacționează ionul M^{n+} (NH_4^+ , Bi^{3+} , Ti^{4+} , etc.):



Constanta de hidroliză este dată de relația (45):

$$K_{h_1} = \frac{[M(OH)^{(n-1)+}] \cdot [H_3O^+]}{[M^{n+}]} = \frac{K_w}{K_{b_n}} \quad (45)$$

Dacă M^{n+} este ionul NH_4^+ hidroliza decurge conform echilibrului:



Constanta de hidroliză, pH-ul și gradul de hidroliză se calculează cu relațiile (45a, 46, 47):

$$K_h = \frac{K_w}{K_{b_{NH_3}}} \quad (45a)$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_{a_{NH_4^+}} - \frac{1}{2} \lg c \quad (46)$$

$$h = \sqrt{\frac{K_h}{c}} \quad (47)$$

3.5.1.3. Hidroliza sărurilor provenite din acizi slabi și baze slabe (AS+BS)

Conform echilibrului (39a) ambii ioni au caracter acido-bazic. Constanta de hidroliză, ținând seama de echilibrul (39a), este dată de relația:

$$K_h = \frac{[\text{MOH}] \cdot [\text{HA}]}{[\text{M}^+] \cdot [\text{A}^-]} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} \quad (48)$$

Dacă M^+ este ionul de NH_4^+ echilibrul (39a) devine:



pH-ul și gradul de hidroliză se calculează cu relațiile (50) și (51):

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{a_{\text{NH}_4^+}} + \frac{1}{2} \text{p}K_{a_{\text{HA}}} \quad (50)$$

$$h = \frac{\sqrt{K_h}}{1 + \sqrt{K_h}} \quad (51)$$

În cazul sărurilor provenite din acizi dibazici, de exemplu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ și $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, constanta și gradul de hidroliză devin:

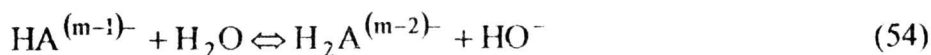
$$K_{h_1} = \frac{K_w}{K_b \cdot K_{a_2}} \quad (52)$$

$$h_1 = \frac{\sqrt{K_{h_1}}}{1 + \sqrt{K_{h_1}}} \quad (53)$$

unde: K_{h_1} și K_{a_2} reprezintă constanta de hidroliză în prima treaptă, respectiv constanta a doua de disociere a acidului H_2CO_3 sau a H_2S .

3.5.2. Hidroliza sărurilor acide de tip Na_{m-1}HA

Aceste săruri hidrolizează conform echilibrului:



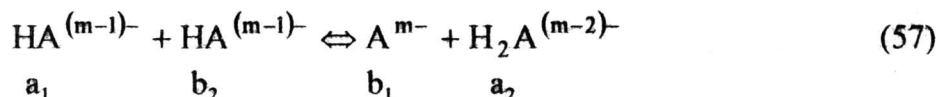
și au constanta de hidroliză și gradul de hidroliză egale cu:

$$K_{h_1} = \frac{[H_2A^{(m-2)-}] \cdot [HO^-]}{[HA^{(m-1)-}]} = \frac{K_w}{K_{a_{m-1}}} \quad (55)$$

$$h_1 = \sqrt{\frac{K_{h_1}}{c}} \quad (56)$$

Aplicarea relației Henderson echilibrului (54) pentru calcularea pH-ului duce la obținerea unor valori mai mari decât în realitate.

Pentru calcularea corectă a pH-ului trebuie să se țină seama de caracterul amfoter acido-bazic al anionului acid $HA^{(m-1)-}$:



Prin aplicarea relației lui Henderson rezultă:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{a_m} + \frac{1}{2} pK_{a_{m-1}} \quad (58)$$

deoarece $[Acid_1] = [Bază_2]$

3.6. Soluții tampon

Soluțiile tampon sunt soluțiile formate din acizi slabi sau baze slabe și din bazele, respectiv acizii conjugați (de exemplu, $CH_3COOH-CH_3COONa$, NH_3-NH_4Cl , $Na_2HPO_4-NaH_2PO_4$) și au proprietatea de a-și modifica puțin pH-ul la adăugarea unor cantități mici de acizi sau baze tari.

pH-ul soluțiilor tampon, indiferent dacă sunt acide sau bazice se calculează cu relația (59):

$$pH = pK_a + \lg \frac{[Baza]}{[Acid]} \quad (59)$$

pH-ul depinde de natura componentelor, de raportul $[Bază]/[Acid]$, și de concentrația bazei și a acidului. Soluția are putere mare de tamponare când raportul $[Bază]/[Acid]=1$, iar concentrația bazei și a acidului variază între $10^{-1} - 1M$. În aceste condiții pH-ul variază între $pH = pK_a \pm 1$. Când $[Bază]=[Acid] \rightarrow 0$, pH-ul soluției tinde către pH-ul apei.

3.7. Probleme

1. O soluție de HCl (CH_3COOH) are $pH=2,5$. Care este concentrația HCl (CH_3COOH) ?

Se dă: $K_{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 10^{-5}$

Răspuns: $3,16 \cdot 10^{-3} \text{M HCl}$; $1 \text{M CH}_3\text{COOH}$

2. 10mL soluție de HCl (CH_3COOH) 10^{-1}M sunt amestecați cu 90mL H_2O . Care sunt pH-urile soluțiilor inițiale și finale?

Se dă: $K_{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 10^{-5}$

Răspuns: soluția inițială: pH=1, pH=3
Soluția finală: pH=2, pH=3,5

3. Se amestecă 10mL soluție de HCl cu pH=2, cu 90mL soluție de HNO_3 cu pH=1. Care este pH-ul soluției obținute?

Răspuns: pH=1,04

4. Se amestecă 90mL soluție de NaOH cu pH=11, cu 10mL soluție de HCl cu pH=3. Care este pH-ul soluției obținute?

Răspuns: pH=10,63

5. Ce pH are o soluție de NH_3 1,7% ($d \cong 1$) ?

Se dă: $M_{\text{NH}_3} = 17$, $K_{b_{\text{NH}_3}} = 10^{-5}$

Răspuns: $c_{\text{NH}_3} = 1 \text{M}$, pH=11,5

6. Câte grame de NaOH sau de Na_2CO_3 sunt necesare pentru a prepara 500mL soluție cu pH=12?

Se dă: $M_{\text{NaOH}} = 40$, $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 106$, $K_{a_1} = 10^{-6}$, $K_{a_2} = 10^{-10}$

Răspuns: $c_{\text{NaOH}} = 10^{-2} \text{mol/L} \rightarrow 0,200 \text{gNaOH} / 500 \text{mL}$
 $c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1 \text{mol/L} \rightarrow 53 \text{gNa}_2\text{CO}_3 / 500 \text{mL}$

7. O soluție 10^{-1}M a unei sări de tip NaA are pH=9. Ce constantă de aciditate are acidul slab HA?

Răspuns: $K_a = 10^{-5}$ sau $\text{p}K_a = 5$

8. Care este concentrația ionului CrO_4^{2-} într-o soluție 10^{-1}M de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, la pH=1 și 5?

Se dă: $K_{h_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}} = 10^{-15}$

Răspuns: 10^{-7} ionig $\text{CrO}_4^{2-}/\text{L}$; 10^{-4} ionig $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{L}$

9. Ce pH au următoarele soluții:

- H_3PO_4 10^{-1}M
- NaH_2PO_4 10^{-1}M
- Na_2HPO_4 10^{-1}M

Se dă: $K_{a_1} = 10^{-2}$, $K_{a_2} = 10^{-7}$, $K_{a_3} = 10^{-12}$

Răspuns: a. 1,5; b. 4,5; c. 9,5

10. Care este pH-ul soluției obținute prin dizolvarea a 10,6g Na_2CO_3 și a 0,84g NaHCO_3 în 100mL soluție?

Se dă: $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 106$, $M_{\text{NaHCO}_3} = 84$, $K_{a_1} = 10^{-6}$, $K_{a_2} = 10^{-10}$

Răspuns: $c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1\text{M}$, $c_{\text{NaHCO}_3} = 10^{-1}\text{M}$, $\text{pH}=11$

11. Cum se modifică pH-ul soluțiilor:

- CH_3COOH 1M
- CH_3COONa 1M
- amestec echimolar $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ 1M
- NH_3 1M
- NH_4Cl 1M
- amestec echimolar $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$ 1M

la adăugarea a 0,1moli HCl sau a 0,1 moli NaOH ?

Se dă: $K_{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 10^{-5}$, $K_{b_{\text{NH}_3}} = 10^{-5}$, $V_{\text{soluțiilor}} = 1\text{L}$.

Răspuns: a. 2,5; $\cong 1$; 4,05

b. 10; 5,95; $\cong 13$

c. 5; 4,95; 5,05

d. 11,5; 9,95; $\cong 13$

e. 4,5; $\cong 1$; 8,05

f. 9; 8,95; 9,05

4. Echilibre cu schimb de ioni sau molecule (de complexare)

4.1. Generalități

Din punct de vedere analitic combinațiile complexe sunt considerate substanțe acceptoare și/sau donoare de ioni sau molecule:



unde: *acceptorul* reprezintă un complex de ordin inferior (inclusiv ionul metalic)

donorul reprezintă un complex de ordin superior

π este anionul sau molecula neutră care se transferă între donator și acceptor (ligandul)

Conform echilibrului (60) reacția de formare a unei combinații complexe se poate reprezenta astfel:



unde: M^{n+} este ionul metalic generator de combinații complexe

$:L$ este ligandul, care poate fi un anion (X^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $C_2O_4^{2-}$, CN^- , etc.) o moleculă neutră (NH_3 , α, α' -dipiridil, *o*-fenantrolina, etc.) sau un reactiv organic cu grupări reactive mixte (oxina, acid rubeanic, dimetilglioxima, etc.). El posedă dublete de electroni liberi cu care formează legături covalent-coordinative cu ionul metalic.

i reprezintă numărul de liganzi coordinați la ionul metalic. El poate fi $0, 1, 2, \dots, N$ în funcție de concentrația ligandului și de raza ionică a metalului și a ligandului.

N este egal cu numărul maxim de coordinație al ionului metalic numai când ligandul este monodentat.

Sarcina electrică a fiecărui complex se calculează conform echilibrului (61). Pentru simplificarea scrierii echilibrelor chimice de formare a combinațiilor complexe se renunță la sarcinile componentelor formatori de complecși. În aceste condiții echilibrul (61) devine:



Complecșii sunt caracterizați prin constantele totale de stabilitate:

$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M] \cdot [L]^i} \quad (63)$$

unde: $i = 0, 1, 2, \dots, N$ (complecși de ordinul $0, 1, 2, \dots, N$) (pentru $i = 0 \rightarrow \beta_0 = 1$).

Combinațiile complexe se formează în trepte (succesiv) conform echilibrului (64):



caracterizat de constantele de stabilitate succesive:

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]}$$

$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML] \cdot [L]}$$

$$K_i = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}] \cdot [L]}$$

unde: $i = 1, 2, \dots, N$

Între constantele de stabilitate totale β_i ale complexului de tipul ML_i și constantele succesive de formare există relația:

$$\beta_i = \prod_1^i K_i \quad (66)$$

Stabilitatea combinațiilor complexe se exprimă și prin constantele de instabilitate, β'_N :

$$\beta'_N = \frac{1}{\beta_N} \quad (63a)$$

4.2. Stabilitatea combinațiilor complexe

Stabilitatea combinațiilor complexe este determinată pe de o parte de natura ionului metalic (stare de oxidare, structura electronică, raza ionică, etc.) și de natura ligandului (bazicitate, rază, structura reactivului, etc.), iar pe de altă parte de mediul de reacție (tăria ionică, pH, constanta dielectrică, prezența altor substanțe care pot reacționa cu ionul metalic sau cu ligandul).

Constantele de stabilitate care depind numai de natura ionului metalic și a ligandului, determinate în condiții termodinamice speciale se numesc *constante de stabilitate* (succesive sau totale) *termodinamice*, iar cele determinate în condițiile reale de lucru (dependente și de mediul de reacție) se numesc *constante de stabilitate reale, aparente, condiționale*.

4.2.1. Influența pH-ului

Se consideră combinația complexă ML_N care în soluție apoasă disociază conform echilibrului:



caracterizată de constanta de stabilitate:

$$\beta_N = \frac{[ML_N]}{[M] \cdot [L]^N} \quad (68)$$

În prezența ionilor de hidroniu, ligandul L (dacă este o moleculă neutră sau un anion cu caracter acido-bazic) se protonează conform echilibrului general:



unde $i = 0, 1, 2, \dots, m$

Acizii rezultați sunt caracterizați de constantele de aciditate: $K_{a_m}, K_{a_{m-1}}, \dots, K_{a_1}$.

Dacă se notează cu $[L']$ concentrația speciilor protonate și a speciei neprotonate:

$$[L'] = [L^{m-}] + [HL^{(m-1)-}] + [H_2L^{(m-2)-}] + \dots + [H_mL] \quad (70)$$

și dacă se substituie concentrațiile formelor acide cu valorile lor din constantele de aciditate se obține relația:

$$\alpha_{(H)} = \frac{[L']}{[L^{m-}]} = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_m}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_m} \cdot K_{a_{m-1}}} + \dots + \frac{[H_3O^+]^m}{\prod_{i=1}^m K_{a_i}} \quad (71)$$

unde: $\alpha_{(H)}$ reprezintă coeficientul de reacție competitivă (Schwarzenbach), are o valoare supraunitară și tinde către 1 odată cu creșterea pH-ului.

Constanta condițională de stabilitate a complexului ML_N , în mediu acid, devine:

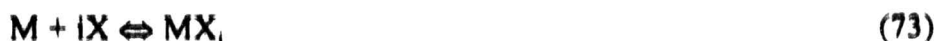
$$\beta_{N(H)} = \frac{[ML_N]}{[M] \cdot [L']^N} = \frac{\beta_N}{\alpha_{(H)}^N} \quad (72)$$

Dacă în soluție sunt prezenți și alți ioni metalici, M' , ligandul L poate reacționa cu aceștia formând complecși de tipul $M'L_i$ care influențează, de asemenea, echilibrul (67).

4.2.2. Influența liganzilor străini

Se consideră combinația complexă ML_N ce disociază conform echilibrului (67) și este caracterizată de constanta de stabilitate (68).

În prezența unor liganzi străini notați cu X (anioni sau molecule neutre) ionul metalic este complexat mai mult sau mai puțin de aceștia:



complecșii formați sunt caracterizați de constantele de stabilitate:

$$\beta_i = \frac{[MX_i]}{[M] \cdot [X]^i} \quad (74)$$

Dacă se notează cu $[M']$ concentrația totală a ionului metalic necomplexat și complexat cu liganzii X în soluție:

$$[M'] = [M] + [MX] + [MX_2] + \dots + [MX_N] \quad (75)$$

și dacă se substituie concentrațiile complexșilor în relația (75) cu valorile lor din relațiile (74) se obține coeficientul de reacție competitivă:

$$\alpha_{(X)} = \frac{[M']}{[M]} = 1 + \beta_1[X] + \beta_2[X]^2 + \dots + \beta_N[X]^N \quad (76)$$

unde: $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N$ sunt constantele de stabilitate totale ale complexșilor ionului metalic cu liganzii X.

Coeficientul de reacție competitivă $\alpha_{(X)} \geq 1$.

Constanta condițională de stabilitate a complexului ML_N , în prezența ligandului străin X devine:

$$\beta_{N(X)} = \frac{[ML_N]}{[M'] \cdot [L]^N} = \frac{\beta_N}{\alpha_{(X)}} \quad (77)$$

4.2.3. Influența simultană a pH-ului și a liganzilor străini

Echilibrul (67) poate fi influențat de prezența simultană a ionilor de hidroniu și a liganzilor străini, caz în care constanta condițională de stabilitate se calculează cu ajutorul relației (78):

$$\beta_{N(H,X)} = \frac{\beta_N}{\alpha_{(X)} \cdot \alpha_{(H)}^N} \quad (78)$$

4.3. Concentrația speciilor complexe la echilibru

4.3.1. Gradul de formare al speciilor complexe la echilibru

Se consideră concentrația ionului metalic egală cu c_M ioni g/L. În prezența unui ligand, L se formează complexșii succesivi ML_i cu constantele totale de stabilitate:

$$\beta_i = \frac{[MX_i]}{[M] \cdot [L]^i}$$

unde: $0 \leq i \leq N$, iar $\beta_0 = 1$.

La echilibru, suma concentrațiilor speciilor complexe va fi egală cu c_M :

$$c_M = \sum_{i=0}^N [ML_i] = [M] \sum_{i=0}^N \beta_i \cdot [L]^i \quad (79)$$

Gradul de formare (α_c) al unei specii complexe la echilibru este dat de relația (80)

$$\alpha_c = \frac{[ML_c]}{c_M} = \frac{[ML_c]}{\sum_{i=0}^N [ML_i]} = \frac{\beta_c \cdot [L]^c}{\sum_{i=0}^N \beta_i [L]^i} \quad (80)$$

Un complex de tipul ML_N are $N+1$ grade de formare:

$$\alpha_0 = \frac{[M]}{c_M} = \frac{1}{\sum_{i=0}^N \beta_i \cdot [L]^i} \quad (80a)$$

$$\alpha_1 = \frac{[ML]}{c_M} = \frac{\beta_1 [L]}{\sum_{i=0}^N \beta_i \cdot [L]^i} \quad (80b)$$

.....

$$\alpha_N = \frac{[ML_N]}{c_M} = \frac{\beta_N \cdot [L]^N}{\sum_{i=0}^N \beta_i \cdot [L]^i} \quad (80c)$$

Suma gradelor de formare este egală cu 1:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \dots + \alpha_c + \dots + \alpha_N = 1$$

Odată cu creșterea concentrației de ligand, α_0 scade continuu de la 1 la 0, α_N crește continuu de la 0 la 1 (pentru exces de reactiv), iar gradele de formare α_1 - α_{N-1} prezintă maxime pentru o valoare a concentrației de reactiv (ligand) calculată din relația (81):

$$\frac{d\alpha_i}{dL} = 0 \quad (81)$$

De exemplu, pentru un complex de tipul ML_2 concentrația ligandului pentru gradul de formare α_1 maxim este:

$$[L] = \sqrt{\frac{1}{\beta_2}} = \sqrt{\frac{1}{K_1 \cdot K_2}}$$

Înlocuind aceste valori în relația (80b) se obține:

$$\alpha_{1max} = \frac{1}{1 + 2\sqrt{\frac{K_2}{K_1}}}$$

4.3.2. Calcularea concentrației speciilor complexe la echilibru

a) Din gradele de formare calculate conform relației (80) se determină concentrația tuturor speciilor la echilibru:

$$[ML_i] = \alpha_i \cdot c_M \quad (82)$$

unde: $0 \leq i \leq N$

b) Când $c_M \ll c_L$, se formează în concentrație mare ultimul complex ML_N și din constanta de stabilitate:

$$\beta_N = \frac{[ML_N]}{[M] \cdot [L]^N}$$

se calculează concentrația complexului de ordinul zero, $[M]$:

$$[M] = \frac{[ML_N]}{\beta_N \cdot [L]^N} \cong \frac{c_M}{\beta_N (c_L - Nc_M)^N} \cong \frac{c_M}{\beta_N \cdot c_L^N} \quad (83)$$

unde: $[ML_N] \cong c_M$, iar $c_L - Nc_M \cong c_L$

5. Echilibre de precipitare-dizolvare

5.1. Generalități

Dizolvarea unei substanțe solide într-un solvent pur este un proces fizic de trecere a substanței la nivel molecular sau ionic în masa solventului în urma unor interacții de natură electrostatică între particulele substanței care se dizolvă și moleculele solventului.

Solubilitatea substanței în solventul pur este definită prin cantitatea maximă de substanță care se dizolvă într-un anumit volum de solvent și la o anumită temperatură. Ea reprezintă concentrația soluției saturate și se exprimă în moli de substanță dizolvată într-un litru de soluție. În funcție de solubilitate substanțele se clasifică în: substanțe ușor solubile, mediu și greu solubile.

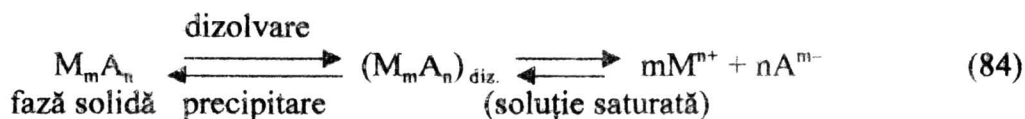
În analiza chimică bazată pe echilibre de precipitare sunt necesare cei puțin două condiții:

- reactivul să fie solubil în apă și în mediul de reacție,
- compusul rezultat între reactiv și substanța de analizat să fie cât mai greu solubil.

5.2. Solubilitatea sărurilor greu solubile

Compușii greu solubili (solubilitate mai mică de 10^{-5} moli/L) rezultați din reacția dintre ionii metalici și reactivii analitici prezintă importanță analitică atât în determinări calitative și cantitative, cât și în separarea componentelor bazată pe reacții de dizolvare-precipitare selectivă.

Echilibrul de dizolvare-precipitare din soluție apoasă saturată a unei sări greu solubile de tipul $M_m A_n$ este următorul:



Compusul greu solubil $M_m A_n$ este caracterizat de *produsul de solubilitate* (P_s) definit ca produsul concentrației ionilor în *soluție saturată*:

$$P_s = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n \quad (85)$$

Dacă într-o soluție se realizează:

$$a) \quad [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n > P_s \quad (86)$$

- soluția este suprasaturată și are loc precipitarea compusului $M_m A_n$

$$b) \quad [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n < P_s \quad (87)$$

- soluția este nesaturată și are loc dizolvarea precipitatului sau nu se formează precipitat.

Între solubilitatea substanței $M_m A_n$ în apă, concentrația ionilor din soluție și produsul de solubilitate există o corelație de tipul:

$$s_0 = [M_m A_n]_{\text{diz.}} = \frac{1}{m} [M^{n+}] = \frac{1}{n} [A^{m-}] \quad (88)$$

și respectiv

$$s_0 = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n}} \quad (89)$$

5.3. Factorii care influențează solubilitatea

Echilibrul de dizolvare-precipitare (84) este influențat atât de natura substanței greu solubile $M_m A_n$ și a solventului, cât și de mediul de reacție (tăria ionică a soluției, excesul de reactiv necomplexant și complexant, pH, agenți complexanți etc.)

5.3.1. Tăria ionică (efectul de sare)

În cazul în care în soluția sării greu solubile $M_m A_n$ există sau se introduc săruri solubile care nu reacționează cu ionii M^{n+} , respectiv A^{m-} solubilitatea substanței $M_m A_n$ crește datorită creșterii tăriei ionice a soluției, respectiv micșorarea factorului de activitate, conform relației (90):

$$s = \frac{1}{f_{\pm}} m + n \sqrt[m^m \cdot n^n]{P_s} = \frac{1}{f_{\pm}} s_0 \quad (90)$$

unde: f_{\pm} reprezintă factorul mediu de activitate și are o valoare subunitară.

5.3.2. Ionul comun necomplexant

Dacă reacției de precipitare:



și se adaugă în exces unul din componenți (A^{m-} sau M^{n+}) echilibrul se deplasează mai mult spre dreapta în sensul trecerii cantitative a componentului M^{n+} , respectiv A^{m-} în produsul greu solubil $M_m A_n$. Solubilitatea compusului $M_m A_n$ devine:

$$s = \sqrt[m]{\frac{P_s}{m^m \cdot c_{A^{m-}}^n}} \quad (\text{pentru exces de } A^{m-}) \quad (92)$$

$$s = \sqrt[n]{\frac{P_s}{n^n \cdot c_{M^{n+}}^m}} \quad (\text{pentru exces de } M^{n+}) \quad (93)$$

unde: $c_{A^{m-}}$ și $c_{M^{n+}}$ sunt concentrațiile în exces.

5.3.3. Ionul comun complexant

În cazul precipitării ionilor de Hg^{2+} , Bi^{3+} cu iodură de potasiu, a ionului Ag^+ cu clorură, a ionilor de Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} cu baze tari, excesul de reactiv duce la dizolvarea precipitatului datorită formării ionilor complecși, $[HgI_4]^{2-}$, $[BiI_4]^-$, $[AgCl_2]^-$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Al(OH)_4]^-$, $[Sn(OH)_4]^{2-}$.

Se poate calcula concentrația maximă de reactiv pentru care solubilitatea compusului greu solubil să fie minimă. De exemplu, precipitarea ionului de Ag^+ cu anionul Cl^- :



Clorura de argint rezultată poate fi considerată atât o sare greu solubilă cu produsul de solubilitate:

$$P_s = [Ag^+] \cdot [Cl^-] \quad (95)$$

cât și ca un complex de ordinul întâi cu constanta de stabilitate:

$$\beta_1 = \frac{[AgCl]}{[Ag^+] \cdot [Cl^-]} \quad (96)$$

AgCl reacționează cu excesul de ligand și formează complexul solubil $[AgCl_2]^-$:



caracterizat de constanta succesivă K_2 :

$$K_2 = \frac{[AgCl_2^-]}{[AgCl] \cdot [Cl^-]} \quad (98)$$

sau de constanta totală de stabilitate β_2 :

$$\beta_2 = \frac{[AgCl_2^-]}{[Ag^+] \cdot [Cl^-]^2} \quad (99)$$

Solubilitatea AgCl este dată de relația:

$$s = [Ag^+] + [AgCl] + [AgCl_2^-] \quad (100)$$

După efectuarea substituirilor se obține:

$$s = \frac{P_s}{[Cl^-]} \left\{ 1 + \beta_1 \cdot [Cl^-] + \beta_2 \cdot [Cl^-]^2 \right\} \quad (100a)$$

Pentru a calcula concentrația maximă de Cl^- pentru care solubilitatea este minimă se derivează relația (100a) și se egalează cu zero:

$$\frac{ds}{d[Cl^-]} = 0 \quad (101)$$

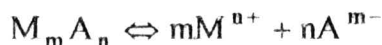
de unde rezultă:

$$[Cl^-] = \sqrt{\frac{1}{\beta_2}} \quad (102)$$

5.3.4. Influența pH-ului

Concentrația ionilor de hidroniu influențează, în special, solubilitatea sărurilor greu solubile provenite de la acizi slabi (anionul A^{m-} are caracter bazic). Efectul este asemănător cu cel asupra stabilității combinațiilor complexe (sărurile greu solubile sunt, de fapt, cazuri particulare de complecși).

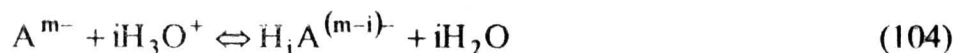
Se consideră sarea greu solubilă $M_m A_n$ definită de echilibrul de precipitare-dizolvare:



și de produsul de solubilitate:

$$P_s = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n \quad (103)$$

anionul A^{m-} se protonează în trepte obținându-se speciile acide:



caracterizate de constantele de aciditate $K_{a_m}, K_{a_{m-1}}, \dots, K_{a_1}$.

Adaptând relația (71) la acest caz se obține coeficientul de reacție competitivă $\alpha_{(H)}$:

$$\alpha_{(H)} = \frac{[A']}{[A^{m-}]} = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_m}} + \dots + \frac{[H_3O^+]^m}{\prod_m K_{a_i}} \quad (105)$$

unde $\alpha_{(H)} \geq 1$.

Solubilitatea compusului $M_m A_n$ în funcție de concentrația ionilor M^{n+} și A' este:

$$s = \frac{1}{m} [M^{n+}] = \frac{1}{n} [A'] = \frac{1}{n} \alpha_{(H)} [A^{m-}]$$

Înlocuind în relația produsului de solubilitate (103) se obține:

$$s = m+n \sqrt[m^m \cdot n^n \cdot \frac{P_s}{\alpha_{(H)}^n]} = s_0^{m+n} \sqrt[\alpha_{(H)}^n] \quad (106)$$

5.3.5. Influența complexării

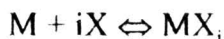
Se consideră echilibrul de dizolvare-precipitare al compusului greu solubil $M_m A_n$:



caracterizat de produsul de solubilitate:

$$P_s = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$$

Ionul metalic poate participa, în prezența unor liganzi (asemănător cu influența liganzilor străini asupra stabilității combinațiilor complexe) la reacții competitive de formare a unor complecși conform echilibrului:



caracterizați prin constanta de stabilitate:

$$\beta_i = \frac{[MX_i]}{[M] \cdot [X]^i}, \text{ unde } i=0,1,\dots,N$$

Solubilitatea compusului $M_m A_n$ este dată de relația:

$$s = [M_m A_n]_{\text{diz.}} = \frac{1}{n} \cdot [A^{m-}] = \frac{1}{m} \cdot [M']$$

unde:

$$[M'] = [M] + [MX] + [MX_2] + \dots + [MX_N]$$

După substituțiile și calculele necesare se obține relația (107):

$$s = m+n \sqrt{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n} \cdot \alpha_{(X)}^m} = s_0 \sqrt{m+n} \alpha_{(X)}^m \quad (107)$$

Coefficientul de reacție competitivă, $\alpha_{(X)}$ este dat de relația (76).

s și s_0 sunt solubilitățile compusului $M_m A_n$ în prezența și în absența ligandului străin X.

Cum $\alpha_{(X)} \geq 1 \rightarrow s > s_0$.

5.4. Calcularea pH-ului de precipitare al sărurilor greu solubile de tip MA (sulfuri, oxalați, cromati, etc.)

a) Se poate aplica relația (106) unde $\alpha_{(H)}$ are valoarea:

$$\alpha_{(H)} = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_2} \cdot K_{a_1}} \cong \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_2} \cdot K_{a_1}}$$

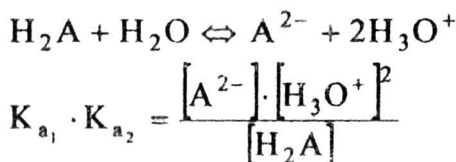
Solubilitatea devine:

$$s = \sqrt{P_s \cdot \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_2} \cdot K_{a_1}}} \quad (106a)$$

Solubilitatea s este substituită cu concentrația ionului metalic $[M^{2+}]$ sau $c_{M^{n+}}$. După efectuarea calculelor se obține:

$$pH = \frac{1}{2} \lg P_s - \frac{1}{2} \lg K_{a_1} K_{a_2} - \lg [M^{2+}] \quad (108)$$

b) Calcularea pH-ului de precipitare se poate face mai corect plecând de la echilibrul de disociere al acidului H_2A :



și de la produsul de solubilitate al compusului format:



Se substituie concentrația $[A^{2-}]$ din constanta de disociere a acidului cu valoarea ei din P_s :

$$[H_3O^+]^2 = \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot c}{[A^{2-}]} = \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot c}{P_s} \cdot [M^{2+}]$$

După efectuarea calculelor se obține:

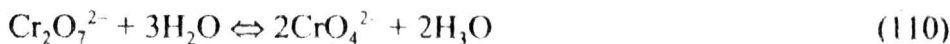
$$pH = -\frac{\lg K_1 \cdot K_2 \cdot c}{2} + \frac{1}{2} \lg P_s - \frac{1}{2} \lg [M^{2+}] \quad (109)$$

unde: c reprezintă concentrația inițială a reactivului (H_2A).

De exemplu, pentru precipitarea sulfurilor de tip MS ($K_{a_1} = 10^{-7}$, $K_{a_2} = 10^{-15}$, $c_{H_2S} = 10^{-1} M$) se obține o valoare a pH-ului dată de relația (109a):

$$pH = 11,5 + \frac{1}{2} \lg P_s - \frac{1}{2} \lg [M^{2+}] \quad (109a)$$

c) Calcularea pH-ului de precipitare al cromaților de bariu, stronțiu, plumb, etc. se poate face cu ajutorul relațiilor (108-109) când precipitarea se realizează cu anionul CrO_4^{2-} sau cu ajutorul relației (112) când se folosește pentru precipitare anionul $Cr_2O_7^{2-}$, care hidrolizează în soluție conform echilibrului:



$$K_h = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} = 10^{-15} \quad (111)$$

Dacă se consideră $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$, se obține:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_h \cdot c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} \quad (111a)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\sqrt{K_h \cdot c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}$$

Concentrația $[\text{CrO}_4^{2-}]$ este înlocuită cu valoarea ei din $P_s = [\text{CrO}_4^{2-}] \cdot [\text{M}^{2+}]$. În final rezultă relația:

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \lg K_h \cdot c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} + \lg P_s - \lg [\text{M}^{2+}] \quad (112)$$

5.5. Calcularea pH-ului de precipitare al hidroxizilor greu solubili

Se consideră reacția de precipitare a hidroxizilor greu solubili, $\text{M}(\text{OH})_n$:



caracterizați de produsul de solubilitate:

$$P_s = [\text{M}^{n+}] \cdot [\text{HO}^-]^n \quad (113)$$

Se substituie $[\text{HO}^-]$ cu valoarea sa din produsul ionic al apei, în final obținându-se relația (114):

$$\text{pH} = 14 + \frac{1}{n} \lg P_s - \frac{1}{n} \lg [\text{M}^{n+}] \quad (114)$$

Observații:

a) Din relațiile (108), (109), (109a), (112) și (114) se observă că pH-ul de precipitare depinde și de **concentrația ionului metalic**. Ca urmare, precipitarea unui compus are loc într-un interval de pH sau de concentrație de reactiv, de la începerea precipitării ionului metalic (la concentrația inițială c_M) și până la precipitarea cantitativă ($c_M < 10^{-5}$ ioni g/L).

b) În **prezența agenților complexanți** precipitarea ionilor metalici are loc la concentrații de reactivi și la pH-uri mai mari, în funcție de stabilitatea complexului.

Concentrația ionului metalic $[M^{n+}]$ din soluția agentului complexant se calculează cu ajutorul relației (82) (unde $i = 0$):

$$[M^{n+}] = \alpha_0 \cdot c_M$$

sau pentru un exces de ligand cu ajutorul relației (83):

$$[M^{n+}] = \frac{c_M}{\beta_N \cdot c_L^N}$$

care substituie în relațiile (108), (109), (109a), (112) și (114) se calculează pH-ul în prezența agenților mascanți.

5.6. Alegerea reactivului de precipitare și a condițiilor de lucru

Alegerea reactivului de precipitare nu constituie o problemă dacă acesta este solubil în apă și în mediul de reacție. În acest caz este necesar numai ca produsul de reacție să fie greu solubil.

Solubilitatea reactivilor organici depinde însă de pH. De exemplu, pentru reactivul de tipul HR, cu constanta de aciditate K_a , solubilitatea este dată de relațiile (115), iar a compusului său cu ionul metalic M^+ , MR este dată de relația (116):

$$s = [HR] + [R^-] = [HR] \left(1 + \frac{[R^-]}{[HR]} \right)$$

$$s = s_0 \left(1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]} \right) = s_0 \left(1 + 10^{pH - pK_a} \right) \quad (115)$$

$$s = \sqrt{P_s \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right)} = \sqrt{P_s \left(1 + 10^{pK_a - pH} \right)} \quad (116)$$

În figura 1 se prezintă variația solubilității reactivului HR și a compusului MR în funcție de pH-ul soluției.

Se observă că mediul optim de reacție pentru precipitarea ionului metalic trebuie să aibă $pH > pK_a$, unde reactivul are solubilitatea mai mare decât compusul MR.

Observație:

Dacă pH-ul soluției este mult prea mare ionul metalic poate precipita sub formă de hidroxid și nu ca MR.

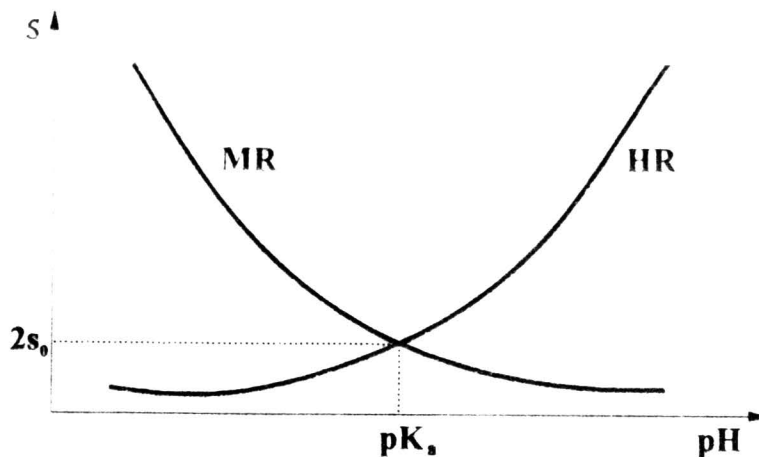
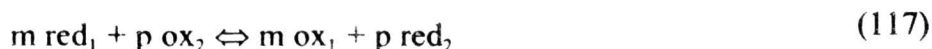


Fig.1. Variația solubilității reactivului organic (HR) și a compusului său (MR) cu ionul metalic în funcție de pH

6. Echilibre redox

6.1. Constanta de echilibru redox

Reacțiile redox sunt reacții cu transfer de electroni de la o substanță la alta. Ele sunt formate din două cupluri redox, unul care cedează electroni și altul care acceptă electroni. Ele sunt definite de echilibrul redox:



unde: red_1 reprezintă reducătorul cuplului redox 1, definit ca substanța care cedează electroni și se transformă în oxidantul conjugat ox_1 , conform semireacției:



iar ox_2 reprezintă oxidantul cuplului redox 2, definit ca substanța care acceptă electroni și se transformă în reducătorul conjugat red_2 :



coeficienții p și m reprezintă numărul de electroni cedați de reducătorul 1, respectiv numărul de electroni acceptați de oxidantul 2.

Echilibrul redox (117) este caracterizat de constanta de echilibru redox:

$$K = \frac{[\text{red}_2]^p \cdot [\text{ox}_1]^m}{[\text{ox}_2]^p \cdot [\text{red}_1]^m} \quad (120)$$

iar echilibrele (118) și (119) de constantele de echilibru redox (de oxidare) K_1 și K_2 :

$$K_1 = \frac{[\text{ox}_1]^m \cdot [\text{e}^-]^{mp}}{[\text{red}_1]^m} \quad (121)$$

$$K_2 = \frac{[\text{ox}_2]^p \cdot [\text{e}^-]^{mp}}{[\text{red}_2]^p} \quad (122)$$

Prin combinarea relațiilor (120-122) se obține în final:

$$K = \frac{K_1}{K_2} \quad (123)$$

Deci echilibrul (117) este dependent de raportul constantelor cuplurilor redox (118) și (119). Dacă echilibrul (119) este considerat cuplu de referință:



unde $K_2=1$, atunci $K=K_1$ și constanta K are o valoare relativă.

Pentru o transformare în proporție de 99,9% (cantitativă) a red_1 în ox_1 conform echilibrului (117), la o adăugare stoechiometrică de ox_2 , care se transformă și el în red_2 99,9% constanta de echilibru trebuie să fie:

$$K = \frac{K_1}{K_2} \geq 10^6 \quad (123a)$$

6.2. Potențialul redox

Reactivitatea unui cuplu redox poate fi caracterizată nu numai prin constantele de echilibru redox, dar și prin potențialul redox al cuplului respectiv. Acesta reprezintă potențialul unui electrod inert introdus într-o soluție care conține o substanță atât în forma redusă, cât și în cea oxidată (de exemplu, potențialul unui electrod de Pt introdus într-o soluție ce conține ioni de Fe^{2+} și Fe^{3+}).

Teoretic, potențialul electrodului inert pentru cuplul redox (118) se calculează cu *relația lui Nernst*:

$$E_1 = E_{0_1} + \frac{0,059}{p} \lg \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]} \quad (124)$$

unde: E_{0_1} este potențialul standard al cuplului redox (este egal cu E când $[\text{ox}_1]=[\text{red}_1]$).
La fel se scrie relația lui Nernst pentru cuplul 2 din echilibrul (119):

$$E_2 = E_{0_2} + \frac{0,059}{m} \lg \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]} \quad (124a)$$

Practic, potențialul unui singur cuplu redox nu se poate determina. Rezolvarea practică se poate face numai dacă se folosesc două cupluri redox, în care unul este de referință:



Dacă în soluția de HCl 1M ($a_{\text{H}^+} = 1$), se introduce un electrod de Pt platinată și se barbotează H_2 la presiunea de 1 atm, electrodul obținut poartă denumirea de electrod normal de hidrogen, și are, prin convenție, potențialul egal cu zero. Potențialul electrodului de hidrogen se calculează cu ajutorul relației (126):

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{0_{2\text{H}^+/\text{H}_2}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} \quad (126)$$

Diferența de potențial dintre potențialul cuplului studiat, de exemplu, (124) și potențialul electrodului de hidrogen (126) este chiar potențialul redox al cuplului studiat:

$$\Delta E = E_1 - E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = E_1 \quad (127)$$

deoarece $E_{0_{2\text{H}^+/\text{H}_2}} = 0$. Dacă $[\text{ox}_1] = [\text{red}_1]$ $E_1 = E_{0_1}$.

Față de potențialul electrodului de hidrogen sistemele oxido-reducătoare sunt ordonate în cupluri redox în funcție de potențialele redox. Cuplurile redox cu potențiale mai mari (mai pozitive) funcționează ca sisteme oxidante față de toate sistemele cu potențiale mai mici (ce funcționează ca sisteme reducătoare). De exemplu, în reacția:



unde: $E_{0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}} = 0,76\text{V}$ și $E_{0_{\text{I}_2/2\text{I}^-}} = 0,54\text{V}$, sistemul $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ funcționează ca oxidant, iar sistemul $\text{I}_2/2\text{I}^-$ ca reducător și echilibrul se deplasează de la dreapta la stânga.

6.3. Relația dintre constanta de echilibru redox și potențialele redox

Se consideră echilibrul redox (117) cu constanta de echilibru redox (120) și potențialele redox ale celor două cupluri:

$$E_1 = E_{0_1} + \frac{0,059}{mp} \lg \frac{[\text{ox}_1]^p}{[\text{red}_1]^p} \quad (129)$$

$$E_2 = E_{0_2} + \frac{0,059}{mp} \lg \frac{[\text{ox}_2]^m}{[\text{red}_2]^m} \quad (130)$$

ce definesc echilibrele (118) și (119).

La echilibru ele devin egale, $E_1 = E_2$. După efectuarea calculelor și ținând seama de relația (120) se obține:

$$E_{0_2} - E_{0_1} = \frac{0,059}{mp} \lg K \quad (131)$$

iar

$$K = 10^{\frac{mp(E_{0_2} - E_{0_1})}{0,059}} \quad (132)$$

Cunoscând E_{0_2} și E_{0_1} se poate calcula valoarea constantei de echilibru redox.

Conform relației (123a) pentru o reacție cantitativă, $K \geq 10^6$, și deci:

$$E_{0_2} - E_{0_1} \geq \frac{0,36}{mp} \text{ (V)} \quad (133)$$

Pentru ca două cupluri să reacționeze cantitativ trebuie ca diferența dintre potențialele lor redox să fie mai mare decât $\frac{0,36}{mp}$ (V).

6.4. Variația potențialului redox

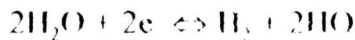
Din reacția redox (118) caracterizată de relația lui Nernst (124) rezultă că potențialul E depinde de natura substanței (de a ceda sau de a accepta mai ușor electroni), de numărul de electroni participanți la reacție și de raportul $[\text{ox}]/[\text{red}]$.

6.4.1. Influența raportului $[\text{ox}]/[\text{red}]$

Potențialul sistemului redox (118) definit de relația Nernst (124), teoretic, variază de la $-\infty$, când $[\text{ox}_1] = 0$ (soluție de reducător "pur") la $+\infty$ când $[\text{red}_1] = 0$ (soluție de oxidant "pur"). Practic asemenea sisteme puternic reducătoare sau puternic oxidante sunt instabile și reacționează cu solventul (apa).

6.4.2. Apa-amfolit redox

a) *Apa-oxidant*. Față de sistemele puternic reducătoare ($[\text{ox}_1] = 0$) apa funcționează ca oxidant:



cu potențialul

$$E = E_0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}$$

$$E = E_0 - 0,059\text{pH} = -0,059\text{pH} \quad (135)$$

deoarece $E_{0_{2\text{H}^+/\text{H}_2}} = 0$.

Echilibrele redox în care apa funcționează ca oxidant sunt de tipul:



Exemple:



sau soluție "pură" de Fe²⁺

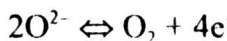


Pentru calcularea concentrației de ox₁ în cazul reducătorului "pur" se egalează potențialele celor două sisteme redox aflate în echilibru (136):

$$E_{0_{\text{ox}_1/\text{red}_1}} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]} = -0,059\text{pH} \quad (137)$$

Cunoscând concentrația de red₁, $E_{0_{\text{ox}_1/\text{red}_1}}$ și pH-ul se poate calcula concentrația de ox₁.

b) *Apa-reducător*. Față de sistemele puternic oxidante ($[\text{red}_2] = 0$), apa funcționează ca reducător:



$$E = E_{0_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}} + \frac{0,059}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4}{[\text{O}^{2-}]^2}$$

Deoarece $E_{0_{\text{ox}_2/\text{red}_2}} = 1,23\text{V}$, $p_{\text{O}_2} = 1\text{atm}$ și $[\text{H}_2\text{O}] = 1$, relația potențialului devine:

$$E = 1,23 - 0,059\text{pH} \quad (139)$$

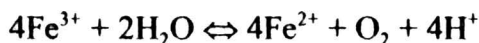
Echilibrul redox în care apa funcționează ca reducător se poate scrie:



Exemple:



sau soluție pură de Fe³⁺



Calcularea concentrației de red₂ se face prin egalarea celor două potențiale ale sistemelor redox aflate în echilibru (140):

$$E_{0_{\text{ox}_2/\text{red}_2}} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]} = 1,23 - 0,059\text{pH} \quad (141)$$

Cunoscând $E_{0_{\text{ox}_2/\text{red}_2}}$, concentrația de ox₂ și pH-ul soluției se calculează concentrația de red₂ pentru cazul oxidantului "pur".

6.4.3. Influența pH-ului

a) Substanțele cu oxigen în moleculă (MnO₄⁻, Cr₂O₇²⁻, AsO₄³⁻, BrO₃⁻, etc.) - funcționează în sistemele redox conform echilibrului general:



caracterizat de potențialul:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{ox}] \cdot [\text{H}^+]^m}{[\text{red}]} \quad (143)$$

de unde rezultă că:

$$E = E_0 - \frac{0,059 \cdot m}{z} \text{pH} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \quad (143\text{a})$$

$$E = E'_0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

unde:

$$E'_0 = E_0 - \frac{0,059 \cdot m}{z} \text{pH}$$

E'_0 - reprezintă potențialul condițional

b) *Sisteme redox care nu conțin oxigen în moleculă.*

Ionul S^{2-} participă la două reacții competitive: una de protonare și una redox.

Se consideră echilibrul redox:



ce are potențialul redox:

$$E = E_{0_{s/s^{2-}}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[S]}{[S^{2-}]} \quad (145)$$

$$E = E_{0_{s/s^{2-}}} - \frac{0,059}{2} \lg [S^{2-}] \quad (145a)$$

deoarece $[S] = 1$.

Dar ionul S^{2-} participă simultan și la echilibre acido-bazice, iar concentrația ionului sulfură la echilibru se calculează cu relația (23c) :

$$[S^{2-}] = \alpha_0 \cdot c$$

unde:

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2} - 2\text{pH}} + 10^{\text{p}K_{a2} - \text{pH}}}$$

c - reprezintă concentrația H_2S sau a sulfurii

Potențialul redox, în funcție de pH, al echilibrului (144) devine:

$$E = E_{0_{s/s^{2-}}} - \frac{0,059}{2} \lg \alpha_0 \cdot c \quad (145b)$$

6.4.4. Influența complexării

Prezența unor liganzi, în mediul de reacție, ce formează combinații complexe cu componenții sistemului redox, modifică potențialul redox al cuplului respectiv.

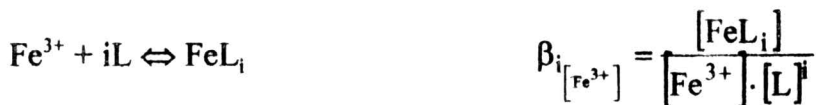
De exemplu, ionii de Fe^{3+} și Fe^{2+} ai sistemului redox:



cu potențialul redox:

$$E = E_{0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}} + 0,059 \lg \left[\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right]$$

reacționează cu ligandul L și formează complexii:



Concentrațiile ionilor $[\text{Fe}^{3+}]$ și $[\text{Fe}^{2+}]$ se pot calcula:

a) Din relația (82), unde $i=0$:

$$[\text{M}^{n+}] = \alpha_0 \cdot c_{\text{M}^{n+}}$$

Și apoi substituie în relația potențialului redox se obține:

$$E = E_0 + 0,059 \lg \frac{\alpha_{0_{\text{Fe}^{3+}}}}{\alpha_{0_{\text{Fe}^{2+}}}} + 0,059 \lg \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (146)$$

Potențialul condițional al sistemului $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ este E'_0 :

$$E'_0 = E_0 + 0,059 \lg \frac{\alpha_{0_{\text{Fe}^{3+}}}}{\alpha_{0_{\text{Fe}^{2+}}}}$$

b) Dacă $c_L \gg c_{\text{Fe}^{2+}} + c_{\text{Fe}^{3+}}$, concentrația de echilibru a ionilor de Fe^{2+} și Fe^{3+} se calculează din relația (83). Se substituie în relația potențialului și se obține:

$$E = E_0 + 0,059 \lg \frac{\beta_{N_{[\text{Fe}^{2+}]}}}{\beta_{N_{[\text{Fe}^{3+}]}}} + 0,059 \lg \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (147)$$

unde:

$$E'_0 = E_0 + 0,059 \lg \frac{\beta_{N_{[\text{Fe}^{2+}]}}}{\beta_{N_{[\text{Fe}^{3+}]}}}$$

6.4.5. Influența precipitării

Dacă una din formele cuplului redox sau ambele formează un precipitat greu solubil cu un reactiv, atunci potențialul redox al sistemului se modifică.

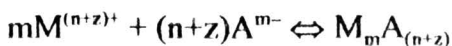
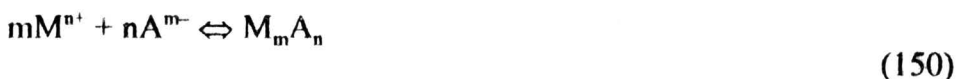
Echilibrul redox:



caracterizat de relația Nernst:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[M^{(n+z)+}]}{[M^{n+}]} \quad (149)$$

ionii M^{n+} și $M^{(n+z)+}$ reacționează cu reactivul A^{m-} :



formând compuși greu solubili cu produsele de solubilitate:

$$P_{s_1} = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$$

$$P_{s_2} = [M^{(n+z)+}]^m \cdot [A^{m-}]^{n+z}$$

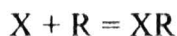
După substituire în relația (149) potențialul redox devine:

$$E = E_0 + 0,059 \lg \frac{P_{s_2}}{P_{s_1}} - 0,059 \lg [A^{m-}] \quad (151)$$

Din relația (151) rezultă că potențialul sistemului redox este dependent de raportul produselor de solubilitate și de concentrația de reactiv.

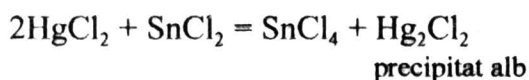
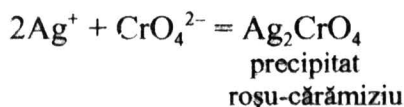
7. Reacții și reactivi analitici

Substanțele anorganice și organice cunoscute care formează cu componenții necunoscuți, din proba de analizat, compuși stabili, cu proprietăți fizico-chimice caracteristice și ușor de sesizat (măsurat), poartă numele de *reactivi analitici*.



unde: X este componentul necunoscut,
R este reactivul
XR, X' și R' sunt compușii rezultați.

De exemplu:



Reactivii analitici trebuie să îndeplinească o serie de condiții:

- să fie solubili în apă și în mediul de reacție
- să fie stabili în soluție și față de agenții atmosferici
- să fie de puritate înaintată
- să ducă la formarea de compuși ușor perceptibili (precipitate, compuși colorați, degajare de gaze, etc.)
- să fie selectivi și sensibili.

Reacțiile analitice sunt reacțiile chimice utilizate în scop analitic. Pentru ca o reacție chimică să fie considerată reacție analitică trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să ducă la formarea unor compuși ușor perceptibili
- să decurgă cu viteză mare
- să se poată efectua ușor
- să fie selective și sensibile.

Selectivitatea reprezintă proprietatea unui reactiv sau a unei reacții analitice de a reacționa cu un număr redus de ioni. În cazul în care reactivul reacționează cu un singur ion se numește *reactiv specific*.

În funcție de selectivitate reactivii se clasifică în:

Reactivi de grupă - sunt reactivii care reacționează cu un număr mare de ioni (o grupă analitică) în anumite condiții. Astfel, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, H_2S , și HCl sunt reactivi de grupă (vezi tabelul 2).

Reactivi selectivi - sunt reactivii care reacționează cu un număr mic de ioni. De exemplu, H_2SO_4 este un reactiv selectiv pentru ionii de Ba^{2+} , Sr^{2+} și Pb^{2+} , AgNO_3 , în mediu de HNO_3 diluat, este un reactiv selectiv pentru ionii Cl^- , Br^- și I^- .

Reactivi specifici - sunt reactivii care reacționează, în anumite condiții, cu un singur ion. De exemplu, reactivul Nessler este specific pentru ionul de NH_4^+ , KSCN pentru ionul de Fe^{3+} , dimetilglioxima în mediu amoniacal pentru ionul de Ni^{2+} , (vezi 3.4.7.).

Numărul reactivilor specifici este redus și din această cauză este necesară mărirea selectivității reactivilor prin alegerea condițiilor optime de lucru (pH, stare de oxidare, mascare, etc.) sau prin separarea ionilor pe grupe analitice și în cadrul grupelor analitice, prin precipitări și dizolvări selective (vezi schemele de separare ale cationilor 3.7.1., 3.3.4., 3.4.5., 3.5.5. și 3.6.3.), prin extracție cu solvenți, prin schimb ionic, etc.

Sensibilitatea reprezintă proprietatea reactivilor de a reacționa cu cantități mici din substanța de analizat. Ea este dată de cantitatea minimă de substanță care se poate identifica sigur cu reactivul respectiv, în anumite condiții, și se exprimă în $\mu\text{g/mL}$ soluție ($1\mu\text{g} = 10^{-6} \text{ g}$).

Sensibilitatea unui reactiv se poate defini și prin *limita de recunoaștere (identificare, decelare)*, exprimată prin cantitatea minimă de substanță, m , în μg , care se identifică sigur și prin *limita de diluție* care reprezintă concentrația minimă sau diluția maximă (volumul maxim, v , în mL, în care se găsește cantitatea m de substanță identificată) a soluției de analizat în care substanța se identifică sigur cu reactivul considerat.

Dacă se cunosc m și v se poate calcula volumul maxim V al soluției care conține 1g substanță de analizat, ce se identifică sigur:

$$V = \frac{10^6 \cdot v}{m} \text{ mL} \quad (152)$$

Pentru ușurarea comparării sensibilității reactivilor, limita de diluție se notează cu D și se definește prin relația (153):

$$D = \frac{1\text{g}}{V} = 1 : V \quad (153)$$

sau

$$\text{pD} = -\lg D = \lg V \quad (153a)$$

De exemplu, sensibilitatea reacției de identificare a ionului de amoniu cu reactivul Nessler este:

$$D = 1:10^6 \text{ sau } \text{pD} = 6$$

Aceasta înseamnă că NH_4^+ se poate identifica sigur într-o soluție care conține 1g NH_4^+ la 10^6 mL soluție (1000L), respectiv $1\mu\text{g NH}_4^+ / \text{mL}$ soluție.

Sensibilitatea depinde de natura reactivilor și a substanțelor cu care reacționează, de condițiile de lucru (pH, prezența altor substanțe, solvent, etc.) și de tehnica de efectuare a reacției (eprubetă, lamelă de microscop, hârtie de filtru, etc.).

7.1. Clasificarea reactivilor analitici

Reactivii analitici se clasifică în:

- reactivi anorganici

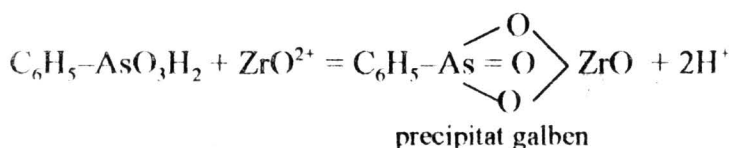
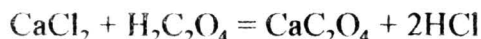
- reactivi organici

O altă clasificare ar fi în:

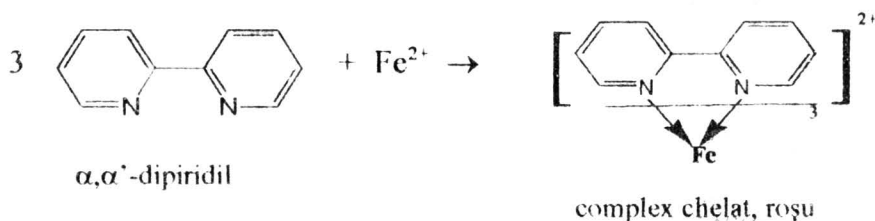
- reactivi de precipitare
- reactivi de dizolvare
- reactivi de complexare
- reactivi redox, etc.

Reactivii organici, în funcție de grupările reactive pe care le posedă, se mai pot clasifica în:

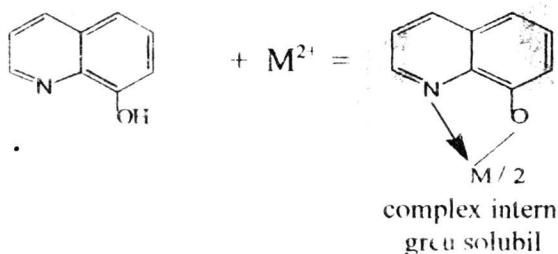
• *Reactivi organici ce conțin numai grupări acide* ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, etc.). Aceștia formează cu ionul metalic săruri greu solubile prin înlocuirea hidrogenului din gruparea acidă. De exemplu: acidul oxalic, acidul benzoic, acidul fenilarsenic, etc.



• *Reactivi organici ce conțin numai grupări bazice*. Se formează combinații complexe chelate (numai prin legături covalent-coordinative), cationice, solubile și colorate. Dintre acești reactivi amintim: piridina, etilendiamina, α, α' -dipiridil, o-fenantrolina, etc.

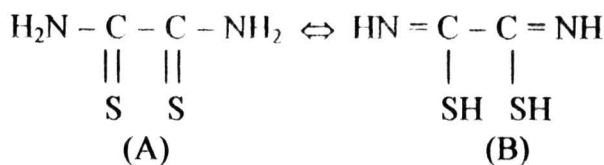


• *Reactivi organici ce conțin grupări mixte (bazice și acide)*. Aceștia formează cu majoritatea ionilor metalici combinații complexe interne (prin legături covalente simple și covalent-coordinative). Exemple de astfel de reactivi: oxina, dimetilglioxima, acidul rubeanic, ditizona, magnezonul, EDTA, etc.

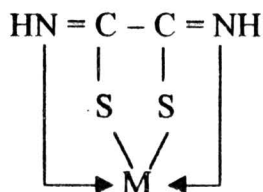


Complecșii interni formați sunt neutri din punct de vedere electric, intens colorați, insolubili în apă, dar solubili în solvenți organici.

Reactivii din această categorie pot exista în soluție în două forme tautomere, dintre care una este mai reactivă. De exemplu, în cazul acidului rubeanic:



mai reactivă este forma (B). De aceea în reacția cu un ion metalic acidul rubeanic va forma complecși de tipul:



unde: $\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$

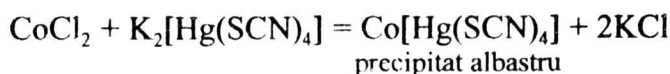
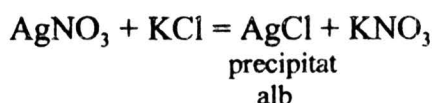
• *Alți reactivi organici.* În afară de reactivii organici care formează cu ionii metalici săruri sau combinații complexe sunt folosite ca reactivi și alte tipuri de substanțe organice: cu *caracter redox* (benzidina, difenilamina, hidrochinona, etc.), *coloranții organici bazici* (formează compuși de asociere ionică de tipul $[\text{MX}_n]^- \text{B}^+$, (unde B^+ este o substanță organică bazică, colorată) și *substanțele organice care participă la sinteza unor compuși organici noi cu substanța de analizat* (vezi identificarea anionilor NO_2^- și S^{2-}).

7.2. Clasificarea reacțiilor analitice

a) Reacții pe cale uscată. În acest caz atât reactivii, cât și proba de analizat se află în stare solidă. Ele se pot realiza în flacără (pentru ionii metalelor alcaline și alcalino-pământoase) sau în topitură cu $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$ (pentru identificarea Cr^{3+} , Mn^{2+} , etc.), cu borax sau fosfat pentru obținerea perlelor de borax sau fosfat (pentru identificarea unor cationi) cu Na_2CO_3 sau $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (pentru aducerea în soluție a unor substanțe greu solubile: BaSO_4 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , etc.).

b) Reacții în soluție. Reactivii și proba de analizat se află în soluție. În funcție de compusul rezultat, reacțiile în soluție se clasifică:

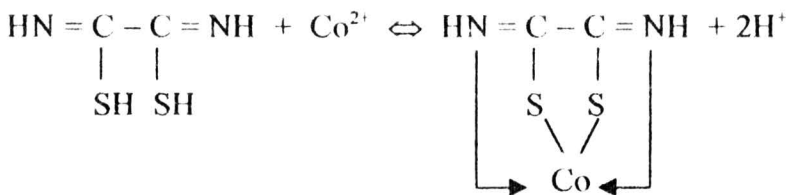
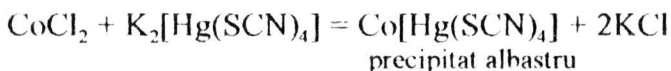
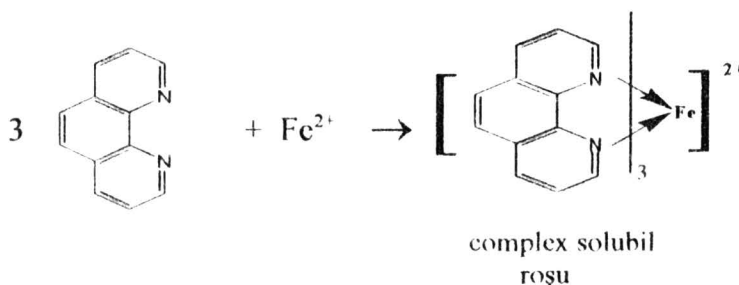
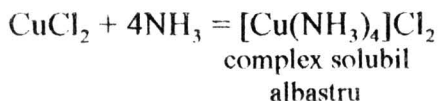
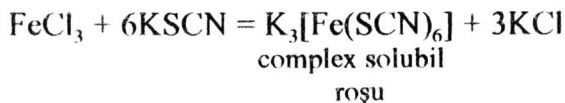
• *Reacții de precipitare.* Sunt reacțiile în urma cărora se formează un compus greu solubil:



Precipitatele rezultate sunt caracterizate prin solubilitate sau prin produs de solubilitate (vezi 5.2.). Se folosesc, de obicei, reactivi analitici care duc la obținerea unor compuși cu solubilitate mai mică de 10^{-4} moli/L.

Reacțiile de precipitare se pot efectua, în funcție de structura precipitatului obținut, în microprubete, pe lamela de microscop sau pe hârtie de filtru (în cazul precipitatelor colorate).

• *Reacții de complexare.* Sunt reacțiile ce au loc cu obținerea unor complecși solubili, colorați sau greu solubili:

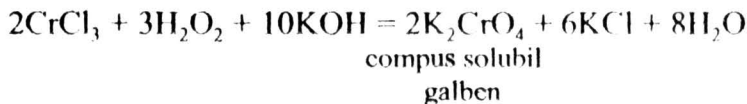


precipitat galben-brun

Reacțiile de complexare sunt caracterizate prin constante de stabilitate sau instabilitate (vezi 4.1.). Ele se pot efectua în microprubete, pe hârtia de filtru, pe lamela de microscop sau pe plăcuța cu escavații.

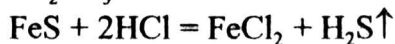
Reacțiile de complexare care duc la formarea unor complecși foarte stabili și incolori sunt utilizate la mascarea ionilor respectivi (de exemplu, Fe^{3+} cu F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, EDTA, etc.).

• *Reacții redox.* Substanțele care prezintă mai multe stări de oxidare și care se oxidează sau se reduce ușor se pot identifica cu ajutorul reacțiilor redox. De exemplu:



Reacțiile redox sunt caracterizate de constantele de echilibru redox și de potențialele redox ale celor două cupluri oxido-reducătoare (vezi 6.1. și 6.2.). Aceste reacții au loc în soluție sau pe cale uscată.

• *Reacții cu degajare de gaze.* În general, sunt reacțiile dintre acizi minerali tari diluați și unele săruri ale acizilor slabi:



Ele se efectuează în eprubetă.

• *Reacții de dizolvare.* De cele mai multe ori, produșii greu solubili rezultați din reacție sunt supuși unor încercări de dizolvare, pentru a confirma existența sau inexistența substanței de identificat.

De exemplu, ionul de Ag^+ formează cu anionii Cl^- , I^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} precipitate greu solubile în apă. Dacă se adaugă HNO_3 diluat, fosfatul și carbonatul de argint se dizolvă. În amoniac se dizolvă toate sărurile de argint cu excepția AgI , putându-se astfel identifica ionul de I^- în prezența celorlalți anioni.

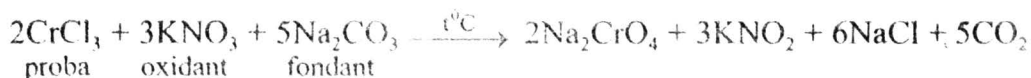
II. LUCRĂRI PRACTICE DE ANALIZĂ CALITATIVĂ

1. Tehnica efectuării reacțiilor analitice de identificare

Reacții în flacără. Se realizează numai pentru substanțele sau ionii ușor excitabili în flacără, în special pentru metalele alcaline și alcalino-pământoase. Reacția se efectuează pe un fir de platină sau pe o mină de grafit, astfel: se spală firul de platină în acid clorhidric diluat (pur), prin introducerea lui consecutivă în HCl (aflat într-o eprubetă curată) și în partea inferioară a unei flăcări incolore a becului de gaz, până când flacăra nu se mai colorează. Apoi firul de platină se umezește cu HCl și se introduce în substanța de analizat (bine mojarată) și apoi în flacără, care se va colora sau nu în funcție de prezența sau absența, în proba de analizat, a ionilor analizați.

Reacții în topitură. Se efectuează în creuzete confecționate dintr-un anumit material în funcție de natura probei de analizat și a fondanților utilizați (în laborator se vor utiliza creuzete de porțelan). Amestecul probă-fondant, în raport 1:5, se introduce în creuzetul curat și uscat. Se încălzește ușor la început și apoi din ce în ce mai puternic până la obținerea unei topituri clare.

De exemplu, identificarea ionului Cr^{3+} prin topire cu Na_2CO_3 în prezență de KNO_3 :



După răcire, topitura se reia cu apă distilată sau cu amestec apă distilată-acid.

Reacții efectuate în eprubetă. Într-o microeprubetă se iau 1–2 mL soluție de analizat peste care se adaugă reactivii pentru crearea condițiilor optime de reacție și apoi soluția de reactiv. Se încălzește dacă este necesar.

Reacții efectuate pe lamela de microscop. Pe lamela de microscop (curată și uscată) se pun 1–2 picături din soluția de analizat și 1–2 picături din soluția de reactiv. Se lasă câteva minute, și dacă s-a format precipitat, se studiază forma cristalelor, la microscop. Dacă nu se formează precipitat se recomandă să se încălzească ușor lamela, la flacăra mică a unui bec de gaz, până când în jurul picăturii începe să se formeze precipitat. După răcire se studiază la microscop forma cristalelor. Trebuie evitată evaporarea completă a soluției, deoarece toți compușii din soluție vor cristaliza și nu se mai poate observa forma cristalelor compusului studiat.

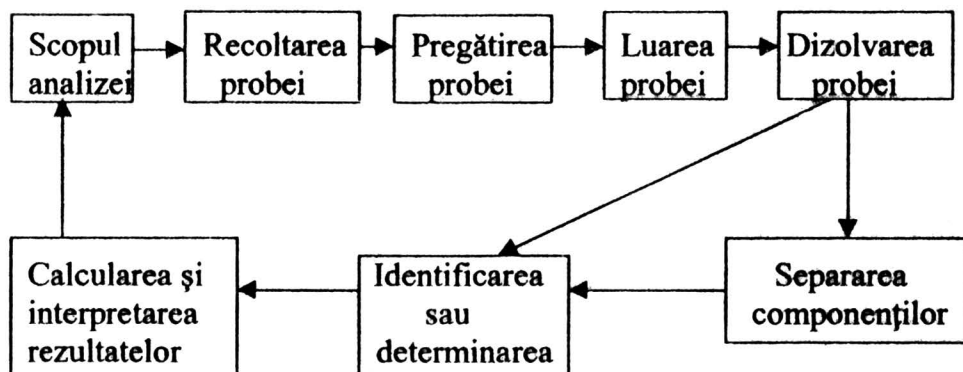
Reacții efectuate pe hârtia de filtru. Se aplică numai la reacțiile cu formare de compuși colorați. Reacția se efectuează astfel: pe hârtia de filtru, se pune o picătură din soluția de analizat, se adaugă o picătură de reactiv și dacă este cazul și alți reactivi. Dacă substanța de determinat este un gaz (NH_3 , H_2S , SO_2 , etc.) se pun reactivii pe hârtia de filtru, iar aceasta se ține deasupra eprubetei din care se degajă gazul studiat (de exemplu, pentru identificarea anionul S^{2-} se introduce într-o eprubetă proba de analizat și HCl, iar deasupra ei se ține o hârtie de filtru pe care s-a adăugat o soluție de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Hidrogenul sulfurat degajat reacționează cu ionul de Pb^{2+} și formează PbS , precipitat

negru, pe hârtia de filtru).

Determinarea compoziției calitative a unei probe se poate realiza, nu numai cu ajutorul reacțiilor analitice, ci și prin metode instrumentale de analiză (spectrometrice, electrometrice, cromatografice, etc.).

2. Etapele analizei chimice

Orice analiză chimică presupune parcurgerea anumitor etape:



a) *Scopul analizei* - trebuie să fie clar, și anume ce se urmărește în analiza respectivă, ce specii trebuie determinate, precizia și eroarea maximă admisă, etc.

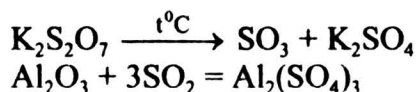
b) *Recoltarea probei* - se pune în special în cazul analizei unor probe de sol, aer, apă, probe biologice, probe de alimente, etc. Recoltarea se va face din zone diferite, ținându-se seama de distribuția substanței de interes.

c) *Pregătirea probei pentru analiză* - se face în scopul omogenizării ei, prin măcinare, mojarare, etc.

d) *Luarea probei pentru analiză*. Proba luată în analiză trebuie să fie semnificativă atât din punct de vedere calitativ cât și cantitativ. Ea poate fi cuprinsă, în funcție de conținutul componentului de determinat, între 10^{-3} – 5 g.

e) *Aducerea probelor în soluție* - se pune în special în cazul probelor solide și este un proces ce depinde de natura probei și a solventului. Aducerea unei probe în soluție se poate face prin dezagregare pe cale uscată (topitură alcalină, topitură acidă, dezagregare sub presiune) și prin dizolvare pe cale umedă (cu apă distilată, cu acizi tari, simpli sau în amestec, cu baze tari, prin transformare în combinații complexe solubile). Agentul de dizolvare se alege astfel încât să nu influențeze determinarea ulterioară a componentului de analizat.

De exemplu, aducerea în soluție a compușilor insolubili în apă și acizi Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 se face prin dezagregare acidă pe cale uscată cu $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ sau cu KHSO_4 :

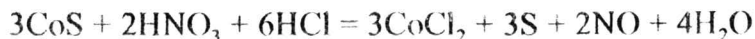


Topitura se reia cu apă distilată.

Substanțele cu caracter oxidant sau reducător se pot aduce în soluție prin reacții redox în topitură:



Sulfurile CoS, NiS, HgS, As₂S₅ se dizolvă în acizi cu caracter oxidant (HNO₃, apă regală, etc.).



f) *Separarea componentelor de identificat.* Este necesară atunci când aceștia nu se pot identifica în prezență. Se face prin precipitări și dizolvări selective, extracție cu solvenți, schimb ionic, distilare, etc.

g) *Identificarea sau determinarea ionilor.* Se realizează cu ajutorul reacțiilor și reactivilor cunoscuți sau prin metode instrumentale de analiză.

h) *Interpretarea rezultatelor.* În cazul analizei calitative se face pentru a confirma dacă s-a atins sau nu scopul propus.

Compoziția calitativă a unei probe anorganice presupune cunoașterea naturii componentelor acesteia (anioni și cationi). Analiza calitativă poate începe fie cu analiza cationilor, fie cu analiza anionilor. Avându-se în vedere că unii anioni (PO₄³⁻, C₂O₄²⁻, BO₃³⁻, C₄H₄O₆²⁻) îngreunează mersul sistematic al analizei cationilor, este mai bine ca analiza unei probe anorganice necunoscute să înceapă cu identificarea anionilor, pentru a preveni efectele lor negative asupra analizei cationilor.

3. Separarea și identificarea cationilor

3.1. Clasificarea cationilor pe grupe analitice

Lipsa reactivilor specifici face imposibilă identificarea ionilor metalici fără o separare prealabilă prin precipitare și dizolvare selectivă, extracție cu solvenți, schimb ionic, mascarea ionilor interferenți, etc.

Comportarea selectivă a unor reactivi față de ionii metalici, în anumite condiții, sau față de unii compuși ai acestor ioni a făcut posibilă separarea ionilor pe *grupe analitice*. Clasificarea cationilor pe grupe analitice are la bază și proprietățile fizico-chimice ale cationilor metalici (rază, sarcină, structură electronică, acțiune polarizantă și polarizabilitatea ionilor) și ale reactivilor utilizați.

În tabelul 2 se prezintă clasificarea ionilor metalici, mai importanți, pe grupe analitice. În unele cărți de specialitate numerotarea grupelor este făcută invers, adică grupa a-V-a devine grupa I și așa mai departe. Acest fapt este argumentat prin ordinea de adăugare a reactivilor pentru separarea ionilor pe grupe analitice.

Clasificarea cationilor pe grupe analitice

Grupa analitică	Reactivul de grupă și mediul de lucru	Ioni metalici	Compusul obținut
I	-	Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Li^+ , Cs^+ , Rb^+ , Mg^{2+}	-
II	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ pH=8-9 $(\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl})$	Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ra^{2+}	Carbonați
III	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ pH=8-9 $(\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl})$	Al^{3+} , Cr^{3+} , Be^{2+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , VO^{2+} , UO_2^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , TaO_2^+ , In^{3+} , Ga^{3+} , Hf^{4+} , NbO_2^+ , La^{3+} , Ac^{3+} , etc.	Hidroxizi sau sulfuri
IV	H_2S pH=0,50-1,00 $(\text{HCl} \approx 0,3\text{M})$	Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+} , Ru^{3+} , Pd^{2+} , etc.	Sulfuri
V	HCl diluat	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Cu^+ , Tl^+ , Au^+	Cloruri

3.2. Grupa I analitică

3.2.1. Caracterizarea grupei

Din grupa I analitică fac parte cationii: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ și Mg^{2+} . În laboratorul de chimie analitică se vor identifica doar cationii: Na^+ , K^+ , NH_4^+ și Mg^{2+} . Aceștia au pe ultimul nivel electronic 2 sau 8 electroni, o singură stare de oxidare +1 (pentru ionii Na^+ , K^+ , NH_4^+) și respectiv +2 (pentru ionul de Mg^{2+}). Majoritatea compușilor cationilor din grupa I analitică (azotați, acetati, hidroxizi, cloruri, sulfati, fosfati, etc.) sunt solubili în apă, cu excepția: hidroxidului, fosfatului și carbonatului de magneziu. Cu toate acestea reacțiile de identificare sunt reacții de precipitare, în urma cărora se formează, cu reactivi cu volum mare, săruri duble sau triple, relativ greu solubile în apă și în acid acetic, dar solubile în acizi minerali.

Într-o analiză generală, cationii din grupa I analitică (cu excepția ionului de NH_4^+) se identifică numai în filtratul rezultat după separarea celorlalți ioni metalici prezenți în proba de analizat. În aceste condiții identificarea ionilor de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} este destul de dificilă (filtratul este concentrat în reactivii adăugați pentru separarea cationilor din grupele superioare, în special săruri de amoniu, și diluat în ionii cationilor grupei I). În schimb, identificarea lor dintr-o probă care conține numai cationi din această grupă analitică, este destul de ușoară cu toate că unii anioni prezenți în proba de analizat împiedică desfășurarea unor reacții de identificare în condiții bune (de exemplu, Cl^- , I^- , SO_4^{2-} formează cu ionul de Pb^{2+} din molecula reactivului $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ precipitate greu solubile, albe, iar ionul I^- este oxidat de anionul NO_2^- ; anionul PO_4^{3-} influențează reacțiile de identificare care au loc în mediu neutru sau bazic).

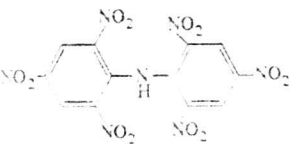
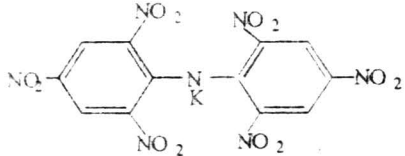
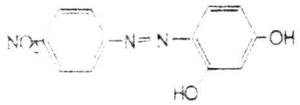
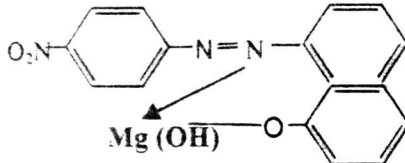
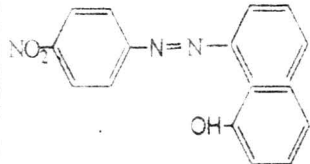
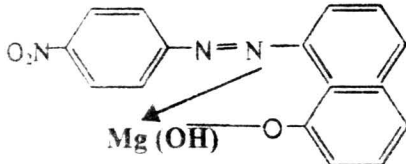
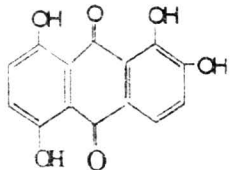
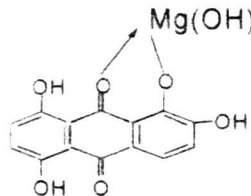
3.2.2. Identificarea cationilor din grupa I analitică

În tabelul 3 sunt prezentați reactivii analitici mai importanți, condițiile de lucru și caracteristicile produșilor de reacție rezultați cu ionii cationilor din grupa I analitică.

Reacții analitice mai importante ale cationilor din grupa I analitică

Reactivul	Ionii	Mediul de reacție	Reacția analitică	Observații
$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ acetat de uranil $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$ acetat de uranil și zinc	Na^+	<ul style="list-style-type: none"> neutru, acetic (pH=3-7) 	$\text{Na}^+ + \text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{CH}_3\text{COO}^- = \text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ precipitat galben cristalin $\text{Na}^+ + (\text{UO}_2)_3\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_8 + \text{CH}_3\text{COO}^- = \text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9$	<ul style="list-style-type: none"> în mediu bazic precipită $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ și $\text{Zn}(\text{OH})_2$ reacția se efectuează pe lamelă de microscop
$\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ hexahidroxostibiat de potasiu (piroantimoniat de potasiu)	Na^+ Mg^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> neutru, slab bazic (pH>7) 	$\text{Na}^+ + \text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6] = \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6] + \text{K}^+$ precipitat alb $\text{Mg}^{2+} + 2\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6] = \text{Mg}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2 + 2\text{K}^+$ precipitat alb	<ul style="list-style-type: none"> în mediu acid precipită $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ hexanitrocobaltiatul de sodiu	K^+ NH_4^+	<ul style="list-style-type: none"> neutru, acetic (pH=3-7) 	$2\text{K}^+ + \text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] = \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + 2\text{Na}^+$ precipitat galben-brun $2\text{NH}_4^+ + \text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] = (\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + 2\text{Na}^+$ precipitat galben-brun	<ul style="list-style-type: none"> ionii HO^- și I^- deranjează reacția.
$\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ hexanitrocupriatul de plumb și sodiu	K^+ NH_4^+	<ul style="list-style-type: none"> neutru, slab acetic 	$2\text{K}^+ + \text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6] = \text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6] + 2\text{Na}^+$ precipitat negru (cristale pătrate) $2\text{NH}_4^+ + \text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6] = (\text{NH}_4)_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6] + 2\text{Na}^+$ precipitat negru (cristale pătrate)	<ul style="list-style-type: none"> anionii X^- deranjează reacția precipitatul obținut este negru cristalin pe un fond verde (datorită culorii reactivului) reacția se efectuează pe lamelă de microscop
HClO_4	K^+ , NH_4^+	<ul style="list-style-type: none"> acid 	$\text{K}^+ + \text{HClO}_4 = \text{KClO}_4 + \text{H}^+$ precipitat alb	<ul style="list-style-type: none"> precipitatul este insolubil în apă
NH_4OH	Mg^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> bazic 	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{NH}_4\text{OH} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+$ precipitat alb gelatinos	<ul style="list-style-type: none"> precipitarea este incompletă

$K_2[HgI_4] + KOH$ (reactiv Nessler)	NH_4^+	<ul style="list-style-type: none"> • puternic bazic (exces de KOH) 	$NH_3 + 2K_2[HgI_4] + 3KOH = \left[\begin{array}{c} Hg \\ / \quad \backslash \\ O \quad NH_2 \\ \backslash \quad / \\ Hg \end{array} \right] I + 7KI + H_2O$ <p style="text-align: center;">precipitat brun-portocaliu</p>	<ul style="list-style-type: none"> • ionul de Mg^{2+} formează, în mediu de KOH, un precipitat alb gelatinos $Mg(OH)_2$. • reacția este specifică ionului de NH_4^+
KOH	NH_4^+ Mg^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> • puternic bazic 	$NH_4^+ + KOH = NH_3 \uparrow + K^+ + H_2O$ $Mg^{2+} + 2KOH = Mg(OH)_2 + 2K^+$ <p style="text-align: center;">precipitat alb</p>	<ul style="list-style-type: none"> • NH_3 se identifică cu reactiv Nessler
Na_2HPO_4	Mg^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> • NH_3-NH_4Cl (pH=8-9) 	$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_4OH \xrightarrow{NH_4Cl} MgNH_4PO_4 + H_2O$ <p style="text-align: center;">precipitat alb cristalin</p>	<ul style="list-style-type: none"> • reacția decurge în prezență de NH_4Cl pentru a se evita precipitarea hidroxidului de magneziu • se efectuează pe lamelă de microscop
I_2/I^-	Mg^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> • KOH 	$I_2 + 2HO^- = I^- + IO^- + H_2O$ $Mg^{2+} + 2HO^- = Mg(OH)_2$ <p>-se obține un precipitat roșu-brun (se absoarbe I_2 pe $Mg(OH)_2$)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • se adaugă KOH până la decolorarea soluției de I_2, iar la adăugarea de Mg^{2+} se consumă HO^- și primul echilibru se deplasează spre stânga
$H_2C_4H_4O_6$ Acid tartric	K^+	<ul style="list-style-type: none"> • pH=4-5 	$K^+ + HC_4H_4O_6^- = KHC_4H_4O_6$ <p style="text-align: center;">precipitat alb cristalin</p>	<ul style="list-style-type: none"> • în mediu bazic se formează tartrat solubil • în mediu puternic acid se reface acidul tartric • se lucrează în mediu tampon $CH_3COOH-CH_3COONa$ • solubilitatea crește cu

				temperatura, deci pentru mărirea sensibilității reacției trebuie să se răcească soluția.
 <p>Dipicrilamină</p>	K^+ , NH_4^+	<ul style="list-style-type: none"> • neutru 	 <p>precipitat roșu-portocaliu</p>	<ul style="list-style-type: none"> • reacția este sensibilă • interferă: NH_4^+, Cs^+, Rb^+
 <p>Magnezon I (p-nitrobenzen azo- rezorcina)</p>	Mg^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> • KOH 	 <p>precipitat albastru</p>	<ul style="list-style-type: none"> • reacția decurge în două etape: mai întâi se obține $Mg(OH)_2$ (alb gelatinos) și apoi acesta va reacționa cu reactivul organic formând un lac albastru
 <p>Magnezon II (p-nitrobenzen azo- naftol)</p>	Mg^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> • KOH 	 <p>precipitat albastru</p>	<ul style="list-style-type: none"> • reacția decurge în două etape: mai întâi se obține $Mg(OH)_2$ (alb gelatinos) și apoi acesta va reacționa cu reactivul organic formând un lac albastru
 <p>Chinalizarină</p>	Mg^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> • KOH 	 <p>precipitat albastru</p>	<ul style="list-style-type: none"> • se obține un precipitat (lac) albastru

3.2.3. Analiza unei probe ce conține un amestec de cationi din grupa I analitică

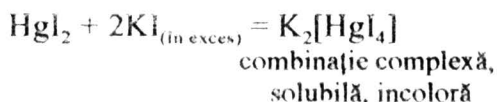
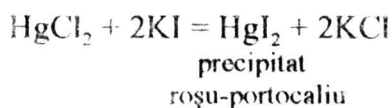
Modul de lucru:

Etapa 1. Dizolvarea probei. Într-un pahar Berzelius de 50mL se adaugă aproximativ 0,1-0,2g probă de analizat și 5-10 mL apă distilată (o microeprubetă). Se agită ușor, și dacă nu se dizolvă la rece sau la cald, se adaugă câteva picături de CH_3COOH 2N.

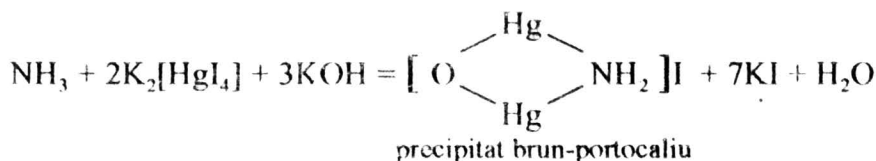
Etapa 2. Identificarea cationilor din soluția probei dizolvate.

a) **Identificarea ionului de NH_4^+ cu reactiv Nessler în prezența Na^+ , K^+ și Mg^{2+} .** Într-o microeprubetă se ia o porțiune din soluția obținută, căreia i se adaugă reactiv Nessler ($\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$) în exces de hidroxid alcalin. În cazul în care proba conține ioni de NH_4^+ se obține un precipitat brun-portocaliu (sau pentru cantități mai mici de NH_4^+ , o opalescență galben-brună).

Obținerea tetraiodomercuriatului de potasiu ($\text{K}_2[\text{HgI}_4]$):



Reacția de identificare a ionului NH_4^+ cu reactiv Nessler este:



Deoarece în soluția reactivului Nessler se găsește și ioni de HO^- și I^- , reacția este deranjată de ioniile metalelor grele care formează hidroxizi și ioduri greu solubile.

b) **Identificarea ionului de K^+ .** Dacă proba conține ionul de amoniu, identificarea ionului de K^+ se realizează *numai* după eliminarea amoniului prin calcinare. Într-un creuzet de porțelan se introduce o cantitate mică din probă și se calcinează. Se ia o porțiune din reziduu și se verifică cu reactiv Nessler (în exces de hidroxid alcalin) dacă s-a eliminat tot ionul de NH_4^+ din probă. Dacă reacția este negativă, reziduuul se reia, într-un pahar curat, cu apă distilată sau cu amestec CH_3COOH -apă distilată. Din soluția obținută se identifică ionul de K^+ cu reactivii caracteristici (vezi tabelul 3).

c) **Identificarea ionului de Na^+ .** Ionul de Na^+ se poate identifica în prezența celorlalți cationi din grupa I analitică, din soluția obținută la dizolvarea probei (etapa I), cu acetat de uranil în mediu neutru sau slab acetic. Reacția se efectuează pe lamelă de microscop.

Ionul de Mg^{2+} nu deranjează reacția, dimpotrivă prezența acestuia duce la mărirea sensibilității, obținându-se cristale octaedrice de culoare galben-verzui, de

sensibilității, obținându-se cristale octaedrice de culoare galben-verzu, de $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COOH})_6$. Identificarea ionului de Na^+ cu piroantimoniat de potasiu, $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, se poate face *numai* din probele care nu conțin ioni de Mg^{2+} sau dacă conțin, *numai după separarea* lui sub formă de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ cu KOH . Pentru a mărit viteza reacției ionului de Na^+ cu $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ este necesară formarea unor germeni de cristalizare. În acest scop se frecă pereții interiori ai cprubetei cu o baghetă de sticlă.

d) *Identificarea ionului de Mg^{2+}* . Ionul de Mg^{2+} se poate identifica în prezența celorlalți cationi din grupa I analitică, din soluția inițială (etapa I) cu KOH sau NaOH , cu reactivii prezentați în tabelul I, cu excepția $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, care reacționează și cu ionul de Na^+ .

Observație:

Pentru identificarea unui cation se vor face mai multe reacții, cu reactivi diferiți, iar fiecare reacție se va face de două ori.

3.2.4. Întrebări și probleme

1) De ce reacția de identificare a ionului de Na^+ cu acetat de uranil sau cu acetat de uranil și magneziu se realizează în mediu neutru sau de acid acetic ?

2) De ce reacția de identificare a ionului de Na^+ cu $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ trebuie să se efectueze în mediu neutru sau slab alcalin ?

3) Ionul de NH_4^+ se poate identifica în prezența ionului de K^+ ? Dar ionul de K^+ în prezența ionului de NH_4^+ ?

4) De ce reacțiile de identificare ale ionului de K^+ cu $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ și cu $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ se recomandă să se efectueze în mediu neutru sau de acid acetic ?

5) De ce ordinea de adăugare a reactivilor în cazul precipitării MgNH_4PO_4 este: NH_3 , NH_4Cl și apoi Na_2HPO_4 ?

6) Reactivul Nessler este considerat reactiv specific pentru ionul de NH_4^+ . Există totuși o serie de ioni care îngreunează reacția de identificare. Care sunt aceștia și cum se realizează identificarea ionului de NH_4^+ în prezența lor ?

7) Se poate identifica ionul de Mg^{2+} cu Magnezon I sau Magnezon II în mediu tampon $\text{NH}_3\text{--NH}_4\text{Cl}$? Dar cu Na_2HPO_4 ? De ce ?

8) Anionii halogenură deranjează reacțiile de identificare ale ionilor de K^+ și NH_4^+ cu $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ și $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$?

9) Se consideră o soluție 10^{-2}M de MgCl_2 . Care este domeniul de pH pentru precipitarea ionului de Mg^{2+} sub forma de hidroxid ?

Se dă: $P_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 4 \cdot 10^{-12}$

Calcularea pH-ului de precipitare a ionului de Mg^{2+} sub formă de $Mg(OH)_2$, se realizează cu relația (114):

$$pH = 14 + \frac{1}{2} \lg P_{s_{Mg(OH)_2}} - \frac{1}{2} \lg c_{Mg^{2+}}$$

a) ionul de Mg^{2+} începe să precipite la pH:

$$pH = 14 + \frac{1}{2} \lg 4 \cdot 10^{-12} - \frac{1}{2} \lg 10^{-2} = 9,30$$

b) ionul de Mg^{2+} este considerat precipitat cantitativ când $[Mg^{2+}]_{(in\ solutie)} \leq 10^{-6}$ ionig/L

$$pH = 14 + \frac{1}{2} \lg 4 \cdot 10^{-12} - \frac{1}{2} \lg 10^{-6} = 11,30$$

◆ Deci intervalul de pH este: $9,30 \leq pH \leq 11,30$

10) Cum se modifică pH-ul inițial de precipitare al $Mg(OH)_2$ dintr-o soluție de $MgCl_2$ 10^{-2} M, care conține și 10^{-1} M EDTA?

Se dă: $\beta_{MgY^{2-}} = 10^8$, $P_{s_{Mg(OH)_2}} = 4 \cdot 10^{-12}$

a) în absența EDTA-ului ionul de Mg^{2+} precipită la pH=9,30 calculat cu relația (114).

b) în prezența EDTA-ului ionul de Mg^{2+} trece în complexonat conform reacției:



Concentrația ionului de Mg^{2+} liberă în soluție se calculează cu relația (83):

$$[Mg^{2+}] = \frac{[MgY^{2-}]}{\beta_{MgY^{2-}} \cdot [Y^{4-}]} = \frac{10^{-2}}{10^8 \cdot 10^{-1}} = 10^{-9}$$

iar pH-ul de precipitare după relația (114):

$$pH = 14 + \frac{1}{2} \lg 4 \cdot 10^{-12} - \frac{1}{2} \lg 10^{-9} = 12,80$$

11) La 2mL soluție de Mg^{2+} 10^{-2} M se adaugă 8mL soluție de NH_3 0,1M. Se formează precipitat de $Mg(OH)_2$ sau nu ?

Ce cantitate de NH_4Cl trebuie să i se adauge soluției pentru a nu se forma precipitatul (sau să se dizolve precipitatul de $Mg(OH)_2$?

Se dă: $K_b = 10^{-5}$; $P_{s_{Mg(OH)_2}} = 4 \cdot 10^{-12}$; $M_{NH_4Cl} = 53,5$

După amestecarea celor două soluții, concentrația ionului de Mg^{2+} și de NH_3 se calculează cu relația (7):

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

$$c_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{10} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$c_{\text{NH}_3} = \frac{8 \cdot 10^{-1}}{10} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

pH-ul soluției de NH_3 se calculează cu relația (36a):

$$\text{pH} = 7 + 4,5 + \frac{1}{2} \lg 8 \cdot 10^{-2} \rightarrow \text{pH} = 10,95$$

pH-ul de precipitare al $\text{Mg}(\text{OH})_2$ conform relației (114) este 9,30 (vezi problema 9).

◆ Deci, la $\text{pH} = 10,95$ precipită $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

La adăugare de NH_4Cl se obține o soluție tampon $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ al cărui pH se calculează cu ajutorul relației (59):

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \left[\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right]$$

Pentru a nu precipita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ trebuie ca pH-ul soluției să fie mai mic de 9,30.

$$9,3 = 9 + \lg \frac{8 \cdot 10^{-2}}{[\text{NH}_4^+]} \rightarrow \lg \frac{8 \cdot 10^{-2}}{[\text{NH}_4^+]} = 0,3$$

$$-2 + \lg 8 - \lg [\text{NH}_4^+] = 0,3 \rightarrow [\text{NH}_4^+] = 10^{-1,4} \rightarrow [\text{NH}_4^+] = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$m_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 53,5 \rightarrow m_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 2,14 \text{ g/L}$$

sau 0,0214g NH_4Cl /10mL soluție.

12) La 10mL soluție CH_3COONa $1,1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ se adaugă 1mL soluție de Mg^{2+} $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Să se precizeze dacă ionul de Mg^{2+} precipită sau nu ca $\text{Mg}(\text{OH})_2$ și de ce ?

Se dă: $K_{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 10^{-5}$; $P_{s_{\text{Mg}(\text{OH})_2}} = 4 \cdot 10^{-12}$

După amestecarea celor două soluții concentrația ionului de Mg^{2+} și a CH_3COONa se calculează cu relația (7) :

$$c_1 V_1 = c_2 V_2 \quad \left[\text{Mg}^{2+} \right] = \frac{1,1 \cdot 10^{-2} \cdot 1}{11} \rightarrow \left[\text{Mg}^{2+} \right] = 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{1,1 \cdot 10^{-1} \cdot 10}{11} \rightarrow [\text{CH}_3\text{COONa}] = 10^{-1} \text{ M}$$

pH-ul soluției de CH_3COONa se calculează cu relația (42):

$$\text{pH} = 7 + 2,5 + \frac{1}{2} \lg 10^{-1} \rightarrow \text{pH} = 9,00$$

iar pH-ul de precipitare al ionului de Mg^{2+} sub formă de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se calculează cu relația (114):

$$\text{pH} = 14 + \frac{1}{2} \lg 4 \cdot 10^{-12} - \frac{1}{2} \lg 10^{-3} \rightarrow \text{pH} = 9,80$$

a) În soluția de CH_3COONa ionul de Mg^{2+} nu precipită sub formă de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, deoarece pH-ul soluției de acetat de sodiu este mai mic decât pH-ul de precipitare a Mg^{2+} sub formă de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

sau

b) Conform relației (86) pentru ca ionul de Mg^{2+} să precipite ca $\text{Mg}(\text{OH})_2$ trebuie ca:

$$\begin{aligned} [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{HO}^-]^2 &> P_{\text{Mg}(\text{OH})_2} \\ [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{HO}^-]^2 &= 10^{-3} \cdot (10^{-5})^2 = 10^{-13} < P_{\text{Mg}(\text{OH})_2} (= 4 \cdot 10^{-12}) \end{aligned}$$

◆ Deci, ionul de Mg^{2+} nu precipită ca $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

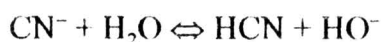
13) La 10 mL soluție de KCN $1,1 \cdot 10^{-2}$ M se adaugă 1 mL soluție de Mg^{2+} $1,1 \cdot 10^{-2}$ M. Să se precizeze dacă ionul de Mg^{2+} precipită sau nu ca $\text{Mg}(\text{OH})_2$ și de ce ?

Se dă: $K_a = 10^{-9}$, $P_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 4 \cdot 10^{-12}$

La amestecarea soluțiilor concentrația ionilor de Mg^{2+} și a KCN devin conform relației (7):

$$\begin{aligned} [\text{Mg}^{2+}] &= \frac{1 \cdot 1,1 \cdot 10^{-2}}{11} \rightarrow [\text{Mg}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M} \\ [\text{KCN}] &= \frac{10 \cdot 1,1 \cdot 10^{-2}}{11} \rightarrow [\text{KCN}] = 10^{-1} \text{ M} \end{aligned}$$

pH-ul soluției de KCN se calculează cu relația (42):



$$\text{pH} = 7 + 4,5 - 0,5 \rightarrow \text{pH} = 11,00$$

pH-ul de precipitare al $\text{Mg}(\text{OH})_2$ este, conform relației (114), $\text{pH} = 9,80$.

a) Ionul de Mg^{2+} precipită sub formă de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ în soluție de KCN, deoarece pH-ul de precipitare al hidroxidului de magneziu este mai mic decât pH-ul soluției de KCN.

sau

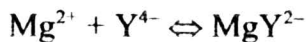
b) Conform relației (86):

$$[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{HO}]^2 = 10^{-3} \cdot (10^{-3})^2 = 10^{-9} > P_{S_{\text{Mg}(\text{OH})_2}} (= 4 \cdot 10^{-12})$$

14) Să se calculeze constanta condițională $\beta_{(H)}$ pentru complexonatul de magneziu (MgY^{2-}) în CH_3COOH 10^{-1}M și în soluție $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ (de concentrații egale $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$ fiecare).

Se dă: $\beta_{\text{MgY}^{2-}} = 10^9$, constantele de aciditate ale EDTA-ului ($K_{a_1} = 10^{-2}$, $K_{a_2} = 10^{-3}$, $K_{a_3} = 10^{-6}$, $K_{a_4} = 10^{-10}$), $K_{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 10^{-5}$, $K_{b_{\text{NH}_3}} = 10^{-5}$

În prezența EDTA-ului ionul de Mg^{2+} se complexează conform reacției:



Constanta condițională se calculează cu ajutorul relației (72):

$$\beta_{(H)} = \frac{\beta_{\text{MgY}^{2-}}}{\alpha_{(H)}}$$

a) în CH_3COOH 10^{-1}M

-pH-ul soluției de CH_3COOH se calculează cu relația (34a):

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot 5 + \frac{1}{2} \cdot 1 \rightarrow \text{pH} = 3,00$$

Coefficientul de reacție competitivă $\alpha_{(H)}$ se calculează cu relația (71):

$$\alpha_{(H)} = 1 + \frac{10^{-3}}{10^{-10}} + \frac{10^{-6}}{10^{-16}} + \frac{10^{-9}}{10^{-19}} + \frac{10^{-12}}{10^{-21}} \rightarrow \alpha_{(H)} \cong 2 \cdot 10^{10}$$

$$\beta_{(H)} = \frac{10^9}{2 \cdot 10^{10}} \rightarrow \beta_{(H)} = 5 \cdot 10^{-2}$$

◆ Deci, complexonatul de magneziu este instabil în mediu de CH_3COOH cu $\text{pH} = 3,00$.

b) în $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$

-pH-ul soluției tampon de $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ se calculează cu relația (59) :

$$\text{pH} = \text{p}K_a = 9,00$$

Coefficientul de reacție competitivă, $\alpha_{(H)}$, la pH=9,00 este:

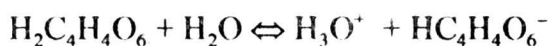
$$\alpha_{(H)} = 1 + \frac{10^{-9}}{10^{-10}} + \frac{10^{-18}}{10^{-16}} + \frac{10^{-27}}{10^{-19}} + \frac{10^{-36}}{10^{-21}} \rightarrow \alpha_{(H)} = 11$$

$$\beta_{(H)} = \frac{10^9}{11} \rightarrow \beta_{(H)} = 8,26 \cdot 10^7$$

◆ În soluție tampon $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$, la pH=9, complexonatul de magneziu este stabil.

15) Care este pH-ul optim de precipitare cantitativă a ionului de K^+ sub formă de tartrat acid de potasiu ?

Se dă: $K_{a_1, \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6} = 10^{-3}$, $P_{s, \text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6} = 4 \cdot 10^{-4}$, $c_{\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6} = 1\text{M}$



Din constanta de aciditate:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-]}{[\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]}$$

și din produsul de solubilitate:

$$P_s = [\text{K}^+] \cdot [\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-]$$

și ținând seama că, pentru ca ionul de K^+ să precipite cantitativ din soluție, cu acid tartric, trebuie ca concentrația lui să fie mai mică de 10^{-5} ionig/L.

Se calculează pH-ul substituind valorile în relația:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-3} \cdot 1 \cdot 1 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 10^{-4}} \rightarrow \text{pH}=4,60 \text{ (soluție tampon } \text{CH}_3\text{COOH-CH}_3\text{COONa)}$$

16) Într-o analiză generală de cationi, filtratul rămas după separarea cationilor din grupele V-II analitice are pH=8. Considerând că valoarea concentrației ionului de Mg^{2+} este de 10^{-3} ionig/L, iar a concentrației de NH_4^+ este 1M, să se calculeze cantitatea de NaOH ce trebuie adăugată la 10mL de filtrat pentru ca ionul de Mg^{2+} să precipite sub formă de hidroxid.

Se dă: $K_{b, \text{NH}_3} = 10^{-5}$, $P_{s, \text{Mg}(\text{OH})_2} = 4 \cdot 10^{-12}$, $M_{\text{NaOH}} = 40$

Filtratul are pH=8 dat de soluția tampon $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$. Din relația (59):

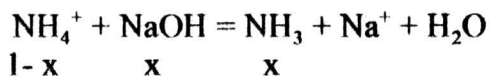
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \left[\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \right]$$

se calculează concentrația de NH_3 din soluția tampon cu $\text{pH}=8$:

$$8 = 9 + \lg[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{NH}_3]=10^{-1}\text{M}$$

Ionul de Mg^{2+} precipită la $\text{pH}=9,80$ (calculat cu relația (114)).

Ionul de NH_4^+ reacționează cu NaOH :



$$[\text{NH}_3]_t = x+0,1$$

$$9,80 = 9 + \lg \frac{x+0,1}{1-x} \rightarrow \frac{x+0,1}{1-x} = 6,31 \rightarrow x=0,85 \text{ mol NaOH /L}$$

$$\rightarrow m_{\text{NaOH}} = 40 \cdot 0,85 \cdot 10^{-2} = 0,34\text{g NaOH}$$

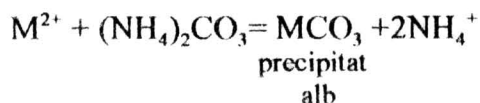
3.3. Grupa a-II-a analitică

3.3.1. Caracterizarea grupei

Din grupa a-II-a analitică fac parte cationii: Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} și Ra^{2+} . În laboratorul de chimie analitică calitativă se vor separa și identifica doar cationii: Ba^{2+} , Ca^{2+} și Sr^{2+} . Aceștia au pe ultimul nivel electronic 8 electroni și o singură stare de oxidare +2. Cationii grupei a-II-a analitice formează cu reactivii anorganici și organici atât săruri ușor solubile în apă (cloruri, azotați, acetati, sulfuri, bicarbonați), cât și săruri greu solubile (carbonați, sulfati, oxalați, fosfați, cromati, rodizonați, etc.). Ei pot forma, mai rar însă, combinații complexe. De exemplu, cu acidul etilendiaminotetraacetic (EDTA) sau cu sarea disodică a acestuia (Complexon III) se obțin combinații complexe interne, solubile incolore, în raport de combinare 1:1 și foarte stabile ($\beta_{MY^{2-}} \approx 10^8$).

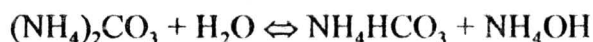
3.3.2. Condițiile de precipitare ale cationilor din grupa a-II-a analitică cu reactivul de grupă

Cationii din grupa a-II-a analitică pot fi separați de cationii grupei I analitice prin precipitare, la cald (60-70°C), cu reactivul de grupă, $(NH_4)_2CO_3$, în mediu tampon NH_3-NH_4Cl (pH=8-9):



unde: $M^{2+} = Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}$

În soluție apoasă $(NH_4)_2CO_3$ hidrolizează puternic:



și deci ionul CO_3^{2-} se găsește, în proporție de peste 70% sub formă de HCO_3^- , care formează cu ionii de Ba^{2+} , Ca^{2+} și Sr^{2+} bicarbonați solubili.

Pentru a deplasa echilibrul de hidroliză spre stânga (concentrație mare de CO_3^{2-}) se recomandă să se adauge amoniac, ceea ce va duce însă, la creșterea pH-ului peste 9,30, pH la care va precipita parțial și ionul de Mg^{2+} alături de cationii grupei a-II-a analitice, sub formă de hidroxid. Pentru a evita acest fapt se adaugă NH_4Cl până când pH-ul soluției atinge valoarea 8-9.

Încălzirea la 60-70°C are rolul de a măări viteza reacției de precipitare, de a favoriza formarea unui precipitat cristalin ușor filtrabil și de a deplasa echilibrul:



spre stânga. Carbonatul de amoniu solid conține cantități mari de carbamat de amoniu. În

condițiile de precipitare ale cationilor din grupa a-II-a analitică cu reactivul de grupă precipită aproape toți ionii metalelor grele (sub formă de carbonați, carbonați bazici sau hidroxizi) cu excepția cationilor din grupa I analitică. Din această cauză, grupa a-II-a analitică se precipită *numai* după separarea cationilor din grupele analitice superioare.

3.3.3. Identificarea cationilor din grupa a-II-a analitică

Cationii din grupa a-II-a analitică au o comportare chimică asemănătoare față de majoritatea reactivilor analitici (deosebiri există numai în ceea ce privește solubilitatea compușilor obținuți, vezi tabelul 4).

În tabelul 5 sunt prezentați reactivii mai importanți și condițiile optime de lucru pentru identificarea cationilor din grupa a-II-a analitică.

Se observă că reactivii nu sunt specifici și deci identificarea cationilor din grupa a-II-a analitică nu se poate realiza în prezență cu rezultate mulțumitoare (excepție face ionul de bariu care se identifică, în prezența ionilor de calciu și de stronțiu, cu $K_2Cr_2O_7$ în mediu tampon $CH_3COOH-CH_3COONa$). De aceea, s-a propus identificarea ionilor de Ba^{2+} , Ca^{2+} și Sr^{2+} după o separare prealabilă (vezi subcapitolul 3.3.4.).

Tabel 4

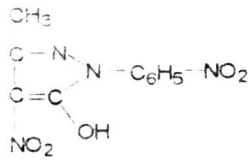
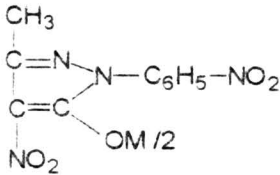
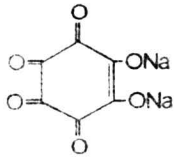
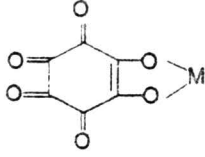
Produsele de solubilitate ale unor compuși anorganici ai cationilor din grupa a-II-a analitică

Anionul	Cationul		
	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
CO_3^{2-}	$5 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-9}$
HO^-	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$
SO_4^{2-}	$6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-10}$
$C_2O_4^{2-}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$
CrO_4^{2-}	-	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-10}$
F^-	$4 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-6}$

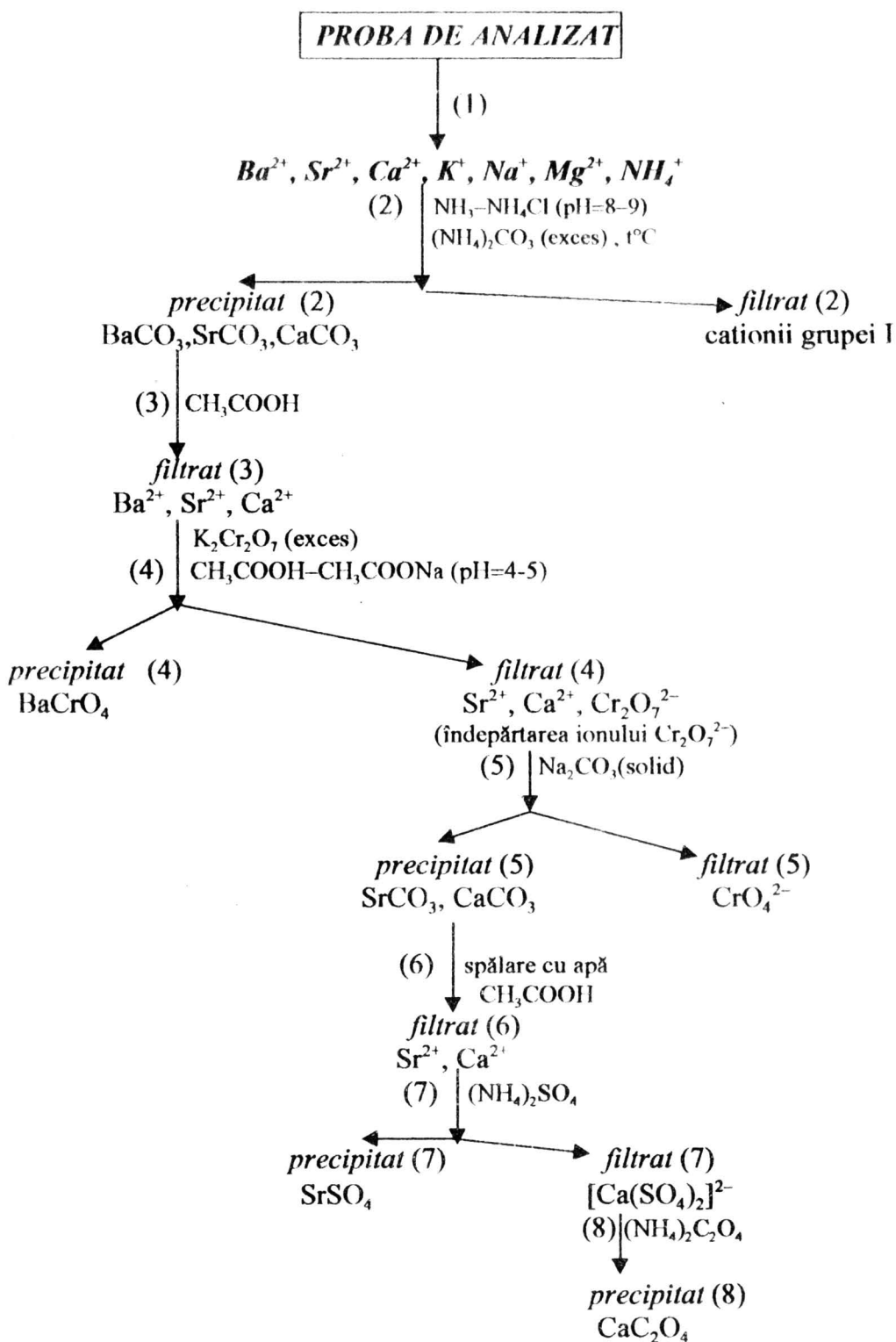
Reacții analitice mai importante ale cationilor din grupa a-II-a analitică

Reactivul	Ionii	Mediul de reacție	Reacția analitică	Observații
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Ba^{2+} Ca^{2+} Sr^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> neutru sau tampon $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ (pH=8-9) 	$\text{M}^{2+} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{MCO}_3 + 2\text{NH}_4^+$ precipitate albe cristaline	<ul style="list-style-type: none"> precipitatele sunt solubile în acizi minerali diluați și chiar în acid acetic (reacția decurge cu efervescentă)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sau H_2SO_4 (dil.)	Ba^{2+} Sr^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> acid (HCl diluat) 	$\text{M}^{2+} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{MSO}_4 + 2\text{NH}_4^+$ precipitate albe cristaline $\text{CaSO}_4 + \text{Ba}^{2+} = \text{BaSO}_4\downarrow + \text{Ca}^{2+}$	<ul style="list-style-type: none"> BaSO_4 și SrSO_4 se dizolvă în două etape: <ol style="list-style-type: none"> transformare în carbonat solubilizare cu CH_3COOH CaSO_4 este solubil în $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, deoarece se formează complexul $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ba^{2+} Ca^{2+} Sr^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> neutru sau slab acetic (pH=3-5) 	$\text{M}^{2+} + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{MC}_2\text{O}_4 + 2\text{NH}_4^+$ precipitate albe cristaline	<ul style="list-style-type: none"> BaC_2O_4 este solubil în CH_3COOH la cald SrC_2O_4 este parțial solubil în CH_3COOH CaC_2O_4 este insolubil în CH_3COOH
Na_2HPO_4	Ba^{2+} Ca^{2+} Sr^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> neutru sau tampon $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 	$\text{M}^{2+} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 = \text{MHPO}_4 + 2\text{Na}^+$ precipitate albe amorfă	<ul style="list-style-type: none"> în prezența ionului de NH_4 se formează fosfați neutri

		(pH=8–9)	$3M^{2+} + 2HPO_4^{2-} + 2NH_4OH =$ $M_3(PO_4)_2 + 2NH_4^+ + 2H_2O$ precipitate albe	
$K_4[Fe(CN)_6]$	Ba^{2+} Ca^{2+} Sr^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> • tampon NH_3-NH_4Cl 	$M^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} + 2NH_4^+ = M(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$ precipitate albe	<ul style="list-style-type: none"> • interferă: Mg^{2+}
K_2CrO_4	Ba^{2+} Sr^{2+} Ba^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> • neutru, slab bazic (pH=6–8) • CH_3COOH pH=3–5 	$M^{2+} + CrO_4^{2-} = MCrO_4$ precipitate galbene $Ba^{2+} + CrO_4^{2-} = BaCrO_4$ precipitat galben	<ul style="list-style-type: none"> • $SrCrO_4$ este solubil în acid acetic, spre deosebire de $BaCrO_4$
$K_2Cr_2O_7$	Ba^{2+} Ba^{2+} Sr^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> • tampon $CH_3COOH-CH_3COONa$ (pH=3–5) <p>pH>6</p>	$Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2CrO_4^{2-} + 2H^+$ $BaCl_2 + CrO_4^{2-} = BaCrO_4 + 2Cl^-$ precipitat galben sau reacția totală: $K_2Cr_2O_7 + 2BaCl_2 + H_2O + 2CH_3COONa =$ $2BaCrO_4 + 2CH_3COOH + 2KCl + 2NaCl$ $Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2CrO_4^{2-} + 2H^+$ $M^{2+} + CrO_4^{2-} = MCrO_4$ precipitat galben	<ul style="list-style-type: none"> • CH_3COONa are rolul de a reacționa cu HCl care se obține din reacție, deoarece în mediu de acid acetic $BaCrO_4$ este greu solubil • reacția este selectivă pentru ionul de Ba^{2+} și se folosește pentru identificarea acestuia în prezența Sr^{2+} și Ca^{2+} • la pH>6 precipită și $SrCrO_4$

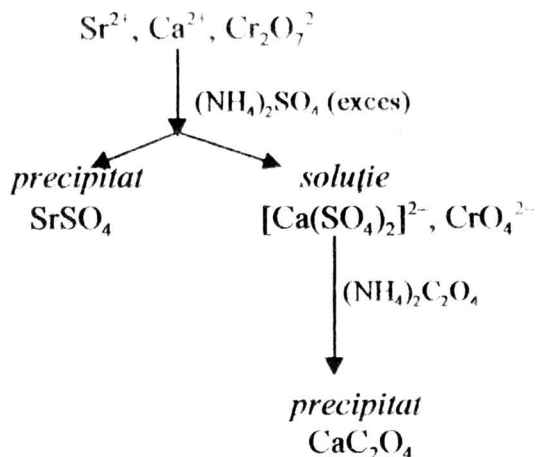
 <p>Acid picrolonic</p>	Ba^{2+} Ca^{2+} Sr^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> • neutru 	 <p>precipitate galbene</p>	<ul style="list-style-type: none"> • reacția este sensibilă • precipitatele sunt solubile în acizi • precipitatul de calciu este cel mai greu solubil
 <p>Rodizonat de sodiu</p>	Ba^{2+} Sr^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> • neutru 	 <p>precipitate roșu-brun</p>	<ul style="list-style-type: none"> • reacția se efectuează pe hrtie de filtru • în mediu de HCl în rodizonatul de stronțiu se solubilizează și culoarea dispare (se formează rodizonat acid), iar în cazul rodizonatului de bariu culoarea se intensifică (roșu aprins)
<p>Reacții în flacără</p>	Ba^{2+} Ca^{2+} Sr^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> • HCl diluat 	<p>$BaCl_2$ –flacără verde $SrCl_2$– flacără roșu-carmin $CaCl_2$–flacără roșu-cărămiziu</p>	<ul style="list-style-type: none"> • reacția se efectuează pe un fir de platină sau o mină de grafit (vezi subcapitolul "Tehnica efectuării reacțiilor analitice de identificare")

3.3.4. Schema de separare a unui amestec de cationi din grupele I-II analitice



Observatie:

Cu filtratul (4) se poate proceda și astfel:



3.3.5. Analiza unui amestec de cationi din grupele I-II analitice

Modul de lucru:

Etapa 1. Dizolvarea probei. Într-un pahar Berzelius de 50mL se adaugă aproximativ 0,1–0,2g probă de analizat și 5–10mL apă distilată. Se agită ușor, și dacă substanța nu se dizolvă la rece și nici la cald, se adaugă câteva picături de acid diluat (acetic sau clorhidric).

Etapa 2. Separarea cationilor din grupa a-II-a analitică de cationii din grupa I analitică. Probei dizolvate i se adaugă o soluție diluată de amoniac (1–2N), în picătură și sub agitare, până la miros slab și apoi o soluție diluată de clorură de amoniu (1–2N) până la obținerea unui pH al soluției de aproximativ 8–9 (se verifică cu hârtie indicatoare de pH). Se adaugă apoi soluție de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ în exces (5–10mL – aproximativ o microeprubetă) pentru precipitarea cantitativă a ionilor de Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} sub formă de carbonați (precipitatul (2)):



Se încălzește până la o temperatură de aproximativ 60–70°C.

După depunerea precipitatului (2), se verifică dacă precipitarea a fost cantitativă și se filtrează, la început soluția și apoi se trece pe hârtia de filtru și precipitatul. Se spală precipitatul cu o cantitate mică de apă distilată. Pe hârtia de filtru se găsește carbonații de bariu, stronțiu și calciu, iar în filtratul (2), după concentrare, se identifică ionii de sodiu, potasiu și magneziu conform celor indicate la grupa I analitică.

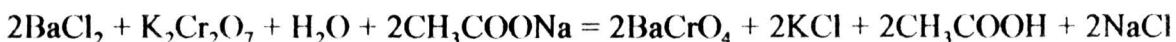
Separarea cationilor din grupa a-II-a analitică.

Etapa 3. Dizolvarea precipitatului (2). Deoarece carbonații se dizolvă ușor în acizi, precipitatul (2) se dizolvă prin tratarea lui cu o soluție diluată de CH_3COOH (1–2N) direct pe hârtia de filtru:



Soluția de acetati obținută, filtratul (3), se prinde într-un pahar curat.

Etapa 4. Separarea ionilor de Ba^{2+} de ionii de Sr^{2+} și Ca^{2+} . Filtratului (3) i se adaugă o soluție diluată de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1–2N) *în exces* și 2–3mL soluție de CH_3COONa , 1–2N (aproximativ o jumătate de microeprubetă). Dacă proba conține ioni de Ba^{2+} se formează un precipitat galben de BaCrO_4 :



care se filtrează. Filtratul(4) colorat în *portocaliu* conține ionii de Sr^{2+} , Ca^{2+} și excesul de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Etapa 5. Eliminarea excesului de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ din filtrat. În filtratul (4) se adaugă, *cu atenție*, Na_2CO_3 solid până nu se mai produce efervescentă datorită neutralizării excesului de acid acetic prezent în filtrat:

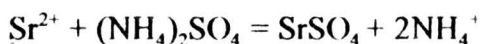


Excesul de Na_2CO_3 adăugat formează cu ionii de Sr^{2+} și Ca^{2+} carbonați greu solubili, iar ionul $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (portocaliu) trece în ionul CrO_4^{2-} (galben), mai stabil în mediul slab bazic creat de Na_2CO_3 .

Se filtrează precipitatul (5) de carbonați și se spală cu apă distilată. Ionul cromat rămâne în filtrat.

Etapa 6. Dizolvarea precipitatului (5). Dizolvarea se face în acid acetic diluat, 1–2N (vezi etapa 3).

Etapa 7. Separarea ionului de Sr^{2+} de ionul de Ca^{2+} . Filtratului (6) i se adaugă o soluție de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (1–2N) *în exces*, se agită, se încălzește ușor, se răcește și după 5–10 minute se filtrează precipitatul de SrSO_4 (alb):



ionul de Ca^{2+} rămâne în soluție sub formă de $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$.

Etapa 8. Identificarea ionului de Ca^{2+} . Filtratului (7) limpede (sau unei porțiuni din filtrat) i se adaugă o soluție de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (1–2N). Apariția unui precipitat alb indică prezența ionului de Ca^{2+} , în proba de analizat.

Observații:

1) Se recomandă să se verifice, pe o porțiune mică din filtratul (3) (câteva picături luate într-o microeprubetă) prezența sau absența ionului de Ba^{2+} cu soluție de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ în prezență de CH_3COONa . Dacă reacția este negativă nu se mai adaugă $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ filtratului (3) și se trece direct la etapa 7, separarea ionului de Sr^{2+} de ionul de Ca^{2+} .

- 2) Identificarea ionilor de Sr^{2+} și de Ca^{2+} se poate face și în prezența excesului de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (eliminându-se astfel etapele 5 și 6).
- 3) Separarea ionilor de Ba^{2+} , Sr^{2+} și Ca^{2+} se realizează numai în ordinea prezentată.
- 4) Precipitarea ionului de Sr^{2+} cu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (etapa 7) decurge cu viteză mică.
- 5) Dacă proba de analizat este solubilă în apă sau în apă-HCl, înseamnă că aceasta nu conține anionul SO_4^{2-} .
- 6) Prezența anionilor $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ și PO_4^{3-} deranjează mersul sistematic al analizei. În condițiile etapei 2 (mediu amoniacal, pH=8-9) precipită și ionul de Mg^{2+} alături de cationii grupii a-II-a analitice, sub formă de MgC_2O_4 și MgNH_4PO_4 (precipitate albe).
- 7) Ionul de NH_4^+ se identifică în soluția de la etapa 1, cu reactivul Nessler.
- 8) Se efectuează și identificarea în flacără.
- 9) După fiecare precipitare se verifică dacă aceasta s-a făcut cantitativ.

3.3.6. Întrebări și probleme

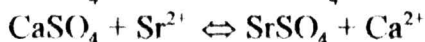
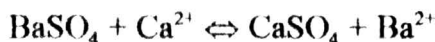
- 1) De ce trebuie reglat pH-ul soluției de precipitare a carbonaților cationilor din grupa a-II-a analitică în prezența cationilor din grupa I analitică, la pH=8-9 ?
- 2) Ce rol are soluția de NH_3 și respectiv soluția de NH_4Cl adăugate ?
- 3) De ce nu se reglează pH-ul la 8-9 cu o soluție de KOH sau de NaOH?
- 4) Precipitarea ionilor de Ba^{2+} , Sr^{2+} și Ca^{2+} sub formă de carbonați se poate face și cu Na_2CO_3 sau K_2CO_3 ? Justificați răspunsul.
- 5) De ce se recomandă încălzirea la o temperatură de 60-70°C și nu la o temperatură mai mare ?
- 6) De ce trebuie să se adauge exces de reactivi (în separările analitice) și cum se verifică acest lucru ?
- 7) De ce carbonații se dizolvă în CH_3COOH ? Ei se dizolvă în HCl sau în H_2SO_4 ?
- 8) De ce precipită numai ionul de Ba^{2+} cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ în mediu tampon $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$?
- 9) Separarea ionilor de Ba^{2+} și de Sr^{2+} se poate face și cu K_2CrO_4 ? Cum ?
- 10) De ce nu precipită ionul de Sr^{2+} sub formă de cromat în mediu de carbonat (etapa 5)?
- 11) Se poate face separarea ionului de Ba^{2+} de ionul de Sr^{2+} cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ numai în mediu de CH_3COOH sau numai în mediu de CH_3COONa ? Justificați răspunsul.
- 12) Cum se explică solubilitatea carbonaților greu solubili cu ajutorul produsului de solubilitate ?

13) Ionul de Sr^{2+} se poate identifica în prezența ionului de Ca^{2+} cu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ și cu $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$? Dar ionul de Ca^{2+} în prezența Sr^{2+} ?

14) Se pot separa cationii din grupa a-II-a analitică de cei din grupa I analitică cu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ în mediu de $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH}=8\text{-}9$), dacă proba de analizat conține și anionii $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ și PO_4^{3-} ?

15) De ce într-o analiză generală precipitarea cationilor de Ca^{2+} , Sr^{2+} și Ba^{2+} se realizează cu reactivul de grupă **numai** după separare cationilor din grupele analitice superioare?

16) În ce sens se deplasează echilibrele:

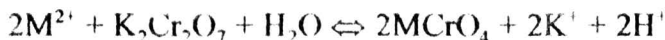
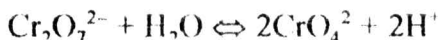


știind că: $P_{\text{S}_{\text{BaSO}_4}} = 1 \cdot 10^{-10}$, $P_{\text{S}_{\text{SrSO}_4}} = 3 \cdot 10^{-7}$, $P_{\text{S}_{\text{CaSO}_4}} = 6 \cdot 10^{-5}$, $P_{\text{S}_{\text{CaC}_2\text{O}_4}} = 4 \cdot 10^{-8}$,
 $P_{\text{S}_{\text{SrCO}_3}} = 10^{-5}$, $P_{\text{S}_{\text{CaCO}_3}} = 5 \cdot 10^{-9}$

17) La 8mL soluție de Ba^{2+} și Sr^{2+} 10^{-2}M (în concentrații egale) se adaugă 2mL soluție de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1M. a) Care este pH-ul optim de separare a celor doi ioni sub formă de cromati? b) Să se determine raportul $[\text{CH}_3\text{COONa}] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$ pentru pH-ul optim de separare.

Se dă: $K_h = 10^{-15}$, $P_{\text{S}_{\text{BaCrO}_4}} = 10^{-10}$, $P_{\text{S}_{\text{SrCrO}_4}} = 10^{-5}$

În soluție au loc reacțiile:



După amestecarea soluțiilor, concentrația ionilor de Ba^{2+} , Sr^{2+} și $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se calculează cu relația (7):

$$c_{\text{Ba}^{2+}} = c_{\text{Sr}^{2+}} = \frac{8 \cdot 10^{-2}}{10} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ ionig/L}$$

$$c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{2 \cdot 1}{10} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ ionig/L}$$

Precipitarea se realizează selectiv. La început precipită compusul mai greu solubil. Se consideră că doi ioni sunt separați cantitativ când primul ion este precipitat cantitativ (rămas neprecipitat mai puțin de 10^{-5} ionig/L), iar al doilea abia începe să precipite cu reactivul respectiv (depinde de concentrația inițială a lui).

Astfel, ionul de Ba^{2+} este precipitat cantitativ când concentrația lui în soluție rămâne mai mică de 10^{-5} ionig/L.

Pentru calcularea pH-ului se folosește relația (112):

$$pH = -\frac{1}{2} \lg K_h \cdot c + \lg P_s - \lg [M^{2+}]$$

$$pH = 8 - \lg \sqrt{2} - 10 + 5 \rightarrow pH=2,85$$

pH-ul la care începe să precipite ionul de Sr^{2+} se calculează cu relația (112):

$$pH = -\frac{1}{2} \lg K_h \cdot c + \lg P_s - \lg c_M$$

$$pH = 8 - \lg \sqrt{2} + \lg 10^{-5} - \lg 8 \cdot 10^{-3} \rightarrow pH=4,95$$

♦ Deci, pH-ul optim de separare al ionilor de Ba^{2+} de ionii Sr^{2+} sub formă de cromați este cuprins între 3-5 (mediu tampon $CH_3COOH-CH_3COONa$).

De exemplu, dacă se consideră pH-ul optim egal cu 4, cu ajutorul relației (59) se calculează raportul acid acetic-acetat:

$$pH = pK_a + \lg \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$4 = 5 + \lg \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \rightarrow \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 10^{-1}$$

18) O soluție conține $BaCl_2$ și $CaCl_2$ în concentrații egale ($10^{-3}M$). Se cere:

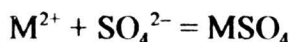
a) Concentrația ionilor SO_4^{2-} cnd încep să precipite $BaSO_4$ și $CaSO_4$.

b) Cantitatea (în g/L) de ioni de Ba^{2+} rămasă în soluție, în momentul în care începe precipitarea $CaSO_4$.

c) Care ar trebui să fie concentrația ionilor de Ca^{2+} în soluția inițială pentru ca el să precipite ca sulfat atunci când începe precipitarea $BaSO_4$?

Se dă: $P_{sBaSO_4} = 10^{-10}$, $P_{sCaSO_4} = 10^{-5}$, $M_{Ba} = 137$

Are loc reacția:



unde: $M^{2+} = Ca^{2+}$ și Ba^{2+}

a) Se aplică relația (85):

$$\bullet \text{ pentru } BaSO_4 \quad [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = P_{sBaSO_4} \rightarrow [SO_4^{2-}] = \frac{10^{-10}}{10^{-3}} = 10^{-7} \text{ ionig/L}$$

• pentru CaSO_4 $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = P_{\text{CaSO}_4} \rightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{10^{-5}}{10^{-3}} = 10^{-2}$ ionig/L

b) $[\text{Ba}^{2+}] = \frac{P_{\text{BaSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8}$ ionig/L (ionul de Ba^{2+} este precipitat cantitativ)

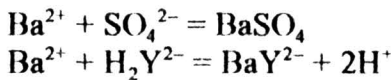
$$m_{\text{Ba}^{2+}} = 137 \cdot 10^{-8} \text{ g/L}$$

c) $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{P_{\text{CaSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{10^{-5}}{10^{-7}} = 10^2$ ionig/L (concentrație foarte mare, practic imposibil de realizat).

19) La 100mL soluție ce conține 0,0207g BaCl_2 se adaugă 10^{-4} moli EDTA. Ce cantitate, în grame, de Na_2SO_4 trebuie adăugată soluției pentru ca să înceapă precipitarea BaSO_4 în prezența și în absența EDTA-ului (nu se ține seama de efectul pH-ului) ?

Se dă: $P_{\text{BaSO}_4} = 10^{-10}$, $\beta_{\text{BaY}^{2-}} = 10^8$, $M_{\text{BaCl}_2} = 207$, $M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 142$

În soluție au loc reacțiile:



Se calculează concentrația ionului de Ba^{2+} cu relația (6a):

$$c_{\text{Ba}^{2+}} = \frac{0,0207}{0,1 \cdot 207} = 10^{-2} \text{ M}$$

și concentrația EDTA-ului:

$$c_{\text{EDTA}} = \frac{10^{-4}}{0,1} = 10^{-3} \text{ M}$$

• În absența EDTA-ului se aplică relația (85):

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{P_{\text{BaSO}_4}}{[\text{Ba}^{2+}]} \rightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8} \text{ ionig/L}$$

$$g \text{ Na}_2\text{SO}_4 = 142 \cdot 10^{-8} \text{ g/L} = 142 \cdot 10^{-9} \text{ g/100mL}$$

• În prezența EDTA-ului se calculează concentrația ionului de bariu cu relația (83) sau mai corect cu relația (80a), respectiv (82), (deoarece concentrația ligandului este mai mică decât concentrația ionului metalic).

Dacă se utilizează relația (83), concentrația ionului de Ba^{2+} liberă este:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{Ba}^{2+}]}{c_{\text{Ba}^{2+}}} = \frac{1}{1 + \beta \cdot [\text{Y}^{4-}]} = \frac{1}{1 + 10^8 \cdot 10^{-3}} = \frac{1}{1 + 10^5} \cong 10^{-5} \text{ ionig/L}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \alpha_0 \cdot c_{\text{Ba}^{2+}} \rightarrow [\text{Ba}^{2+}] = 10^{-5} \cdot 10^{-2} = 10^{-7} \text{ ionig/L}$$

Iar concentrația ionului SO_4^{2-} necesară precipitării ionului de Ba^{2+} ca BaSO_4 , în prezența EDTA-ului este:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{P_s}{[\text{Ba}^{2+}]} = 10^{-3} \text{ ionig/L}$$

sau

$$g \text{ Na}_2\text{SO}_4 = 142 \cdot 10^{-3} \text{ g/L} = 142 \cdot 10^{-4} \text{ g/100mL}$$

20) Să se calculeze solubilitatea BaSO_4 în moli și în g/L în:

- apă distilată
- H_2SO_4 10^{-2} M
- soluție saturată de CaSO_4
- soluție 10^{-3} M EDTA

Se dă: $P_{s\text{BaSO}_4} = 10^{-10}$, $P_{s\text{CaSO}_4} = 10^{-6}$, $M_{\text{BaSO}_4} = 233$, $\beta_{\text{BaY}^{2-}} = 10^9$

a) Se aplică relația (89):

$$s = \sqrt{P_s} \rightarrow s = \sqrt{10^{-10}} \rightarrow s = 10^{-5} \text{ moli/L} \rightarrow s = 233 \cdot 10^{-5} \text{ g/L}$$

b) Se aplică relația (92) (influența ionului comun asupra solubilității):

$$s = \frac{[\text{Ba}^{2+}]}{c_{\text{SO}_4^{2-}}} = \frac{P_s}{10^{-2}} \rightarrow s = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$s = 233 \cdot 10^{-8} \text{ g/L}$$

c) Concentrația ionului $[\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{P_{s\text{CaSO}_4}} = 10^{-3} \text{ mol/L}$

$$s = [\text{Ba}^{2+}] = \frac{10^{-10}}{10^{-3}} = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$s = 233 \cdot 10^{-7} \text{ g/L}$$

d) Se aplică relația (107):

$$s = \sqrt{P_s \cdot \alpha_{(X)}}$$

$$\alpha_{(X)} = 1 + \beta_{\text{BaY}^2} \cdot [Y^{4-}] \rightarrow \alpha_{(X)} = 1 + 10^9 \cdot 10^{-3} = 10^6$$

$$s = \sqrt{10^{-10} \cdot 10^6} = 10^{-2} \text{ mol/L} \rightarrow s = 233 \cdot 10^{-2} \text{ g/L}$$

21) Să se calculeze solubilitatea oxalatului de calciu în:

a) apă distilată

b) în soluție de oxalat de amoniu 10^{-2} M

c) în soluție de EDTA 10^{-3} M

d) în soluție de HCl cu $\text{pH}=1,00$

Se dă: $P_{\text{sCaC}_2\text{O}_4} = 4 \cdot 10^{-8}$, $\beta_{\text{CaY}^2} = 10^{11}$, $K_{a_1} = 6 \cdot 10^{-2}$, $K_{a_2} = 6 \cdot 10^{-5}$

a) Se aplică relația (89):

$$s = \sqrt{P_s} \rightarrow s = \sqrt{4 \cdot 10^{-8}} \rightarrow s = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

b) Se aplică relația (92):

$$s = \left[\text{Ca}^{2+} \right] = \frac{P_{\text{sCaC}_2\text{O}_4}}{c_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}} \rightarrow s = \frac{4 \cdot 10^{-8}}{10^{-2}} \rightarrow s = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

c) Se aplică relația (107):

$$s = \sqrt{P_s \cdot \alpha_{(X)}}$$

$$\alpha_{(X)} = 1 + \beta_{\text{CaY}^2} \cdot [Y^{4-}] \rightarrow \alpha_{(X)} = 1 + 10^{11} \cdot 10^{-3} = 10^8$$

$$s = \sqrt{4 \cdot 10^{-8} \cdot 10^8} \rightarrow s = 2 \text{ mol/L}$$

d) Se aplică relația (106):

$$s = \sqrt{P_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} \right)}$$

$$\text{pH}=1,00 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1}$$

$$s = \sqrt{4 \cdot 10^{-8} \left(1 + \frac{10^{-1}}{6 \cdot 10^{-5}} + \frac{10^{-2}}{36 \cdot 10^{-7}} \right)} \rightarrow s = 6,63 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

22) Se consideră două probe a 100mL soluție $10^{-1}M$ complexonat de calciu (CaY^{2-}), una la $pH=5,00$ și cealaltă la $pH=13,00$. Se cere:

a) Să se calculeze concentrația ionilor de Ca^{2+} din cele două probe

b) Dacă în fiecare probă se adaugă câte 10^{-3} moli $(NH_4)_2C_2O_4$, în care probă se formează CaC_2O_4 ?

Se dă: $\beta_{CaY^{2-}} = 10^{11}$, $P_{s_{CaC_2O_4}} = 4 \cdot 10^{-8}$, constantele de aciditate ale EDTA-ului

$K_{a_1} = 10^{-2}$, $K_{a_2} = 10^{-3}$, $K_{a_3} = 10^{-6}$, $K_{a_4} = 10^{-10}$ și constantele de aciditate ale $H_2C_2O_4$

$K_{a_1} \cong 10^{-2}$, $K_{a_2} \cong 10^{-5}$.

a) Coeficientul de reacție competitivă $\alpha_{(H)}$ pentru cele două probe se calculează cu relația (71):

• la $pH=5$
$$\alpha_{(H)} = 1 + \frac{10^{-5}}{10^{-10}} + \frac{10^{-10}}{10^{-16}} + \frac{10^{-15}}{10^{-19}} + \frac{10^{-20}}{10^{-21}} \rightarrow \alpha_{(H)} \cong 10^6$$

• la $pH=13$
$$\alpha_{(H)} = 1 + \frac{10^{-13}}{10^{-10}} + \frac{10^{-26}}{10^{-16}} + \frac{10^{-39}}{10^{-19}} + \frac{10^{-52}}{10^{-21}} \rightarrow \alpha_{(H)} \cong 1$$

iar constantele condiționale sunt calculate cu relația (72):

• la $pH=5$
$$\beta_{(H)} = \frac{10^{11}}{10^6} \cong 10^5$$

• la $pH=13$
$$\beta_{(H)} = \frac{10^{11}}{1} = 10^{11}$$

Concentrația ionilor de Ca^{2+} se calculează din constantele condiționale:

$$[Ca^{2+}] = [Y'] = \sqrt{\frac{[CaY^{2-}]}{\beta_{(H)}}}$$

• la $pH=5$
$$[Ca^{2+}] = \sqrt{\frac{10^{-1}}{10^5}} = 10^{-3}$$

• la pH=13 $[Ca^{2+}] = \sqrt{\frac{10^{-1}}{10^{11}}} = 10^{-6}$

b) Se calculează concentrația oxalatului de amoniu care este egală cu $c_{C_2O_4^{2-}}$:

$$c_{C_2O_4^{2-}} = \frac{10^{-3}}{0,1} = 10^{-2} M$$

Concentrația ionului oxalat din cele două probe se calculează cu relațiile (23c) și (25) (unde $i=0$):

• la pH=5 $\alpha_0 \cong 0,5 \rightarrow [C_2O_4^{2-}] = \alpha_0 \cdot c_{C_2O_4^{2-}} = 5 \cdot 10^{-3} M$

iar produsul concentrației ionilor:

$$[Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] = 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-6} > P_{s_{CaC_2O_4}} (=4 \cdot 10^{-8})$$

→ are loc precipitarea $Ca_2C_2O_4$

• la pH=13 $\alpha_0 \cong 1 \rightarrow [C_2O_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-2} M$

iar produsul concentrației ionilor:

$$[Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-6} = 10^{-8} < P_{s_{CaC_2O_4}} (=4 \cdot 10^{-8})$$

→ nu se formează precipitat în proba respectivă.

23) Se obțin 100mL soluție prin dizolvarea a 0,2080g $BaCl_2$. Acestei soluții i se adaugă 10^{-2} moli $K_2Cr_2O_7$. Cum se modifică pH-ul de precipitare al cromatului de bariu, dacă soluției de mai sus i se adaugă 10^{-2} moli EDTA ?

Se dă: $K_{h_{Cr_2O_7^{2-}}} = 10^{-15}$, $P_{s_{BaCrO_4}} = 10^{-10}$, $M_{BaCl_2} = 208$, $\beta_{BaY^{2-}} = 10^8$.

Concentrația ionului de Ba^{2+} în soluție se calculează cu relația (6a):

$$m = \frac{m_d}{M \cdot V(L)}$$

$$[Ba^{2+}] = \frac{0,2080}{0,1 \cdot 208} = 10^{-2} \text{ moli/L}$$

iar concentrația ionilor $Cr_2O_7^{2-}$ și a EDTA-ului sunt:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{10^{-2}}{0,1} = 10^{-1} \text{ moli/L}$$

$$[\text{EDTA}] = \frac{10^{-2}}{0,1} = 10^{-1} \text{ moli/L}$$

• Se calculează mai întâi pH-ul când începe să precipite BaCrO_4 în absența EDTA-ului cu ajutorul relației (112):

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \lg K_h \cdot c + \lg P_s - \lg [M^{2+}]$$

$$\text{pH} = 8 + \lg 10^{-10} - \lg 10^{-2} \rightarrow \text{pH} = 0$$

• În prezența EDTA-ului pentru calcularea concentrației ionilor de Ba^{2+} se utilizează relația (83), iar pentru pH relația (112):

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{c_{\text{Ba}^{2+}}}{\beta_{\text{BaY}^{2-}} \cdot c_{\text{EDTA}}} \rightarrow [\text{Ba}^{2+}] = \frac{10^{-2}}{10^8 \cdot 10^{-1}} = 10^{-9} \text{ ionig / L}$$

$$\text{pH} = 8 + \lg 10^{-10} - \lg 10^{-9} \rightarrow \text{pH} = 7,00$$

24) O soluție conține 10^{-3} ionig/L Ca^{2+} și 10^{-3} moli/L $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Să se arate dacă ionul de Ca^{2+} precipită sau nu sub formă de CaC_2O_4 în *condițiile optime* de precipitare ale cationilor din grupele a-III-a, respectiv a-IV-a analitică, sub formă de sulfuri.

Se dă: $P_{s_{\text{CaC}_2\text{O}_4}} = 2,6 \cdot 10^{-9}$, $K_{a_1} = 6 \cdot 10^{-2}$, $K_{a_2} = 6 \cdot 10^{-5}$

Ionul de Ca^{2+} precipită sub formă de CaC_2O_4 dacă:

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] > P_{s_{\text{CaC}_2\text{O}_4}}$$

Condițiile optime de precipitare ale cationilor din grupele a-III-a și a-IV-a analitice sub formă de sulfuri sunt $\text{pH}=9$, respectiv $\text{pH}=0,5$. Anionul oxalat în prezența ionilor de H_3O^+ se protonează și astfel în calcularea concentrației de oxalat trebuie să se țină seama de acest lucru.

Concentrația de oxalat se calculează cu relația (25), iar α_0 cu relația (23c):

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \alpha_0 \cdot c$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2} - 2\text{pH}} + 10^{\text{p}K_{a_2} - \text{pH}}}$$

• la pH=0,5 $\alpha_0=10^{-5}$
 $[C_2O_4^{2-}]=10^{-5} \cdot 10^{-3} = 10^{-8}$

iar $[Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] = 10^{-3} \cdot 10^{-8} < P_{s_{CaC_2O_4}} \rightarrow$ nu precipită CaC_2O_4

• la pH=9 $\alpha_0=1$
 $[C_2O_4^{2-}]=10^{-3}$

iar $[Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] = 10^{-3} \cdot 10^{-3} = 10^{-6} > P_{s_{CaC_2O_4}} \rightarrow$ precipită CaC_2O_4

◆ Ionul de Ca^{2+} nu precipită sub formă de oxalat în condițiile optime de precipitare ale cationilor din grupa a-IV-a analitică sub formă de sulfuri, dar precipită alături de sulfurile cationilor din grupa a-III-a analitică.

3.4. Grupa a-III-a analitică

3.4.1. Caracterizarea grupei

Din grupa a-III-a analitică fac parte cationii: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Be^{2+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , VO_2^{2+} , UO_2^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , TaO_2^+ , In^{3+} , Ga^{3+} , Hf^{4+} , NbO_2^+ , La^{3+} + ionii lantanidelor, M^{3+} , Ac^{3+} + ionii actinidelor, M^{3+} , M^{11} . În laboratorul de chimie analitică calitativă se vor separa și identifica doar cationii: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} și Mn^{2+} .

Spre deosebire de cationii grupelor I și II analitice, ei precipită din soluții apoase, cu reactivul de grupă, *sulfura de amoniu*, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ în mediu slab bazic ca hidroxizi sau sulfuri în funcție de structura electronică a ultimului strat electronic. Astfel, ionii cu o structură electronică de 2 și 8 e^- (Be^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , etc.) formează hidroxizi, iar cei care au o structură incompletă de 18 e^- și $(18+2) e^-$ (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , In^{3+} , Mn^{2+} , Ga^{3+} , etc.) sulfuri. Azotații, clorurile, sulfații și acetatii cationilor din grupa a-III-a analitică sunt solubili în apă. În schimb carbonații, fosfații și hidroxizii sunt greu solubili în apă, dar solubili în mediu acid.

Majoritatea acestor ioni au capacitatea de a forma săruri greu solubile, combinații complexe (solubile sau insolubile, intens colorate) și de a participa la reacții redox. Ca urmare reacțiile de identificare ale cationilor din grupa a-III-a analitică sunt reacții de precipitare, complexare și redox.

Multe din sărurile cationilor din grupei a-III-a analitice sunt colorate, atât în stare solidă cât și în soluție, așa cum rezultă din tabelul 6.

Tabel 6

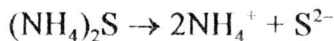
Culoarea sărurilor în stare solidă și a ionilor în soluție apoasă

Ionul	Culoarea sărurilor (în stare solidă)	Culoarea ionilor (în soluție)
Al^{3+}	alb	incolor
Zn^{2+}	alb	incolor
Cr^{3+}	violet	albastru-verzui
CrO_4^{2-}	galben	galben
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	portocaliu	portocaliu
Fe^{2+}	verzui	verzui
Fe^{3+}	galben-roșcat	galben
Mn^{2+}	roz	roz pal
MnO_4^{2-}	verde	verde
MnO_4^-	violet	violet
Co^{2+}	violet	roz
Ni^{2+}	verde	verde

3.4.2. Condiții de precipitare ale cationilor din grupa a-III-a analitică cu reactivul de grupă

Cationii grupei a-III-a analitică pot fi separați de cationii grupelor I și II analitice prin precipitare cu reactivul de grupă, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, în mediu tampon NH_3 - NH_4Cl ($\text{pH}=8-9$), la fierbere.

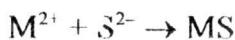
În soluție apoasă sulfura de amoniu este total disociată în ioni:



Datorită caracterului bazic, ionul S^{2-} reacționează cu apa (hidrolizează) și este transformat în anionul HS^- (peste 95%):

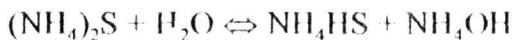


Pentru menținerea în soluție a ionului S^{2-} necesar precipitării cationilor din grupa a-III-a sub formă de sulfuri:



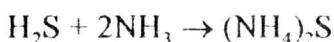
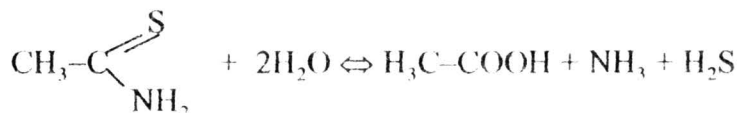
echilibrul (A) trebuie deplasat spre stânga prin adăugarea unei baze.

Deoarece echilibrul general de hidroliză al $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ este:



acesta se poate deplasa spre stânga prin adăugare de amoniac, fapt ce poate duce la creșterea pH-ului peste 9 și la precipitarea ionului Mg^{2+} sub formă de hidroxid în cadrul acestei grupe. Acest inconvenient se elimină prin reglarea pH-ului mediului de precipitare la $\text{pH}=8-9$, prin adăugarea unei soluții de NH_4Cl . În condițiile obținute, cationii grupei a-III-a analitice precipită, o parte ca sulfuri, iar altă parte ca hidroxizi în funcție de solubilitatea lor.

În locul $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ se poate folosi o soluție amoniacală de tioacetamidă (TAA) care prin hidroliză generează H_2S , respectiv $(\text{NH}_4)_2\text{S}$:



3.4.3. Dizolvarea sulfurilor și hidroxizilor cationilor din grupa a-III-a analitică

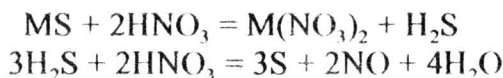
3.4.3.1. Dizolvarea sulfurilor

Sulfurile cationilor grupei a-III-a analitice sunt ușor solubile în acizi minerali (HCl, HNO₃, etc.) cu excepția sulfurilor de cobalt și de nichel care se dizolvă în apă regală:

a) În acizi neoxidanți:



b) În acizi oxidanți:

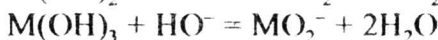
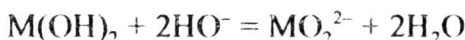


c) În apă regală (amestec de HCl și HNO₃ concentrat în raport de 3:1) sau în amestec HCl-KClO₃, HCl-H₂O₂ sunt solubile toate sulfurile, inclusiv cele de cobalt și de nichel:

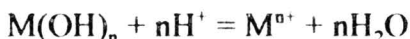


3.4.3.2. Dizolvarea hidroxizilor

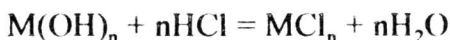
Ionii de Al³⁺, Zn²⁺ și Cr³⁺ formează hidroxizi cu caracter amfoter. Astfel, ei sunt solubili atât în mediu bazic formând aluminați, zincăți și cromiți:



cât și în mediu acid:



Ionii de Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Co²⁺ și de Ni²⁺ formează hidroxizi cu caracter bazic pronunțat, insolubili în exces de reactiv, dar solubili în mediu acid:



În mediu bazic și în prezența oxidanților (H₂O₂, Br₂, K₂S₂O₈) ionii de Cr³⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Co²⁺ și Ni²⁺ se oxidează ușor la CrO₄²⁻, Fe(OH)₃, H₂MnO₃, Co(OH)₃ și Ni(OH)₃.

3.4.4. Reacții de identificare ale cationilor din grupa a-III-a analitică

În tabelele 8.1-8.8 sunt prezentați reactivii mai importanți și reacțiile lor cu ioni metalici din grupa a-III-a analitică.

Datorită faptului că majoritatea reactivilor prezintă o selectivitate redusă, în subcapitolul 3.4.5 se prezintă o variantă de separare a ionilor până în faza în care ei se pot identifica cu reactivii caracteristici, iar în subcapitolul 3.4.6 se indică modul de efectuare practică a analizei unui amestec de cationi din grupele I-III analitice.

Se recomandă ca rezultatele obținute să fie confruntate cu cele de la identificarea ionilor în prezență.

În apă, atât sulfurile cât și hidroxizii cationilor din grupa a-III-a analitică sunt greu solubili așa cum rezultă din produsele de solubilitate, prezentate în tabelul 7.

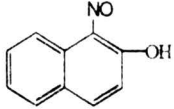
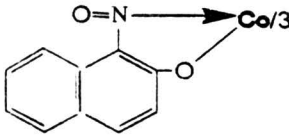
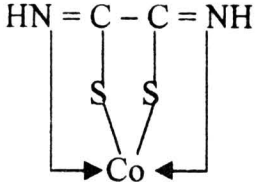
Tabel 7

Produsele de solubilitate ale sulfurilor și hidroxizilor cationilor din grupa a-III-a analitică

Sulfura	P_s	Hidroxidul	P_s
ZnS	$8 \cdot 10^{-26}$	Zn(OH) ₂	$5 \cdot 10^{-17}$
FeS	$1 \cdot 10^{-19}$	Fe(OH) ₂	$5 \cdot 10^{-16}$
Fe ₂ S ₃	$1 \cdot 10^{-88}$	Fe(OH) ₃	$4 \cdot 10^{-38}$
MnS	$7 \cdot 10^{-16}$	Mn(OH) ₂	$7 \cdot 10^{-15}$
CoS _α	$7 \cdot 10^{-23}$	Co(OH) ₂	$3 \cdot 10^{-16}$
CoS _β	$2 \cdot 10^{-27}$	Ni(OH) ₂	$3 \cdot 10^{-17}$
NiS _α	$3 \cdot 10^{-21}$	Cr(OH) ₃	$7 \cdot 10^{-31}$
NiS _β	$1 \cdot 10^{-24}$	Al(OH) ₃	$2 \cdot 10^{-33}$

Reacții de identificare ale ionului de Co^{2+}

Reactivul (1)	Mediul de lucru (2)	Reacția analitică (3)	Observații (4)
NH_3	• pH=8-9	$\text{Co}^{2+} + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_4^+ + \text{Co}(\text{OH})_2$ <p style="text-align: center;">precipitat roșu</p> $\text{Co}(\text{OH})_2 + 6\text{NH}_3(\text{exces}) \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2\text{HO}^-$ <p style="text-align: center;">complex solubil roșu</p>	• în exces de NH_3 și în prezență de NH_4Cl se obține $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
KOH (NaOH)	• slab bazic (pH=8-9)	$\text{Co}^{2+} + 2\text{HO}^- = \text{Co}(\text{OH})_2$ <p style="text-align: center;">precipitat roșu</p> $2\text{Co}(\text{OH})_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Co}(\text{OH})_3$ <p style="text-align: center;">precipitat brun</p> $2\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{Co}(\text{OH})_3$ <p style="text-align: center;">precipitat brun</p>	• în prezența aerului sau în mediu puternic bazic și în prezență de H_2O_2 sau Br_2 se obține $\text{Co}(\text{OH})_3$
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	• $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ (pH=8-9)	$\text{Co}^{2+} + (\text{NH}_4)_2\text{S} = \text{CoS} + 2\text{NH}_4^+$ <p style="text-align: center;">precipitat negru</p>	• CoS este insolubilă în acizi minerali, dar solubilă în amestecuri de acizi (apă regală) și în amestec HCl-KClO_3 , $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$
KCN	• neutru și slab bazic	$\text{Co}^{2+} + 2\text{CN}^- = \text{Co}(\text{CN})_2$ <p style="text-align: center;">precipitat roz</p> $\text{Co}(\text{CN})_2 + 4\text{CN}^- = [\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ <p style="text-align: center;">complex solubil brun</p> $2[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{Br}_2 = 2[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} + 2\text{Br}^-$	• în exces de reactiv se obține o combinație complexă solubilă

(1)	(2)	(3)	(4)
<p>KSCN sulfocianura de potasiu</p>	<ul style="list-style-type: none"> • slab acid (pH=4-7) 	$\text{Co}^{2+} + 4\text{KSCN} = \text{K}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4] + 2\text{K}^+$ <p>complex albastru solubil</p>	<ul style="list-style-type: none"> • complexul este stabil în acetona sau în amestec de alcool amilic și eter • ionul de Fe^{3+} interferează (se poate masca cu F^-, acid oxalic, etc.)
<p>$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ tetraiodanomercuriatul de potasiu</p>	<ul style="list-style-type: none"> • neutru 	$\text{Co}^{2+} + \text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4] = \text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4] + 2\text{K}^+$ <p>complex albastru greu solubil</p>	<ul style="list-style-type: none"> • reacția se efectuează pe lamela de microscop • interferă: Zn^{2+} (precipitat alb), Fe^{3+} (se poate masca cu F^-, acid oxalic, etc.)
 <p>α-nitrozo-β-naftolul (reactivul lui Ilinski)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • CH_3COOH 	 <p>precipitat roșu</p>	<ul style="list-style-type: none"> • inițial are loc oxidarea Co^{2+} la Co^{3+} • interferă: Fe^{3+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} • precipitatul este greu solubil în acizi minerali, în mediu alcalin și stabil în prezența oxidanților și a reducătorilor
$\begin{array}{c} \text{HN} = \text{C} - \text{C} = \text{NH} \\ \quad \\ \text{HS} \quad \text{SH} \\ \text{acid rubeanic} \end{array}$	<ul style="list-style-type: none"> • neutru 	 <p>complex galben-brun (greu solubil)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • interferă: Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} • reacția se efectuează pe hârtie de filtru

Tabel 8.2.

Reacții de identificare ale ionului de Ni^{2+}

Reactivul (1)	Mediul de lucru (2)	Reacția analitică (3)	Observații (4)
NH_3	• pH=8-9	$Ni^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O = 2NH_4^+ + Ni(OH)_2$ <p style="text-align: center;">precipitat verde</p> $Ni(OH)_2 + 6NH_{3(exces)} \rightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 2HO^-$	• în exces de NH_3 și în prezență de NH_4Cl se obține o combinație complexă solubilă, slab albastră, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$
KOH (NaOH)	• slab bazic (pH=8-9)	$Ni^{2+} + 2HO^- = Ni(OH)_2$ <p style="text-align: center;">precipitat verde</p> $2Ni(OH)_2 + Br_2 + 2HO^- = 2Ni(OH)_3 + 2Br^-$ <p style="text-align: center;">precipitat negru</p>	• în mediu puternic bazic și în prezență de H_2O_2 sau Br_2 se obține $Ni(OH)_3$
$(NH_4)_2S$	• NH_3-NH_4Cl (pH=8-9)	$Ni^{2+} + (NH_4)_2S = NiS + 2NH_4^+$ <p style="text-align: center;">precipitat negru</p>	• NiS nu este solubilă în acizi minerali, dar este solubilă în amestecuri de acizi (apă regală) și în amestec $HCl-KClO_3$, $HCl-H_2O_2$
$K_4[Fe(CN)_6]$	• neutru	$2Ni^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} = Ni_2[Fe(CN)_6]$ <p style="text-align: center;">precipitat verde-gălbui</p>	• precipitatul este insolubil în acizi, dar solubil în NH_3 concentrat
KCN	• neutru	$Ni^{2+} + 2CN^- = Ni(CN)_2$ <p style="text-align: center;">precipitat verde-gălbui</p> $Ni(CN)_2 + 2CN^-_{(exces)} = [Ni(CN)_4]^{2-}$ <p style="text-align: center;">complex solubil galben</p> $2[Ni(CN)_4]^{2-} + Br_2 = 2[Ni(CN)_4]^- + 2Br^-$ $[Ni(CN)_4]^- + 3HO^- = Ni(OH)_3 + 4CN^-$ <p style="text-align: center;">precipitat negru</p>	<ul style="list-style-type: none"> • cianurile complexe de Co^{3+} sunt mai stabile decât cele de Ni^{3+} • în mediu puternic alcalin, complexul $[Ni(CN)_4]^-$ se descompune în $Ni(OH)_3$ (precipitat negru) - această reacție se utilizează pentru separarea Ni^{2+} de Co^{2+}

(1)	(2)	(3)	(4)
$\text{CH}_3 - \text{C} = \text{N} - \text{OH}$ $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{N} - \text{OH}$ dimetilglioxima (DMG) (reactivul lui Ciugaev)	• NH_3	 precipitat roșu-mătășos	<ul style="list-style-type: none"> • interferă Fe^{2+} (pentru a elimina interferența Fe^{2+}, acesta se oxidează la Fe^{3+}, care se maschează cu F^-, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ sau $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$). • complexul $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ este stabil și datorită legăturilor de hidrogen intermoleculare care se formează.
$\text{HN}=\text{C}-\text{C}=\text{NH}$ HS SH acid rubeanic	• neutru	 precipitat albastru-violet	<ul style="list-style-type: none"> • interferă: Co^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} • precipitatul este greu solubil în acizi minerali și în amoniac • reacția se efectuează pe hârtie de filtru

Tabel 8.3.

Reacții de identificare ale ionilor Mn^{2+} și MnO_4^-

Reactivul (1)	Mediul de lucru (2)	Reacția analitică (3)	Observații (4)
NH_3	• pH=8-9	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{NH}_4\text{OH} = \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+$ precipitat alb $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{MnO}_3$ precipitat brun	<ul style="list-style-type: none"> • în prezență de NH_4Cl ionul de mangan rămâne în soluție sub formă de Mn^{2+} • în prezența O_2 dizolvat în apă se obține H_2MnO_3

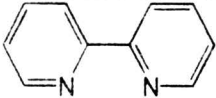
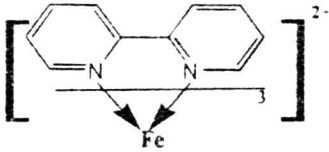
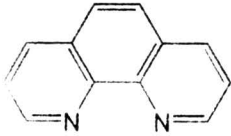
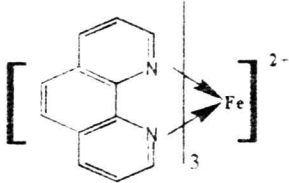
(1)	(2)	(3)	(4)
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	• $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ (pH=8-9)	$\text{Mn}^{2+} + (\text{NH}_4)_2\text{S} = \text{MnS} + 2\text{NH}_4^+$ precipitat roz	• MnS este solubilă în acizi minerali
KOH (NaOH)	• slab bazic (pH=8-9)	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{HO}^- = \text{Mn}(\text{OH})_2$ precipitat alb $\text{Mn}^{2+} + 2\text{HO}^- + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{MnO}_3$ precipitat brun	• precipitatul este solubil în acizi diluați și săruri de amoniu
H_2O_2	• KOH	$\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HO}^- = \text{H}_2\text{MnO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ precipitat brun	• O_2 din apă oxidează $\text{Mn}(\text{OH})_2$ la H_2MnO_3 • precipitatul este insolubil în acizi diluați
Br_2	• KOH	$\text{Mn}^{2+} + \text{Br}_2 + 4\text{HO}^- = \text{H}_2\text{MnO}_3 + 2\text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$ precipitat brun $2\text{Mn}^{2+} + 16\text{HO}^- + 5\text{Br}_2 = 2\text{MnO}_4^- + 10\text{Br}^- + 8\text{H}_2\text{O}$ violet	• în prezența catalizatorilor Cu^{2+} sau Ag^- și la fierbere se obține KMnO_4 (violet)
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ persulfat de potasiu	• neutru	$\text{Mn}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{MnO}_3 + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$ precipitat brun $2\text{Mn}^{2+} + 5\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{HMnO}_4 + 10\text{SO}_4^{2-} + 14\text{H}^+$ compus solubil violet	• la fierbere și în prezența unui catalizator (Cu^{2+} , AgNO_3) se obține HMnO_4
PbO_2 (solid)	• HNO_3 concentrat	$2\text{Mn}^{2+} + 5\text{PbO}_2 + 6\text{H}^+ = 2\text{HMnO}_4 + 5\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ compus solubil violet	• reacția este foarte sensibilă și are loc la fierbere • deranjează anionii halogenură
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$ (amestec solid)	• KOH (NaOH) (solid)	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{KNO}_3 = \text{Na}_2\text{MnO}_4 + 2\text{KNO}_2 + 2\text{Na}^+ + 2\text{CO}_2$ compus solubil verde $3\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{HO}^-$ verde violet brun	• reacția se efectuează pe cale uscată • are loc oxidarea Mn(II) (roz) la Mn(VI) (verde) • în mediu de CH_3COOH se obține un amestec de MnO_2 și de MnO_4^- (soluția se colorează în violet)

FeSO ₄	• H ₂ SO ₄	$\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	• are loc reducerea Mn(VII) (violet) la Mn(II) (roz)
H ₂ C ₂ O ₄	• H ₂ SO ₄	$2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	• are loc reducerea Mn(VII) (violet) la Mn(II) (roz)
KI	• H ₂ SO ₄	$2\text{MnO}_4^- + 10\text{I}^- + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{I}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	• I ₂ se pune în evidență prin extracție în CCl ₄ (stratul organic se colorează în violet) sau cu amidon (albastru) • în prezență de S ₂ O ₃ ²⁻ culoarea roșcată a I ₂ dispăre, deoarece se formează I ⁻ (incolor)

Tabel 8.4.

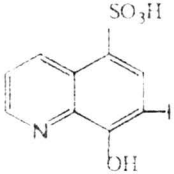
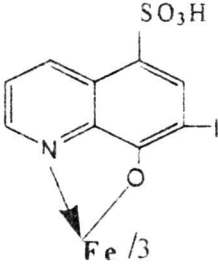
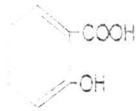
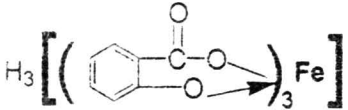
Reacții de identificare ale ionului de Fe²⁺

Reactivul (1)	Mediul de lucru (2)	Reacția analitică (3)	Observații (4)
NH ₃	• pH=8-9	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{NH}_4\text{OH} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+$ precipitat alb-verzui	• precipitarea nu este completă
KOH (NaOH)	• slab bazic (pH=8-9)	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{HO}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$ precipitat alb-verzui	• în mediu puternic bazic și în prezență de oxidanți se obține Fe(OH) ₃

		$2\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HO}^- = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	• $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ (pH=8-9)	$\text{Fe}^{2+} + (\text{NH}_4)_2\text{S} = \text{FeS} + 2\text{NH}_4^+$ precipitat negru	• precipitatul este solubil în acizi minerali și chiar în CH_3COOH
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ fericianură de potasiu	• neutru sau slab acid	$3\text{Fe}^{2+} + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ precipitat albastru	• precipitatul se numește “albastru de Turnbull” • reacția este selectivă
 α, α' -dipiridil (α, α' -dipy)	• neutru sau slab acid	 complex solubil, roșu	• combinație complexă solubilă, roșie • reacția este sensibilă și selectivă
 o-fenantrolină (o-phen)	• neutru sau slab acid	 complex solubil, roșu	• combinație complexă solubilă, roșie • reacția este sensibilă și selectivă

Reacții de identificare ale ionului de Fe^{3+}

Reactivul (1)	Mediul de lucru (2)	Reacția analitică (3)	Observații (4)
NH_3	• pH=8-9	$Fe^{3+} + 3 NH_4OH = Fe(OH)_3 + 3NH_4^+$ precipitat roșcat	• sărurile de amoniu favorizează coagularea precipitatului
KOH (NaOH)	• slab bazic (pH=8-9)	$Fe^{3+} + 3HO^- = Fe(OH)_3$ precipitat roșcat	• în prezența de F^- , acid tartric, EDTA nu va precipita $Fe(OH)_3$ (cantitativ)
$(NH_4)_2S$	• NH_3-NH_4Cl (pH=8-9)	$2Fe^{3+} + 3(NH_4)_2S = Fe_2S_3 + 6NH_4^+$ precipitat negru $Fe_2S_3 + 4HCl = 2FeCl_2 + 3S + 2H_2S$	• precipitatul este solubil în acizi minerali • Fe^{3+} este redus la Fe^{2+} de către H_2S
$K_4[Fe(CN)_6]$ ferocianură de potasiu	• neutru sau slab acid	$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ precipitat albastru	• precipitatul se numește “albastru de Berlin” • precipitatul este greu solubil în HCl diluat • reacția este selectivă

<p>KSCN</p>	<ul style="list-style-type: none"> • neutru 	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- = \text{Fe}(\text{SCN})_3$ <p>complex solubil roșu-sânger</p> $\text{Fe}(\text{SCN})_3 + 2\text{PO}_4^{3-} = [\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-} + 3\text{SCN}^-$ <p>roșu solubil incolor</p>	<ul style="list-style-type: none"> • se formează o serie de complecși de tipul $[\text{Fe}(\text{SCN})_x]^{(3-x)}$ ($x=1\div 6$), în funcție de cantitatea de reactiv adăugată • complecșii se extrag ușor în eter etilic sau alcool izoamilic • anionii F^-, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-}, maschează ionul de Fe^{3+}
 <p>Feronă</p>	<ul style="list-style-type: none"> • neutru sau slab acid 	 <p>complex solubil, verde</p>	<ul style="list-style-type: none"> • se obține un complex intern • reacția este sensibilă și selectivă
 <p>Acid salicilic</p>	<ul style="list-style-type: none"> • pH=9 	 <p>complex solubil, galben</p>	<ul style="list-style-type: none"> • se formează complecși solubili și colorați, în care raportul de combinare $\text{Fe}^{3+} : \text{R}$ depinde de aciditatea mediului de reacție

Reacții de identificare ale ionilor Cr^{3+} , CrO_4^{2-} și $Cr_2O_7^{2-}$ *

Reactivul (1)	Mediul de lucru (2)	Reacția analitică (3)	Observații (4)
NH_3	• pH=8-9	$Cr^{3+} + 3NH_4OH = Cr(OH)_3 + 3NH_4^+$ precipitat verde-cenușiu $Cr^{3+} + 6NH_3 = [Cr(NH_3)_6]^{3+}$ violet	<ul style="list-style-type: none"> • compus cu caracter amfoter • în prezența NH_4Cl se formează $CrCl_3 \cdot 6NH_3$ (violet) (prin diluare cu apă și prin fierberea soluției reprecipită $Cr(OH)_3$)
$(NH_4)_2S$	• NH_3-NH_4Cl (pH=8-9)	$2Cr^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O = 2Cr(OH)_3 + 3H_2S$ precipitat verde-cenușiu	<ul style="list-style-type: none"> • în soluții diluate se formează o soluție coloidală, dar prin adăugare de NH_4Cl și prin fierbere se formează precipitat $(Cr(OH)_3)$
KOH (NaOH)	• slab bazic (pH=8-9)	$Cr^{3+} + 3HO^- = Cr(OH)_3$ precipitat verde-cenușiu $Cr(OH)_3 + 3HO^- = [Cr(OH)_4]^-$ complex solubil	<ul style="list-style-type: none"> • în mediu puternic bazic se obține $[Cr(OH)_4]^-$
H_2O_2	• KOH	$2Cr^{3+} + 10HO^- + 3H_2O_2 \xrightarrow{t^oC} 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$ compus solubil galben	<ul style="list-style-type: none"> • H_2O_2 funcționează ca oxidant în mediu bazic ($O_2^{2-} \xrightarrow{+2e^-} 2O^{2-}$)

$K_2S_2O_8$	<ul style="list-style-type: none"> • H_2SO_4 (diluat) 	$2Cr^{3+} + 3S_2O_8^{2-} + 7H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 6SO_4^{2-} + 14H^+$ compus solubil portocaliu	<ul style="list-style-type: none"> • se utilizează drept catalizator $AgNO_3$
$Na_2CO_3 + KNO_3$ (amestec solid)		$2Cr^{3+} + 5Na_2CO_3 + 3NaNO_3 = 2Na_2CrO_4 + 5CO_2 + 3NaNO_2 + 6Na^+$ compus solubil galben	<ul style="list-style-type: none"> • reacția se efectuează pe cale uscată (într-un creuzet de porțelan) • interferă: Mn^{2+}, Fe^{3+}
H_2O_2	<ul style="list-style-type: none"> • H_2SO_4 (diluat) • eter etilic 	$CrO_4^{2-} + 2H_2O_2 + 2H^+ = CrO_5 + 3H_2O$ albastru (stabil în eter etilic) $4CrO_5 + 12H^+ = 4Cr^{3+} + 6H_2O + 7O_2$ albastru verde	<ul style="list-style-type: none"> • peroxidul de crom este stabil în eter etilic (vezi efectuarea practică a reacției 3.4.7) • colorația dispare în timp
$Pb(NO_3)_2$	<ul style="list-style-type: none"> • neutru sau slab acetic 	$CrO_4^{2-} + Pb(NO_3)_2 = PbCrO_4 + 2NO_3^-$ precipitat galben	<ul style="list-style-type: none"> • reacția se utilizează și pentru identificarea ionului de Pb^{2+}
$AgNO_3$	<ul style="list-style-type: none"> • neutru sau slab acetic 	$CrO_4^{2-} + 2AgNO_3 = Ag_2CrO_4 + 2NO_3^-$ precipitat roșu-caramiziu	<ul style="list-style-type: none"> • reacția se utilizează și pentru identificarea ionului de Ag^+ • precipitatul este insolubil în acid acetic, dar este solubil în acid azotic și în amoniac
$BaCl_2$	<ul style="list-style-type: none"> • CH_3COOH-CH_3COONa 		<ul style="list-style-type: none"> • reacția se utilizează și pentru identificarea ionului de Ba^{2+}

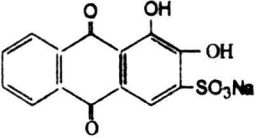
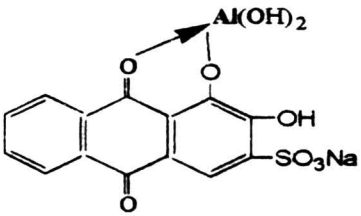
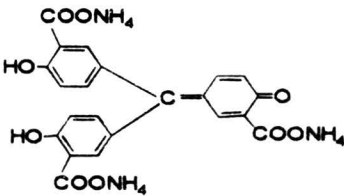
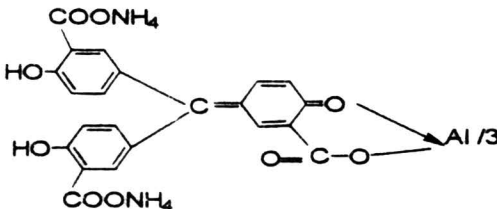
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_2$	• neutru	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{Bi}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{BiO})_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}^+$ precipitat portocaliu	• reacția se utilizează și pentru identificarea ionului de Bi^{3+}
FeSO_4	• H_2SO_4	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ compus solubil verde	• are loc reducerea $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (portocaliu) la $\text{Cr}(\text{III})$ (verde)
KI	• H_2SO_4 dil.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$	• I_2 se pune în evidență prin extracție în CCl_4 (stratul organic se colorează în violet) sau cu amidon (albastru).
H_2O_2	• H_2SO_4	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2$ portocaliu verde	• H_2O_2 funcționează ca reducător în mediu acid ($\text{O}_2^{2-} \xrightarrow{2e^-} 2\text{O}_2$) • soluția își schimbă culoarea: portocaliu – albastru – verde

* Reacțiile de identificare ale ionilor de CrO_4^{2-} și $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sunt comune deoarece ei, în soluție, se pot transforma unul în altul, în funcție de pH-ul mediului de reacție, conform echilibrului:



Reacții de identificare ale ionului de Al^{3+}

Reactivul (1)	Mediul de lucru (2)	Reacția analitică (3)	Observații (4)
NH_3	• pH=8-9	$Al^{3+} + 3NH_4OH = Al(OH)_3 + 3NH_4^+$ precipitat alb gelatinos	• precipitatul este solubil în exces de reactiv
KOH (NaOH)	• slab bazic (pH=8-9)	$Al^{3+} + 3HO^- = Al(OH)_3$ precipitat alb gelatinos $Al(OH)_3 + HO^- = [Al(OH)_4]^-$ complex solubil incolor $Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$	• $Al(OH)_3$ are caracter amfoter • solubil în exces de reactiv și în acizi
$(NH_4)_2S$	• $NH_3 \cdot NH_4Cl$ (pH=8-9)	$6NH_4^+ + 3S^{2-} + 6H_2O = 6NH_4OH + 3H_2S$ $6NH_4OH + 2Al^{3+} = 2Al(OH)_3 + 6NH_4^+$ precipitat alb	• Al_2S_3 se obține doar pe cale uscată, prin reacția directă a sulfurii cu Al metalic) • în soluție apoasă hidrolizează

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	<ul style="list-style-type: none"> • bazic 	$\text{AlO} + \text{CoO} \xrightarrow{\text{topire}} \text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ <p style="text-align: center;">precipitat albastru</p>	<ul style="list-style-type: none"> • reacția se efectuează într-un creuzet de porțelan • reacția este selectivă, dar nu este sensibilă • compusul obținut se numește "albastru lui Thénard"
 <p style="text-align: center;">Alizarina S (1,2-dioxi-antrachinon-3-sulfonatul de sodiu)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • NH_3 	 <p style="text-align: center;">complex roșu</p>	<ul style="list-style-type: none"> • reacția se efectuează pe hârtie de filtru • hârtia care conține o picătură de soluție de analizat și reactivul se ține deasupra sticlei cu NH_3 conc., apoi se adaugă 2-3 picături de CH_3COOH dil.
 <p style="text-align: center;">Aluminonă (sarea de amoniu a acidului aurintricarboxilic)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • $\text{pH} \approx 7$ ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 	 <p style="text-align: center;">complex solubil, roșu</p>	<ul style="list-style-type: none"> • reacția se efectuează pe hârtie de filtru

Reacții de identificare ale ionului Zn^{2+}

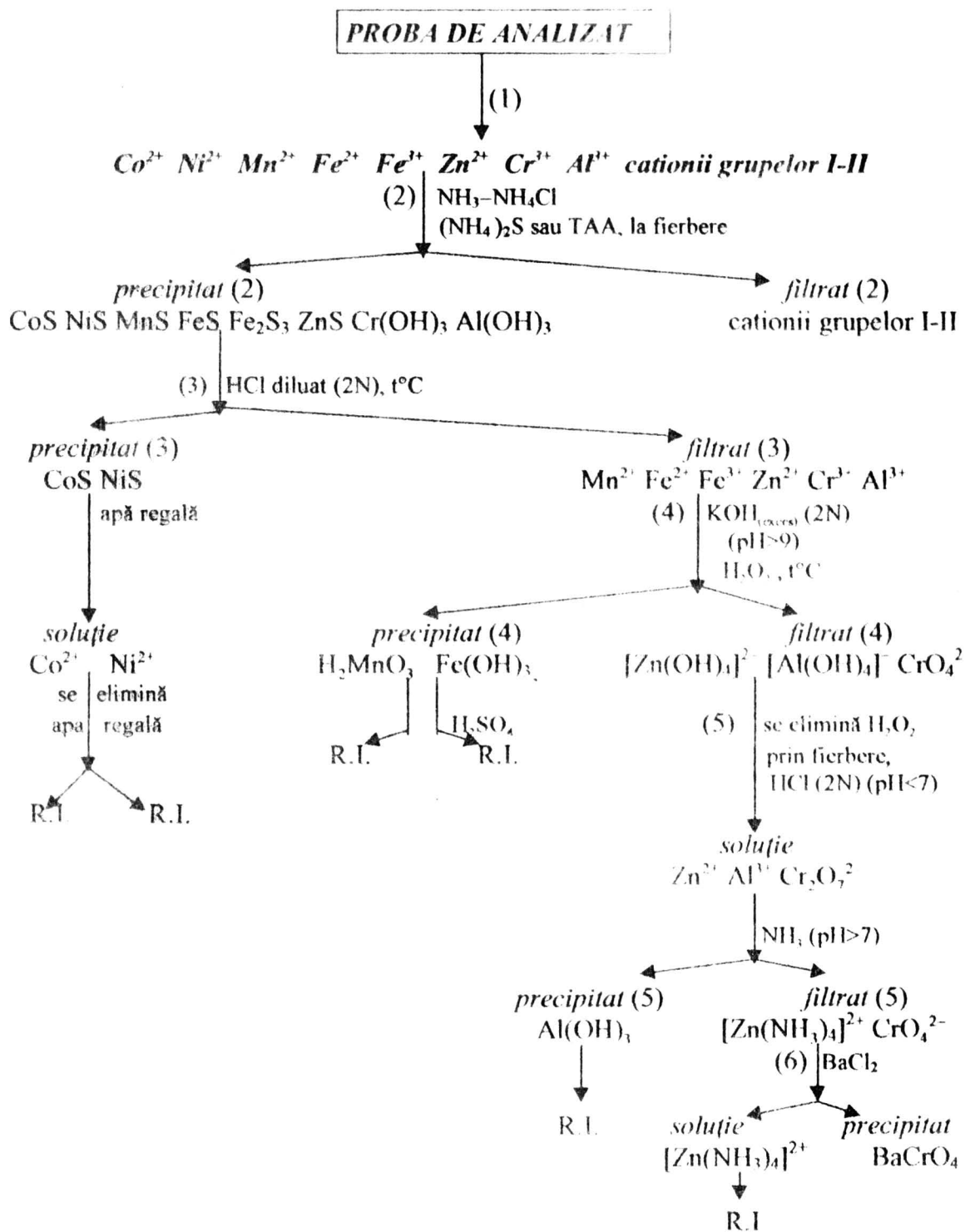
Reactivul (1)	Mediul de lucru (2)	Reacția analitică (3)	Observații (4)
NH_3	• pH=8-9	$Zn^{2+} + 2NH_4OH = Zn(OH)_2 + 2NH_4^+$ precipitat alb (gelatinos) $Zn(OH)_2 + 2NH_3 + 2NH_4^+ =$ $[Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2H_2O$ complex solubil incolor	<ul style="list-style-type: none"> • compusul are caracter amfoter. • în exces de NH_3 și în prezență de NH_4Cl se formează $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$
KOH (NaOH)	• slab bazic (pH=8-9)	$Zn^{2+} + 2HO^- = Zn(OH)_2$ $Zn(OH)_2 + 2HO^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$ complex solubil incolor	• în exces de reactiv se obține $[Zn(OH)_4]^{2-}$
$(NH_4)_2S$	• NH_3-NH_4Cl (pH=8-9)	$Zn^{2+} + (NH_4)_2S = ZnS + 2NH_4^+$ precipitat alb	• ZnS se dizolvă în acizi minerali, dar nu se dizolvă în CH_3COOH și în hidroxid alcalin.
$K_2[Hg(SCN)_4]$ tetraiodanomercuriatul de potasiu	• neutru	$Zn^{2+} + K_2[Hg(SCN)_4] = Zn[Hg(SCN)_4] + 2K^+$ complex alb, cristalin greu solubil	<ul style="list-style-type: none"> • interferă: Co^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+} • reacția se efectuează pe lamelă de microscop

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (soluție foarte diluată)	<ul style="list-style-type: none"> • bazic 	$\text{ZnO} + \text{CoO} \xrightarrow{\text{topire}} \text{CoZnO}_2$ <p style="text-align: center;">precipitat verde</p>	<ul style="list-style-type: none"> • reacția se efectuează pe hârtie de filtru sau într-un creuzet de porțelan* • compusul obținut se numește "verdele lui Riemann"
$\begin{array}{c} \text{HN} = \text{C} - \text{C} = \text{NH} \\ \quad \\ \text{SH} \quad \text{SH} \end{array}$ <p style="text-align: center;">Acid rubeanic</p>	<ul style="list-style-type: none"> • CH_3COONa 	$\begin{array}{c} \text{HN} = \text{C} - \text{C} = \text{NH} \\ \quad \\ \text{S} \quad \text{S} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{Zn} \end{array}$ <p style="text-align: center;">complex alb (greu solubil)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • interferă: Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} • se formează un complex intern
$\text{S} = \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p style="text-align: center;">Ditizonă (Dtz)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • neutru 	$\text{Zn} \leftarrow \left[\text{S} = \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_2$ <p style="text-align: center;">complex roșu-purpuriu</p>	<ul style="list-style-type: none"> • complexul se extrage în CCl_4 prin agitarea puternică a soluției Zn^{2+}-Dtz

* Reacția se efectuează astfel: Într-un creuzet de porțelan (curat și uscat) se adaugă câteva picături din soluția de Zn^{2+} , 1-2 picături de soluție de NH_3 diluat și 1-2 picături soluție foarte diluată de azotat de cobalt. Se încălzește ușor până la uscare și apoi puternic.

Culoarea verde a compusului rezultat poate fi mascată de culorile altor substanțe prezente în proba de analizat.

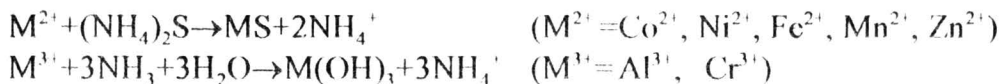
3.4.5. Schema de separare a unui amestec de cationi din grupele I-III analitice



Etapa 1. Dizolvarea probei de analizat. Într-un pahar P. L. zelsius de 50ml se adaugă 0,1-0,2g probă de analizat și aproximativ 5-10ml apă distilată (o microprobetă).

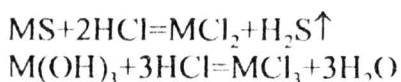
Dacă prin agitare proba nu se dizolvă, la rece și nici la cald, se adaugă câteva picături de HCl diluat (sau chiar concentrat) și se încălzește la fierbere.

Etapa 2. Separarea cationilor din grupa a-III-a analitică de cationii grupelor I și II analitice. Soluției (1) i se adaugă NH_3 (2N), până la miros slab și apoi soluție de NH_4Cl (2N) până la obținerea unui pH=8-9. În continuare se adaugă *exces* de soluție de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ sau de tioacetamidă (TAA) 2% (\approx 5-10mL) și se încălzește la fierbere. În urma reacțiilor care intervin se obțin sulfuri sau hidroxizi greu solubili.



Se filtrează precipitatul (2), iar în filtratul (2) se găsesc cationii grupelor II-I care se prelucrează conform celor prezentate la grupa a-II-a analitică și respectiv la grupa I analitică.

Etapa 3. Separarea sulfurilor de cobalt și de nichel de ceilalți compuși. Separarea are la bază dizolvarea selectivă a precipitatului (2) format din sulfuri și hidroxizi în HCl (2N) Peste precipitatul de pe hârtia de filtru (aflată pe pâlnia de filtrare) se adaugă HCl (2N) circa 5-10mL. Cu ajutorul unei baghete de sticlă se antrenează precipitatul în soluția de acid și apoi se perforază hârtia de filtru. Soluția cu precipitat se prinde într-un pahar curat, se încălzește ușor și se agită pentru dizolvarea selectivă a sulfurilor: MnS, ZnS, FeS, Fe_2S_3 și a hidroxizilor: $\text{Al}(\text{OH})_3$ și $\text{Cr}(\text{OH})_3$.



Sulfurile de cobalt și de nichel nu se dizolvă. Se filtrează și se spală precipitatul cu apă distilată. *Pe hârtia de filtru rămân CoS și NiS (precipitatul 3), iar în filtrat se găsesc ionii Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} și Cr^{3+} în soluție acidă (filtratul 3).*

Identificarea ionilor de Co^{2+} și de Ni^{2+} în prezență din precipitatul (3).

Precipitatul (3) de sulfuri (NiS și CoS) aflat pe hârtia de filtru este tratat cu 5-6mL apă regală. Soluția rezultată este prinsă într-un vas curat. Se spală hârtia cu încă 5-6mL apă distilată și se prinde filtratul în același vas. Identificarea ionilor se poate face în două moduri:

a) *După îndepărtarea apei regale prin evaporare.* Această metodă este foarte nocivă datorită gazelor rezultate la evaporarea apei regale. Totuși dacă se evaporă cantități foarte mici de soluție (de exemplu, 1-3 picături de soluție pe lamela de microscop) se pot obține rezultate bune și într-un timp relativ scurt.

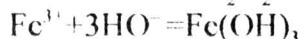
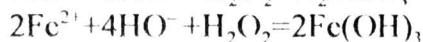
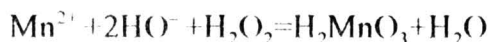
Astfel, pe o lamelă de microscop se adaugă 1-3 picături din soluția de analizat. Se evaporă, cu atenție, până la uscare (fără calcinare). Peste reziduul rezultat se adaugă 1-3 picături de $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Apariția unui precipitat cristalin, albastru este un indiciu al prezenței ionului de Co^{2+} .

Pentru identificarea ionului de nichel se procedează la fel, cu deosebirea că se

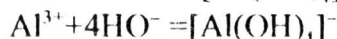
folosește drept reactiv dimetilgloxima și o picătură de soluție de NH_4OH (2N), când se obține un precipitat roșu matasos.

b) După neutralizarea apei regale cu ajutorul carbonatului de sodiu solid, soluției ce conține apa regală i se adaugă cu grijă Na_2CO_3 solid până nu se mai produce efervescență. Dacă la această prelucrare apare un precipitat el se dizolvă cu CH_3COOH (2N). Din soluția neutralizată se iau probe în eprubetă sau pe lamela de microscop și se efectuează reacții de identificare pentru ionul de Co^{2+} și Ni^{2+} .

Etapa 4. Separarea ionilor de Fe^{2+} , Fe^{3+} și Mn^{2+} de ionii Al^{3+} , Cr^{3+} și Zn^{2+} . Filtratului acid (3) i se adaugă, cu atenție, KOH sau NaOH (2N) în exces (până la mediu puternic bazic, $\text{pH} > 9$) și 1-2 mL H_2O_2 3%. Se încălzește la fierbere. Ionii de mangan și de fier precipită sub formă de H_2MnO_3 și respectiv $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Ionii de Zn^{2+} și de Al^{3+} formează complecși solubili:



În timp ce ionul de Cr^{3+} se oxidează la cromat solubil, soluția colorându-se în galben:



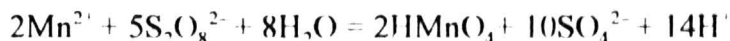
Se filtrează precipitatul care conține H_2MnO_3 și $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (4), iar în filtratul (4) se găsesc ionii de zinc, aluminiu și crom sub formă de anioni: zincat, aluminat și cromat.

Identificarea ionilor de Mn^{2+} și de Fe^{3+} din precipitatul (4) în prezență.

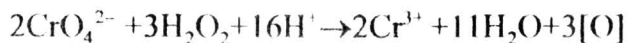
a) **Identificarea ionului de Fe^{3+} .** Într-o eprubetă se ia o parte din precipitatul (4) ce conține H_2MnO_3 și $\text{Fe}(\text{OH})_3$ peste care se adaugă 3-4 mL H_2SO_4 (2N) și se încălzește. Cu soluția obținută se efectuează reacții pentru ionul de Fe^{3+} cu reactivii cunoscuți (KSCN , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, feronă, etc.)

b) **Identificarea ionului de Mn^{2+}** se face prin oxidarea H_2MnO_3 la MnO_4^- cu PbO_2 în mediu de HNO_3 concentrat procedând astfel: într-o eprubetă curată se introduce o porțiune foarte mică din precipitatul (4), o cantitate mică de PbO_2 (solid) și 1-2 mL HNO_3 concentrat și se încălzește ușor la fierbere. După depunerea precipitatului, dacă soluția este de culoare violetă este un indiciu că proba de analizat conține și ionul de Mn^{2+} .

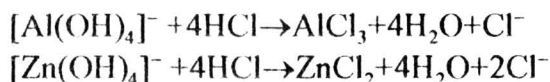
Identificarea ionului de mangan se poate face și prin oxidarea, în continuare, a H_2MnO_3 la MnO_4^- cu persulfat de amoniu în prezența ionilor de Cu^{2+} sau Ag^+ (catalizatori). Astfel, peste precipitat se adaugă câteva picături de H_2SO_4 diluat, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 2-3 picături de soluție de AgNO_3 și se fierbe. Are loc reacția:



Etapa 5. Separarea ionului de Al^{3+} de ionii de Zn^{2+} și CrO_4^{2-} . Dacă soluția (filtratul (4)) este colorată în galben este un indiciu că proba conține și ioni de crom. În aceste condiții este necesar să se elimine excesul de apă oxigenată pentru a evita reducerea ionului cromat la tratarea ulterioară a soluției cu acid mineral (HCl), conform reacției:



Eliminarea excesului de H_2O_2 se face prin fierberea soluției (filtratului 4) timp de 5-10 minute. După eliminarea H_2O_2 se tratează soluția cu HCl (2N) până la reacție slab acidă ($pH < 7$) când se descompun aluminatul și zincatul:



iar ionul CrO_4^{2-} trece în ionul $Cr_2O_7^{2-}$.

În continuare se tratează soluția acidă (limpede) cu soluție de NH_3 sub agitare, până la miros de amoniac ($pH > 7$). În aceste condiții preformă de $Al(OH)_3$, iar zincul și cromul rămân în soluție sub formă de $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, respectiv CrO_4^{2-} (galben). Se separă precipitatul (5) din filtrare, se dizolvă în HCl (2N) și se identifică ionul de Al^{3+} .

Etapa 6. Separarea ionului cromat de ionii de zinc. Aceasta se poate realiza prin tratarea filtratului (5) cu soluție de $BaCl_2$ în exces, când precipită $BaCrO_4$ care se separă prin filtrare. În filtrat rămâne ionul $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ care se identifică.

Observații:

a) S-a considerat că proba de analizat (amestec de săruri ale cationilor din grupele I-II analitice) este solubilă în apă sau în amestec apă-HCl. În aceste condiții proba nu conține $BaSO_4$ sau $SrSO_4$ și nici oxizi greu solubili de tipul: Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 .

b) Proba de analizat nu trebuie să conțină anionii oxalat, tartrat și fosfat, deoarece în condițiile etapei 2 (mediu bazic, $pH = 8-9$) ei formează:

• cu ionii Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} și Mg^{2+} oxalați (MC_2O_4), fosfați ($M_3(PO_4)_2$) sau tartrați ($M_2C_4O_6$), greu solubili care precipită în cadrul grupei a-III-a analitice;

• cu ionii grupei a-III-a analitice, în special Al^{3+} , Cr^{3+} și Fe^{3+} complecși anionici (oxalați, tartrați, fosfați) foarte stabili. Din acești complecși, cationii precipită mai greu cu reactivul de grupă.

Dacă sunt prezenți, anionii organici se îndepărtează înaintea precipitării grupei a-III-a analitice prin calcinare (distrugerea acizilor organici), iar anionul fosfat prin precipitare cu $Bi(NO_3)_3$ în mediu de HNO_3 , separându-se $BiPO_4$. Îndepărtarea anionilor se mai poate face și prin schimb ionic.

c) Identificarea ionului de NH_4^+ se realizează din soluția (1), cu reactivul Nessler, în sistem sau în afara sistemului, în prezența unui exces de KOH. Rolul hidroxidului alcalin este de a neutraliza soluția acidă, a precipita ionii metalici ca hidroxizi și a elibera NH_3 din sărurile lui).

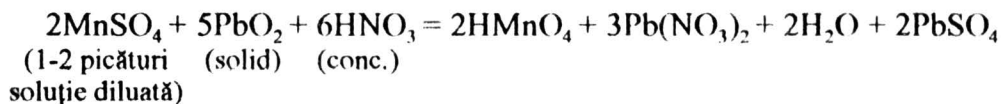
3.4.7. Identificarea cationilor din grupa a-III-a analitică în prezență

Utilizând reactivii organici și anorganici caracteristici și asigurând condițiile optime de lucru, astfel ca o reacție să devină specifică, cationii din grupa a-III-a analitică se pot identifica și în prezență. Din soluția neutră sau slab acidă a substanței de analizat se iau porțiuni mici și se identifică fiecare ion.

Identificarea ionului de Ni^{2+} . Ionul de Ni^{2+} se poate identifica în prezența celorlalți cationi din grupa a-III-a analitică (mai puțin a ionului de fier (II)) cu **dimetilglioximă în mediu amoniacal**, când se obține o combinație complexă internă, greu solubilă, de culoare roșu mătășos. Pentru a identifica ionul de Ni^{2+} în prezența ionului de Fe^{2+} , cu dimetilglioximă în mediu amoniacal, trebuie ca în prealabil Fe^{2+} să se oxideze la Fe^{3+} cu HNO_3 diluat, la cald și apoi să se mascheze cu fluorură, tartrat, oxalat sau EDTA.

Identificarea ionului de Co^{2+} . Ionul de Co^{2+} se poate identifica în prezența celorlalți cationi cu $KSCN$ (excepție face ionul de Fe^{3+}) – se formează, în mediu de acetonă sau de alcool amilic și eter o combinație complexă solubilă, de culoare albastră; și cu $K_2[Hg(SCN)_4]$, reacția se efectuează pe lamelă de microscop obținându-se cristale albastre. Pentru a identifica ionul de Co^{2+} în prezența ionului de Fe^{3+} trebuie mai întâi să se mascheze ionul de Fe^{3+} cu fluorură, oxalat sau tartrat.

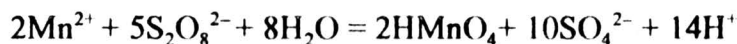
Identificarea ionului de Mn^{2+} . Ionul de Mn^{2+} se poate identifica în prezența celorlalți cationi prin oxidarea lui la anionul MnO_4^- (de culoare violet) cu **PbO_2** , în mediu de **HNO_3 concentrat**, la fierbere. Reacția poartă numele de reacția *Crum-Volhard* și este foarte sensibilă:



Prezența anionilor halogenură deranjează reacția, deoarece, în mediu acid, aceștia pot reduce ionul MnO_4^- format la MnO_2 sau chiar la Mn^{2+} .

De asemenea, ionul de Mn^{2+} se poate identifica în prezența celorlalți cationi, prin oxidare pe cale uscată la ionul de MnO_4^{2-} (de culoare verde) cu **KNO_3 și Na_2CO_3** în prezență de **$NaOH$** .

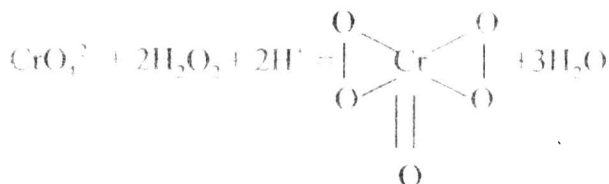
Identificarea ionului de mangan se poate face și prin oxidarea, Mn^{2+} la MnO_4^- cu **persulfat de amoniu** în prezența ionilor de Cu^{2+} sau Ag^+ (catalizatori). Astfel, peste precipitat se adaugă câteva picături de H_2SO_4 diluat, $(NH_4)_2S_2O_8$, 2-3 picături de soluție de $AgNO_3$ și se fierbe:



Identificarea ionului de Cr^{3+} . Ionul de Cr^{3+} se poate identifica în prezența celorlalți cationi prin oxidarea sa la ionul de CrO_4^{2-} cu **H_2O_2 , Br_2 , $K_2S_2O_8$** , în mediu bazic și la fierbere, când ionii de fier, mangan, cobalt și nichel precipită (vezi tabelul 8.6.). Se filtrează precipitatul. Dacă filtratul este colorat în galben, acesta este un prim indiciu că proba conține ioni de crom.

O reacție specifică pentru identificarea ionului de CrO_4^{2-} este reacția cu **H_2O_2 în mediu de eter etilic și H_2SO_4** , când se obține peroxidul de crom (CrO_5) de culoare albastră (stratul de eter se colorează în albastru):

culoare albastră (stratul de eter se colorează în albastru):



Reacția se efectuează astfel: inițial se oxidează ionul de Cr^{3+} la CrO_4^{2-} cu H_2O_2 în mediu de NaOH sau KOH (la cald). După răcire se adaugă câteva picături de H_2O_2 , 3-4mL eter etilic și H_2SO_4 diluat (până la reacție acidă). Se agită imediat, pentru a extrage compusul colorat în eter etilic unde este stabil.

Identificarea ionului de Fe^{2+} . Ionul de Fe^{2+} se poate identifica cu α, α' -dipiridil și *o-fenantrolină*, când se obțin combinații complexe chelate, solubile, de culoare roșie sau cu *fericianură de potasiu*, când se obține un precipitat albastru.

Identificarea ionului de Fe^{3+} . Ionul de Fe^{3+} se identifică cu: *KSCN*, când se obține o combinație complexă solubilă, de culoare roșu-sânge; *ferona*, când rezultă o combinație complexă internă, solubilă, de culoare verde; *acid sulfosalicilic* (în mediu de tampon $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$, pH=4-5) când se formează o combinație complexă internă de culoare roșu-portocaliu sau cu *ferocianură de potasiu*, obținându-se un precipitat albastru.

Identificarea ionilor de Al^{3+} și de Zn^{2+} . Ionii de Al^{3+} și de Zn^{2+} se pot identifica astfel: în soluția care conține cationii din grupa a-III-a analitică se adaugă $\text{NaOH}_{(\text{exces})}$ și H_2O_2 și se încălzește la fierbere. Ionii de Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} precipită, iar ionii de Zn^{2+} , Al^{3+} și Cr^{3+} rămân în soluție sub formă de aluminat, zincat și respectiv cromat. Soluția se prelucerează, în continuare, conform etapelor (5) și (6) din schema de separare a cationilor (3.4.5).

3.4.8. Întrebări și probleme

- 1) De ce trebuie să se adauge exces de sulfura de amoniu sau de tioacetamidă și cum se verifică acest lucru?
- 2) Sulfurile de mangan, fier și zinc se dizolvă în apa regală?
- 3) Cum se explică, cu ajutorul P_5 , solubilizarea sulfurilor în HCl , HNO_3 și apă regală?
- 4) Ce rol are eterul etilic la obținerea peroxidului de crom?
- 5) Ce rol are acetona sau alcoolul amilic și eterul la identificarea ionului de Co^{2+} cu *KSCN*?
- 6) De ce trebuie eliminată H_2O_2 din filtratul rezultat după separarea $\text{Fe}(\text{OH})_3$ și H_2MnO_3 de restul soluției ce conține ionii zincat, aluminat și cromat?
- 7) Se poate identifica Ni^{2+} în prezența Fe^{2+} cu *DABIG* în mediu amoniacal?

8) De ce în mediu de $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ ionul de mangan rămâne în soluție sub formă de Mn^{2+} ?
Se dă: $P_{\text{Mn(OH)}_2} = 7 \cdot 10^{-15}$

9) De ce reacția de identificare a ionului de Mn^{2+} cu PbO_2 în mediu de HNO_3 concentrat este deranjată de anionii halogenură ?

10) Cum se poate identifica ionul de Co^{2+} cu $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ în prezența ionului de Fe^{3+} ?

11) Propuneți o schemă de separare a amestecului de cationi:

- a) Al^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+}
- b) Al^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+}
- c) Cr^{3+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+}
- d) Cr^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}
- e) Al^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}
- f) Mn^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Fe^{2+}

12) Ionii Fe^{3+} și Al^{3+} se pot separa de ionii Zn^{2+} , Co^{2+} și Ni^{2+} numai cu reactivii $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$?

13) Cum se poate separa ionul de Mn^{2+} de ionul de Zn^{2+} ?

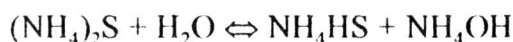
14) De ce precipitarea cationilor din grupa a-III-a analitică se realizează, în cazul unei analize generale, numai după separarea cationilor din grupele superioare ?

15) Să se specifice care dintre anionii: Cl^- , NO_3^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, prezenți, eventual, în proba de analizat îngreunează (cum și care etapă) mersul sistematic al analizei cationilor din grupele III-I analitice ?

16) Să se calculeze constanta și gradul de hidroliză pentru hidroliza $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ în prima treaptă.

Se dă: $K_{a_1} = 10^{-7}$, $K_{a_2} = 10^{-15}$, $K_{b_{\text{NH}_3}} = 10^{-5}$

Reacția de hidroliză a $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ în prima treaptă este caracterizată de echilibrul:



iar constanta și gradul de hidroliză se calculează cu relațiile (52–53) :

$$K_{h_1} = \frac{K_w}{K_{a_2} \cdot K_{b_{\text{NH}_3}}} \rightarrow K_{h_1} = \frac{10^{-14}}{10^{-15} \cdot 10^{-5}} \rightarrow K_{h_1} = 10^6$$

$$h_1 = \frac{\sqrt{K_{h_1}}}{1 + \sqrt{K_{h_1}}} \rightarrow h_1 = \frac{10^3}{1 + 10^3} \rightarrow h_1 = 0,999 \rightarrow h_1 \% = 99,9 \%$$

♦ Deci, în soluție apoasă sulfura de amoniu se găsește în proporție de 99,9% sub formă de NH_4HS .

17) Se consideră două probe de câte 10mL de ZnCl_2 de concentrație 10^{-3}M . Într-o probă se adaugă 10^{-3} moli de EDTA și apoi în ambele se barbotează H_2S până la obținerea concentrației de 10^{-1}M . Să se arate cum se modifică pH-ul de precipitare al ionului de Zn^{2+} sub formă de ZnS .

Se dă: $P_{s_{\text{ZnS}}} = 10^{-25}$, constantele de aciditate ale EDTA-ului $K_{a_1} = 10^{-2}$, $K_{a_2} = 10^{-3}$, $K_{a_3} = 10^{-6}$, $\beta_{\text{ZnY}^{2-}} = 10^{16}$.

$$c_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-3} \quad c_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-1}\text{M} \quad c_{\text{EDTA}} = \frac{10^{-3}}{10^{-2}} = 10^{-1}$$

a) În absența Complexonului III, pH-ul de precipitare al ZnS se calculează cu relația (109a) (când începe să precipite):

$$\text{pH} = 11,5 + \frac{1}{2} \lg P_{s_{\text{ZnS}}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$\text{pH} = 11,5 - 12,5 + 1,5 \rightarrow \text{pH} = 0,5$$

b) În proba în care s-a adăugat Complexon III, concentrația ionilor de zinc se calculează cu ajutorul relației (83):

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{c_{\text{Zn}^{2+}}}{\beta_{\text{ZnY}^{2-}} \cdot c_{\text{EDTA}}} \rightarrow [\text{Zn}^{2+}] = \frac{10^{-3}}{10^{16} \cdot 10^{-1}} \rightarrow [\text{Zn}^{2+}] = 10^{-18}$$

iar pH-ul de precipitare cu ajutorul relației (109a) :

$$\text{pH} = 11,5 + \frac{1}{2} \lg P_{s_{\text{ZnS}}} - \frac{1}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}] \rightarrow \text{pH} = 8$$

18) Se consideră 50mL soluție de Fe^{3+} 10^{-3}M . Să se arate cum se modifică pH-ul de precipitare al ionului de Fe^{3+} sub formă de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, dacă soluției i se adaugă 10^{-3} moli de EDTA.

Se dă: $P_{s_{\text{Fe}(\text{OH})_3}} = 10^{-36}$, $\beta_{\text{FeY}^-} = 10^{26}$

$$c_{\text{Fe}^{3+}} = 10^{-3}\text{M} \quad c_{\text{EDTA}} = \frac{10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} \rightarrow c_{\text{EDTA}} = 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$$

a) În absența EDTA-ului pH-ul de precipitare a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se calculează cu relația (114):

$$pH = 14 + \frac{1}{3} \lg P_{s_{Fe(OH)_3}} - \frac{1}{3} \lg c_{Fe^{3+}}$$

$$pH = 14 - 12 + 1 \rightarrow pH = 3$$

b) În prezența EDTA-ului se calculează concentrația ionului de Fe^{3+} de echilibru din soluție, cu relația (83):

$$[Fe^{3+}] = \frac{c_{Fe^{3+}}}{\beta_{FeY^-} \cdot c_{EDTA}} \rightarrow [Fe^{3+}] = \frac{10^{-3}}{10^{26} \cdot 2 \cdot 10^{-2}} \rightarrow [Fe^{3+}] = 5 \cdot 10^{-28} \text{ M}$$

iar pH-ul de precipitare a $Fe(OH)_3$ cu relația (114) :

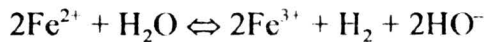
$$pH = 14 + \frac{1}{3} \lg P_{s_{Fe(OH)_3}} - \frac{1}{3} \lg [Fe^{3+}]$$

$$pH = 14 - 12 + \frac{1}{3} \cdot 28 - \frac{1}{3} \lg 5 \rightarrow pH = 11,10$$

19) Care este concentrația ionilor de Fe^{3+} într-o soluție "pură" de $FeCl_2$ 10^{-1} M la $pH=0$ și la $pH=2$?

Se dă: $E_{0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}} = 0,76$, $E_{0_{2H^+/H_2}} = 0$

Dacă $[Fe^{3+}] \rightarrow 0$, conform relației lui Nernst (124), potențialul sistemului $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} \rightarrow -\infty$, sistemul are caracter puternic reducător. Ionul de Fe^{2+} reacționează cu apa (caracter oxidant):



Concentrația ionilor de Fe^{3+} se calculează cu relația (137):

$$E_{0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}} + \frac{0,059}{1} \lg \left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right] = -0,059 pH$$

a) la $pH=0$ $0,76 + 0,059 \lg \left[\frac{Fe^{3+}}{10^{-1}} \right] = 0 \rightarrow [Fe^{3+}] = 10^{-13,88} \rightarrow [Fe^{3+}] = 1,32 \cdot 10^{-14}$

c) la $pH=2$ $0,76 + 0,059 \lg \left[\frac{Fe^{3+}}{10^{-1}} \right] = -0,118 \rightarrow [Fe^{3+}] = 1,32 \cdot 10^{-16}$

20) Se consideră o soluție de FeCl_3 obținută prin dizolvarea a 1,6200g FeCl_3 în 100mL soluție. Se cere:

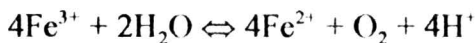
Să se calculeze concentrația ionilor de Fe^{2+} din soluția "pură" de FeCl_3 , la $\text{pH}=0$ și la $\text{pH}=2$.

Se dă: $M_{\text{FeCl}_3} = 162$, $E_{0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}} = 0,76\text{V}$, $E_{0_{\text{O}_2/2\text{O}^{2-}}} = 1,23\text{V}$

• Se calculează $c_{\text{Fe}^{3+}}$ cu relația (6):

$$c_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{1,6200}{162 \cdot 0,1} \rightarrow c_{\text{Fe}^{3+}} = 10^{-1}\text{M}$$

Dacă $[\text{Fe}^{2+}]=0$, conform relației lui Nernst (124), potențialul cuplului $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} \rightarrow +\infty$ și sistemul are caracter puternic oxidant. Ionul de Fe^{3+} reacționează cu apa pe care o oxidează:



La echilibru potențialul sistemului redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ devine egal cu potențialul sistemului redox $\text{O}_2/2\text{O}^{2-}$ din apă.

Pentru calcularea $[\text{Fe}^{2+}]$ se aplică relația (141):

$$E_{0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}} + \frac{0,059}{1} \lg \left[\frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{[\text{Fe}^{2+}]} \right] = 1,23 - 0,059\text{pH}$$

a) la $\text{pH}=0$ $0,76 + 0,059 \lg \left[\frac{10^{-1}}{[\text{Fe}^{2+}]} \right] = 1,23 \rightarrow [\text{Fe}^{2+}] \approx 10^{-9}$

b) la $\text{pH}=2$ $0,76 + 0,059 \lg \left[\frac{10^{-1}}{[\text{Fe}^{2+}]} \right] = 1,23 - 0,059 \cdot 2 \rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-7}$

21) 100mL soluție conține: 0,1270g FeCl_2 , 0,1620g FeCl_3 . Cum se modifică potențialul redox al sistemului $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, la adăugarea a 3,7200g Complexon III și în ce sens se deplasează echilibrul:



în absența și în prezența Complexonului III ?

Se dă: $M_{\text{FeCl}_2} = 127$, $M_{\text{FeCl}_3} = 162$, $M_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}} = 372$, $\beta_{\text{FeY}^{2-}} = 10^{14}$, $\beta_{\text{FeY}^-} = 10^{25}$,

$E_{0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}} = 0,76\text{V}$, $E_{0_{\text{I}_2/2\text{I}^-}} = 0,56\text{V}$

Se calculează concentrațiile soluțiilor de Fe^{2+} , Fe^{3+} și EDTA cu relația (6a):

$$c_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{0,1620}{162 \cdot 0,1} = 10^{-2} \text{ M}$$

$$c_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{0,1270}{127 \cdot 0,1} = 10^{-2} \text{ M}$$

$$c_{\text{EDTA}} = \frac{3,7200}{372 \cdot 0,1} = 10^{-1} \text{ M}$$

a) În absența EDTA-ului, potențialul sistemului se calculează cu relația lui Nernst (124):

$$E = E_{0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} \rightarrow E=0,76\text{V}$$

Deoarece $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} > E_{0_{\text{I}_2/2\text{I}^-}}$ → echilibrul se deplasează (2) se deplasează spre stânga

b) În prezența EDTA-ului, potențialul sistemului se calculează cu relația (147):

$$E = E_{0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}} + 0,059 \lg \frac{\beta_{\text{FeY}^2}}{\beta_{\text{FeY}}} + 0,059 \lg \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$E = 0,76 + 0,059 \lg \frac{10^{14}}{10^{25}} \rightarrow E=0,111\text{V} \rightarrow \text{echilibrul (2) se deplasează}$$

spre dreapta.

22) a) Să se calculeze potențialul condițional pentru echilibrul:



la pH=0 și la pH=6.

b) Să se calculeze pH-ul la care are loc oxidarea selectivă a anionului Br^- în prezența Cl^- cu o soluție tampon redox $\text{KMnO}_4\text{-MnSO}_4$ (în concentrații egale).

c) Care trebuie să fie raportul $[\text{MnO}_4^-] / [\text{Mn}^{2+}]$ pentru ca reacția (dacă se lucrează la pH=0) să devină selectivă pentru oxidarea cu KMnO_4 a anionul Br^- în prezența Cl^- ?

Se dă: $E_{0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}} = 1,51\text{V}$, $E_{0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}} = 1,41\text{V}$, $E_{0_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}} = 1,01\text{V}$

a) Potențialul condițional al sistemului $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ se calculează cu relația (143a):

$$E'_0 = E_{0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}} - \frac{0,059}{5} \cdot 8\text{pH}$$

• la pH=0 → $E'_0 = 1,51\text{V}$

• la pH=6 $\rightarrow E_0' = 0,94V$

b) Pentru ca reacția să devină selectivă pentru oxidarea Br⁻ în prezența Cl⁻ trebuie ca potențialul sistemului MnO_4^- / Mn^{2+} să fie $1,01 < E_{MnO_4^- / Mn^{2+}} < 1,41$.

De exemplu, $E_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = 1,20$

$$E = E_0_{MnO_4^- / Mn^{2+}} - \frac{0,059}{5} \cdot 8pH + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = 1,20V$$

$$1,51 - \frac{0,059}{5} \cdot 8pH = 1,20$$

$$pH = \frac{(1,51 - 1,20) \cdot 5}{0,059 \cdot 8} \rightarrow pH = 3,28$$

c)

$$1,20 = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^{2-}]}{[Mn^{2+}]} \rightarrow \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = \frac{(1,20 - 1,51) \cdot 5}{0,059}$$

$$\lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = -26,27 \rightarrow \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = 5,37 \cdot 10^{-27}$$

23) Se consideră un amestec format din cationii Zn^{2+} , Mn^{2+} și Al^{3+} în concentrații egale cu 10^{-3} ionig/L. Care dintre aceștia precipită sub formă de hidroxid într-o soluție tampon NH_3-NH_4Cl (concentrații egale, $10^{-1}M$) ?

Se dă: $P_{s_{Zn(OH)_2}} = 5 \cdot 10^{-17}$, $P_{s_{Al(OH)_3}} = 2 \cdot 10^{-33}$, $P_{s_{Mn(OH)_2}} = 7 \cdot 10^{-15}$, $K_{b_{NH_3}} = 10^{-5}$, constantele succesive de stabilitate ale amoniacațiilor de zinc $K_1=K_2=K_3=K_4 \cong 10^2$.

• pH-ul soluției NH_3-NH_4Cl se calculează cu relația (59):

$$pH = pK_{a_{NH_3}} + \lg \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \rightarrow pH=9 \rightarrow pOH=5$$

În prezența NH_3 , ionul de Zn^{2+} formează $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, iar concentrația $[Zn^{2+}]$ se calculează cu relația (83):

$$[Zn^{2+}] = \frac{[Zn(NH_3)_4]^{2+}}{\beta_{4[Zn(NH_3)_4^{2+}]} \cdot [NH_3]^4} \rightarrow [Zn^{2+}] = \frac{10^{-3}}{10^8 \cdot 10^{-4}}$$

$$[Zn^{2+}] = 10^{-7} \text{ ionig/L}$$

Există două posibilități de a arăta dacă cei trei cationi precipită sub formă de

hidroxizi:

a) Pentru ca un compus de tip $M_m\Lambda_n$ să precipite trebuie ca $[M^{n+}]^m \cdot [\Lambda^{m-}]^n > P_s$ (relația 86)

- pentru Zn^{2+} : $[Zn^{2+}] \cdot [HO^-]^2 = 10^{-7} \cdot (10^{-5})^2 = 10^{-17} < P_{s_{Zn(OH)_2}}$ → Zn^{2+} nu precipită.
- pentru Mn^{2+} : $[Mn^{2+}] \cdot [HO^-]^2 = 10^{-3} \cdot (10^{-5})^2 = 10^{-13} > P_{s_{Mn(OH)_2}}$ → Mn^{2+} precipită
- pentru Al^{3+} : $[Al^{3+}] \cdot [HO^-]^3 = 10^{-3} \cdot (10^{-5})^3 = 10^{-18} > P_{s_{Al(OH)_3}}$ → Al^{3+} precipită

b) pH-ul de precipitare al celor trei cationi sub formă de hidroxizi se calculează cu relația (114):

$$pH = 14 + \frac{1}{n} \lg P_{s_{M(OH)_n}} - \frac{1}{n} \lg [M^{n+}]$$

- pentru $Zn(OH)_2$ $pH = 14 + \frac{1}{2} \lg 5 \cdot 10^{-17} - \frac{1}{2} \lg 10^{-7} \rightarrow pH = 9,35$
- pentru $Al(OH)_3$ $pH = 14 + \frac{1}{3} \lg 2 \cdot 10^{-33} - \frac{1}{3} \lg 10^{-3} \rightarrow pH = 4,10$
- pentru $Mn(OH)_2$ $pH = 14 + \frac{1}{2} \lg 1,2 \cdot 10^{-13} - \frac{1}{2} \lg 10^{-3} \rightarrow pH = 9,04$

24) Să se calculeze solubilitatea ZnS în:

- a) apă distilată
- b) soluție de Complexon III $10^{-3}M$
- c) soluție cu $pH=1$ și $pH=9$

Se dă: $P_{s_{ZnS}} = 8 \cdot 10^{-26}$, $\beta_{ZnY^{2-}} = 10^{16}$, $K_{a_1} = 10^{-7}$, $K_{a_2} = 10^{-15}$

a) în apă distilată solubilitatea ZnS se calculează cu relația (89):

$$s = \sqrt{P_{s_{ZnS}}} \rightarrow s = \sqrt{8 \cdot 10^{-26}} \rightarrow s = 2,83 \cdot 10^{-13}$$

b) în soluție de Complexon III:

• avem influența complexării asupra solubilității → se calculează mai întâi coeficientul de reacție competitivă $\alpha_{(X)}$ cu relația (76):

$$\alpha_{(X)} = 1 + \beta_{ZnY^{2-}} \cdot [Y^{4-}] \rightarrow \alpha_{(X)} = 1 + 10^{16} \cdot 10^{-3} \rightarrow \alpha_{(X)} = 10^{13}$$

• solubilitatea ZnS se calculează cu relația (107):

$$s = \sqrt{P_s \cdot \alpha_{(X)}} \rightarrow s = \sqrt{8 \cdot 10^{-26} \cdot 10^{13}} \rightarrow s = 8,94 \cdot 10^{-7}$$

c) influența acidității asupra solubilității → se calculează mai întâi coeficientul de reacție

competitivă $\alpha_{(H)}$ cu relația (105) și apoi solubilitatea cu relația (106):

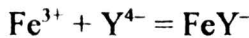
• la pH=1
$$\alpha_{(H)} = 1 + \frac{10^{-1}}{10^{-15}} + \frac{10^{-2}}{10^{-22}} = 10^{20} \rightarrow s = \sqrt{8 \cdot 10^{-26} \cdot 10^{10}} = 2,83 \cdot 10^{-3}$$

• la pH=9
$$\alpha_{(H)} = 1 + \frac{10^{-9}}{10^{-15}} + \frac{10^{-18}}{10^{-22}} = 10^6 \rightarrow s = \sqrt{8 \cdot 10^{-26} \cdot 10^6} = 2,83 \cdot 10^{-10}$$

25) Să se calculeze $\beta_{(H)_{FeY^-}}$ pentru complexonatul FeY^- la pH=1 și pH=10.

Se dă: $\beta_{FeY^-} = 10^{25}$, constantele de aciditate ale EDTA-ului: $K_{a_1} = 10^{-2}$, $K_{a_2} = 10^{-3}$, $K_{a_3} = 10^{-6}$, $K_{a_4} = 10^{-10}$.

Complexonatul ionului Fe^{3+} se formează conform echilibrului:



• Stabilitatea complexului FeY^- este influențată de valoarea pH-ului mediului.

• Se calculează mai întâi coeficientul de reacție competitivă $\alpha_{(H)}$ cu ajutorul relației

(71):

• la pH=1
$$\alpha_{(H)} = 1 + \frac{10^{-1}}{10^{-10}} + \frac{10^{-2}}{10^{-16}} + \frac{10^{-3}}{10^{-19}} + \frac{10^{-4}}{10^{-21}} \cong 1,1 \cdot 10^{17}$$

• la pH=10
$$\alpha_{(H)} = 1 + \frac{10^{-10}}{10^{-10}} + \frac{10^{-20}}{10^{-16}} + \frac{10^{-30}}{10^{-19}} + \frac{10^{-40}}{10^{-21}} \cong 2$$

• constanta condițională de stabilitate a complexului FeY^- atunci când influențează pH-ul se calculează cu relația (72):

$$\beta_{(H)_{FeY^-}} = \frac{\beta_{FeY^-}}{\alpha_{(H)}}$$

• la pH=1
$$\beta_{(H)_{FeY^-}} = \frac{10^{25}}{1,1 \cdot 10^{17}} = 9 \cdot 10^7$$

• la pH=10
$$\beta_{(H)_{FeY^-}} = \frac{10^{25}}{2} = 5 \cdot 10^{24}$$

26) Să se calculeze $\beta_{(X,H)}$ pentru complexonatul ZnY^{2-} cu $\beta_{ZnY^{2-}} = 10^{16}$ în soluție tampon NH_3 ; $NH_4Cl = 1:10$.

Se dă: $K_{b, \text{NH}_3} = 10^{-5}$, constantele de aciditate ale EDTA-ului: $K_{a_1} = 10^{-2}$, $K_{a_2} = 10^{-3}$, $K_{a_3} = 10^{-6}$, $K_{a_4} = 10^{-10}$ și constantele amoniacașilor de zinc $K_1 = K_2 = K_3 = K_4 \cong 10^2$.

- Se calculează mai întâi pH-ul soluției tampon $\text{NH}_3 : \text{NH}_4\text{Cl} = 1 : 10$ cu relația (59):

$$\text{pH} = \text{p}K_{a_{\text{NH}_4^+}} + \lg \left[\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right] = 9 + \lg \frac{1}{10} \rightarrow \text{pH} = 8$$

• Stabilitatea ZnY^{2-} este influențată atât de pH, cât și de prezența ligandului străin (NH_3).

- Coeficientul de reacție competitivă $\alpha_{(\text{H})}$ se calculează cu relația (71):

$$\alpha_{(\text{H})} = 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_4}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a_4} \cdot K_{a_3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{K_{a_4} \cdot K_{a_3} \cdot K_{a_2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^4}{K_{a_4} \cdot K_{a_3} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_1}}$$

$$\alpha_{(\text{H})} = 1 + \frac{10^{-8}}{10^{-10}} + \frac{10^{-16}}{10^{-16}} + \frac{10^{-24}}{10^{-19}} + \frac{10^{-32}}{10^{-21}} \cong 102$$

- Coeficientul de reacție competitivă $\alpha_{(\text{NH}_3)}$ se calculează cu relația (76):

$$\alpha_{(\text{NH}_3)} = 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4$$

$$\alpha_{(\text{NH}_3)} = 1 + 10^2 \cdot 1 + 10^4 \cdot 1^2 + 10^6 \cdot 1^3 + 10^8 \cdot 1^4 \cong 10^8$$

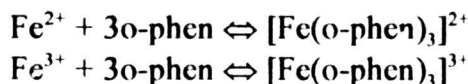
- Constanta condițională de stabilitate a ZnY^{2-} se calculează cu relația (78):

$$\beta_{(\text{H}, \text{NH}_3)} = \frac{\beta_{\text{ZnY}^{2-}}}{\alpha_{(\text{NH}_3)} \cdot \alpha_{(\text{H})}} \rightarrow \beta_{(\text{H}, \text{NH}_3)} = \frac{10^{16}}{102 \cdot 10^8} \rightarrow \beta_{(\text{H}, \text{NH}_3)} \cong 10^6$$

27) Care este constanta de stabilitate a complexului $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{3+}$ dacă potențialul redox al unei soluții de $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ (10^{-3} M) și o-phen (10^{-1} M) este $1,1 \text{ V}$?

Se dă: $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,76 \text{ V}$, $\beta_{[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}} = 10^{21}$

În soluție au loc reacțiile:



Deoarece $c_{\text{o-phen}} > c_{\text{Fe}^{3+}} + c_{\text{Fe}^{2+}}$, pentru calcularea potențialului se aplică relația (147):

$$E = E_{0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}} + 0,059 \lg \frac{\beta_{[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{3+}}}{\beta_{[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}}} + 0,059 \lg \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$1,1 = 0,76 + 0,059 \lg \frac{10^{21}}{\beta_{[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}}}$$

$$\beta_{[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}} = 10^{21 - \frac{1,1 - 0,76}{0,059}} = 10^{15,24}$$

28) Sistemul redox $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ (10^{-3}M) devine mai oxidant sau mai reducător în mediu de 10^{-1}M o-phen, KCN 10^{-1}M și KOH 10^{-1}M ?

Se dă: $E_{0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}} = 0,76\text{V}$, $\beta_{[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{3+}} = 10^{21}$, $\beta_{[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}} = 10^{15,24}$,

$\beta_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} = 10^{44}$, $\beta_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 10^{37}$, $P_{\text{S}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}} = 4 \cdot 10^{-38}$, $P_{\text{S}_{\text{Fe}(\text{OH})_2}} = 5 \cdot 10^{-16}$

- Potențialul sistemului $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ se calculează cu relația (124):

$$E = E_{0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}} + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \rightarrow E = 0,76\text{V}$$

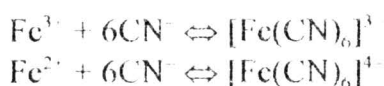
- În prezența o-fenantrolinei potențialul sistemului se calculează cu relația (147):

$$E = E_{0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}} + 0,059 \lg \frac{\beta_{[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{3+}}}{\beta_{[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}}} + 0,059 \lg \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$E = 0,76 + 0,059 \lg \frac{10^{21}}{10^{15,24}} \rightarrow E = 1,1\text{V}$$

♦ în prezența o-fenantrolinei sistemul devine mai oxidant.

- În prezența KCN au loc reacțiile:



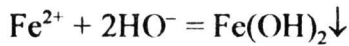
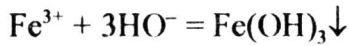
și potențialul sistemului se calculează cu relația (147):

$$E = E_{0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}} + 0,059 \lg \frac{\beta_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}}{\beta_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}} + 0,059 \lg \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$E = 0,76 + 0,059 \lg \frac{10^{37}}{10^{44}} \rightarrow E = 0,357\text{V}$$

◆ în prezență de CN^- sistemul devine mai reducător.

• În prezența KOH au loc reacțiile:



• Potențialul sistemului se calculează cu relația (151):

$$E = E_{0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}} + 0,059 \lg \frac{P_{s_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}}{P_{s_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}} - 0,059 \lg [\text{HO}^-]$$

$$E = 0,76 + 0,059 \lg \frac{4 \cdot 10^{-38}}{5 \cdot 10^{-16}} - 0,059 \lg 10^{-1} \rightarrow E = -0,48\text{V}$$

◆ în prezența KOH sistemul este puternic reducător.

3.5. Grupa a-IV-a analitică

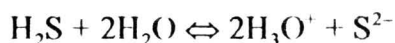
3.5.1. Caracterizarea grupei

Din grupa a-IV-a analitică fac parte cationii care precipită din soluții acide sub formă de sulfuri sub acțiunea H_2S , ca reactiv de grupă: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , As^{3+} , As^{5+} , Ru^{3+} , Ru^{5+} , Rh^{3+} , Pd^{2+} , Os^{4+} , Ir^{3+} , Ir^{4+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Gc^{4+} , $V(V)$, $Mo(VI)$, $W(VI)$, Au^{3+} , $Sc(IV)$, $Sc(VI)$, $Te(IV)$, $Te(VI)$, etc.

Datorită faptului că în aceste condiții precipită și sulfurile greu solubile ale cationilor grupei a-V-a analitică (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}) în unele cărți aceștia sunt tratați ca făcând parte din grupa a-IV-a analitică, *subgrupa argintului*. Deoarece aceștia precipită în prezența HCl sub formă de cloruri greu solubile în apă, ei vor fi identificați în cadrul grupei a-V-a analitică.

Sulfurile cationilor din grupa a-IV-a analitică se deosebesc de sulfurile cationilor din grupa a-III-a analitică în ceea ce privește solubilitatea. Aceasta permite ca, prin reglarea concentrației ionilor S^{2-} , să se efectueze separarea acestor grupe între ele.

Din echilibrul și din constanta totală de disociere a H_2S :



$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]} = 10^{-22}$$

se obține relația:

$$[S^{2-}] = \frac{K_a \cdot [H_2S]}{[H_3O^+]^2}$$

Se observă dependența concentrației ionului S^{2-} de concentrația ionilor de hidrogen, adică de pH-ul soluției. La $pH \approx 1$ și la $c_{H_2S} = 10^{-1} M$, concentrația $[S^{2-}] = 10^{-22}$ ionig/L.

Deci, la valori mici ale pH-ului, concentrația ionului sulfură este mică, dar suficientă pentru precipitarea cationilor din grupa a-IV-a analitică și insuficientă pentru precipitarea cationilor din grupa a-III-a analitică.

pH-ul optim pentru separarea cationilor din grupa a-IV-a de cationii din grupa a-III-a analitică se calculează cu relația (109a) dedusă din constanta de disociere a H_2S :

$$pH = -\frac{\lg K_{a_1} K_{a_2} \cdot c}{2} + \frac{1}{2} \lg P_{s_{MS}} - \frac{1}{2} \lg [M^{2+}]$$

unde: c este concentrația H_2S

K_{a_1} și K_{a_2} sunt constantele de aciditate ale H_2S ($K_{a_1} = 10^{-7}$, $K_{a_2} = 10^{-15}$)

Se observă că valoarea optimă a pH-ului depinde de produsul de solubilitate al sulfurilor respective și de concentrația ionului metalic.

În tabelul 9 sunt date produsele de solubilitate ale sulfurilor cationilor din grupa a-IV-a analitică.

Produsele de solubilitate ale sulfurilor unor cationi din grupa a-IV-a analitică
(la 25 °C)

Sulfura	Produsul de solubilitate
CuS	$4 \cdot 10^{-38}$
CdS	$7 \cdot 10^{-28}$
HgS	$4 \cdot 10^{-53}$
Bi ₂ S ₃	$2 \cdot 10^{-72}$
SnS	$1 \cdot 10^{-28}$
Sb ₂ S ₃	$3 \cdot 10^{-59}$
As ₂ S ₃	$4 \cdot 10^{-29}$

Pentru o separare mai bună pH-ul trebuie să fie $\cong 0,5$ (sau o concentrație de HCl $\cong 0,3N$) calculat din produsele de solubilitate ale CdS și ZnS (sulfura cea mai ușor solubilă din grupa a-IV-a și cea mai greu solubilă din grupa a-III-a analitică), vezi problemele 21 și 22.

Folosirea HCl, și nu a HNO₃ sau a H₂SO₄, pentru ajustarea pH-ului de precipitare se datorează caracterului său neoxidant, precum și faptului că toate clorurile cationilor din grupele I-IV analitice sunt solubile.

Dintre elementele ce fac parte din grupa a-IV-a analitică se vor studia doar cele care apar mai des în analizele de laborator, și anume: Cu²⁺, Cd²⁺, Bi³⁺, Hg²⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺, As³⁺ și As(V). Astfel, în tabelele 10.1. – 10.6. sunt dați reactivii mai importanți utilizați pentru identificarea cationilor din grupa a-IV-a analitică.

Pe baza reacțiilor comune cu o serie de reactivi cationii grupei a-IV-a analitice se împart în două subgrupe:

a) *subgrupa sulfobazelor* cuprinde cationii: Cu²⁺, Cd²⁺, Bi³⁺ și Hg²⁺, ale căror sulfuri se dizolvă în agenți cu caracter acid.

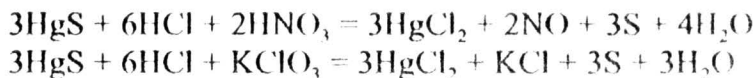
Pentru aducerea în soluție a CuS, CdS și Bi₂S₃ cea mai eficientă metodă este utilizarea unei soluții de HNO₃ 2N (la fierbere). Sub acțiunea acestuia, ionul de S²⁻ este oxidat la sulf elementar și echilibrul dintre faza solidă și soluția saturată a sării:



se deplasează spre dreapta, permițând aducerea sulfurilor în soluție după reacția:



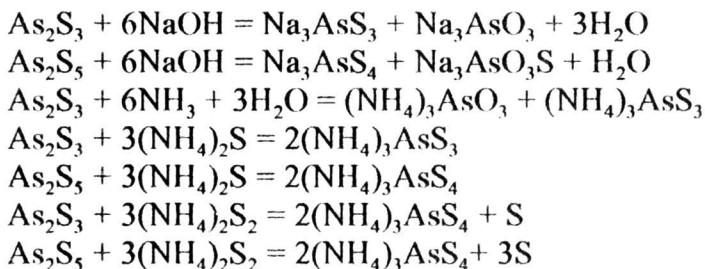
HgS este insolubilă în HNO₃ diluat (la fierbere). În acest caz, echilibrul (A) poate fi deplasat spre dreapta prin folosirea unui agent oxidant mai puternic, cum ar fi: apa regală sau amestec HCl-KClO₃, HCl-H₂O₂, HCl-K₂S₂O₈:



Observație: În aceste amestecuri se dizolvă și celelalte sulfuri.

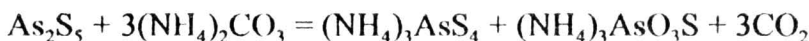
b) *subgrupa sulfoacizilor* din care fac parte cationii Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} și As(V) , ale căror sulfuri se dizolvă în agenți de dizolvare cu caracter bazic, cum ar fi: NH_3 , NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$.

Deoarece solubilizarea sulfoacizilor în prezența reactivilor menționați decurge în mod asemănător, se va considera pentru exemplificare dizolvarea As_2S_3 și As_2S_5 :



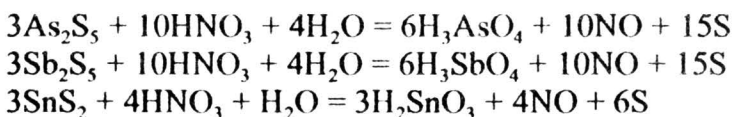
Se observă că polisulfura de amoniu are rolul nu numai de dizolvant, ci și de agent oxidant, astfel că odată adus în soluție ionul metalic va trece în starea de valență superioară.

Sulfoacizii se deosebesc între ei în ceea ce privește solubilitatea în prezență de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Astfel, As_2S_3 și As_2S_5 se dizolvă ușor în $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ conform reacției:

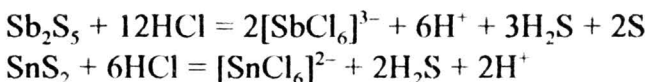


în timp ce sulfurile de staniu și stibiu nu sunt solubile în $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Sulfurile de staniu, stibiu și arsen reacționează și cu acizi concentrați, cum ar fi HNO_3 , cu punere în libertate de S elementar, ionii metalici trecând sub formă de H_3AsO_4 , H_3SbO_4 , respectiv H_2SnO_3 . Acidul arsenic este ușor solubil în apă, iar acizii stibic și stanic sunt insolubili în apă:



În ceea ce privește acțiunea HCl concentrat, acesta solubilizează sulfurile de staniu și de stibiu:

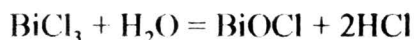


în timp ce As_2S_3 și As_2S_5 sunt insolubile în HCl .

3.5.2. Comportarea sărurilor cationilor grupei a-IV-a analitice în soluție apoasă

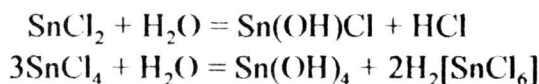
Majoritatea sărurilor cationilor acestei grupe *hidrolizează* puternic. În mod deosebit hidrolizează sărurilor de bismut, staniu, stibiu și arsen, în cele mai multe cazuri rezultând produși de hidroliză foarte greu solubili:

- Sărurile de Bi^{3+} hidrolizează deosebit de ușor în mediu slab acid sau neutru cu formarea ionului de bismutit, BiO^+ , conform reacției:

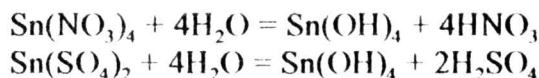


Dintre sărurile de bismutit, cea mai greu solubilă este clorura de bismutit, produsul său de solubilitate este $P_{\text{BiOCl}} = 7 \cdot 10^{-9}$

- În soluțiile apoase ale sărurilor de staniu hidroliza are loc cu formarea de săruri bazice sau de hidroxizi greu solubili de culoare albă:



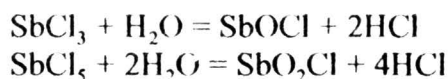
Deosebit de puternic hidrolizează azotatul și sulfatul de Sn^{2+}



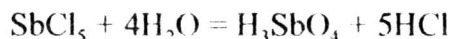
Sărurile stanoase se oxidează ușor și, în soluții apoase, trec prin ședere în săruri stanice:



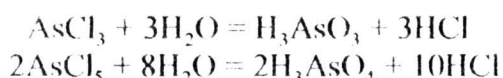
- Sărurile de stibiu au tendință accentuată de a hidroliza, în soluție apoasă obținându-se SbO^+ și, respectiv de SbO_2^+ greu solubile:



Prin încălzire cu o cantitate mare de apă, SbCl_5 trece sub forma unui precipitat alb de acid ortostibic:



- În soluții apoase arsenul se găsește sub forma anionilor stabili ai acidului arsenios, AsO_3^{3-} și respectiv arsenic, AsO_4^{3-} :

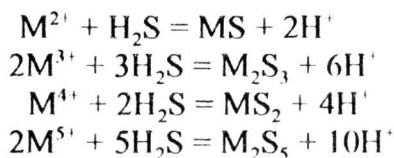


Observație:

Deoarece soluțiile apoase ale sărurilor de bismut, staniu stibiu și arsen, cu excepția arseniților și arseniaților de Na^+ , K^+ și NH_4^+ , sunt opalescente datorită formării unor compuși de hidroliză greu solubili, pentru obținerea unor soluții limpezi se procedează astfel: peste sarea solidă se adaugă de la început un volum mic de HCl concentrat, proba se încălzește ușor până la dizolvarea sa totală după care se diluează cu un volum de apă distilată care să nu permită hidroliza sării respective.

3.5.3. Condițiile de precipitare ale cationilor din grupa a-IV-a analitică sub formă de sulfuri

Cationii din grupa a-IV-a analitică pot fi separați de cationii grupelor III-I analitice prin precipitare, la cald, cu reactivul de grupă, H_2S , la un $\text{pH} \approx 0,5$ (HCl 0,3N) :

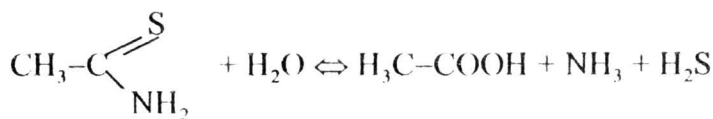


unde: $\text{M}^{2+} = \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Sn}^{2+}$
 $\text{M}^{3+} = \text{Bi}^{3+}, \text{As}^{3+}, \text{Sb}^{3+}$

$\text{M}^{4+} = \text{Sn}^{4+}$
 $\text{M}^{5+} = \text{As}^{5+}, \text{Sb}^{5+}$

Reglarea pH-ului are un rol foarte important în separarea cationilor din grupa a-IV-a analitică de cationii grupelor inferioare, și mai ales de cationii grupei a-III-a analitică. Pentru aceasta se utilizează HCl și nu HNO_3 sau H_2SO_4 , din mai multe considerente, și anume acidul azotic și cel sulfuric au caracter oxidant, iar cel din urmă și deshidratant, iar clorurile cationilor din grupa a-IV-a analitică (la fel ca și clorurile cationilor din grupele I-III analitice) sunt ușor solubile în apă.

Pentru precipitarea cationilor din grupa a-IV-a analitică, H_2S , care este un gaz foarte toxic se poate înlocui cu tioacetamida (TAA), în acest caz precipitarea realizându-se în mediu omogen (reactivul de precipitare obținându-se chiar în mediul de reacție) :

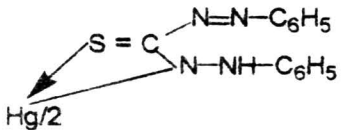


3.5.4. Reacții de identificare ale cationilor din grupa a-IV-a analitică

În tabelele 10.1–10.6 sunt dați reactivii anorganici și organici mai importanți, utilizați pentru identificarea cationilor din grupa a-IV-a analitică.

Reacții de identificare ale ionului de Hg^{2+}

Reactivul (1)	Mediul de lucru (2)	Reacția analitică (3)	Observații (4)
H_2S	• acid	$\text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{S} = \text{HgS} + 2\text{H}^+$ <p style="text-align: center;">precipitat negru</p>	• precipitatul este solubil în apă regală sau în amestec $\text{HCl}-\text{KClO}_3$
NH_3	• pH=8-9	$\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_2\text{HgCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ <p style="text-align: center;">precipitat alb</p> $2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \left[\begin{array}{c} \text{Hg} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Hg} \end{array} \right] \text{NO}_3 + 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ <p style="text-align: center;">precipitat alb</p>	• precipitatele sunt solubile în săruri de amoniu la cald
NaOH	• bazic	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{HO}^- = \text{Hg}(\text{OH})_2$	• $\text{Hg}(\text{OH})_2$ se descompune la cald în HgO (precipitat galben)
KI	• neutru	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{I}^- = \text{HgI}_2$ <p style="text-align: center;">precipitat portocaliu</p> $\text{HgI}_2 + 2\text{I}^- = [\text{HgI}_4]^{2-}$ <p style="text-align: center;">complex solubil incolor</p>	• precipitatul este solubil în exces de reactiv • interferă: Bi^{3+} , Cu^{2+}
SnCl_2	• neutru	$2\text{HgCl}_2 + \text{SnCl}_2 = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_4$ <p style="text-align: center;">precipitat alb</p> $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_2 = 2\text{Hg} + \text{SnCl}_4$ <p style="text-align: center;">negru</p>	• în exces de reactiv, Hg_2Cl_2 se reduce la Hg (negru)

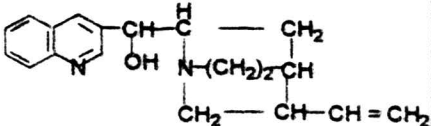
(1)	(2)	(3)	(4)
Cu, Zn sau Fe metalic	• neutru	$\text{Hg}^{2+} + \text{Cu} = \text{Hg} + \text{Cu}^{2+}$ negru	<ul style="list-style-type: none"> • Pe o plăcuță de cupru se pun 1-2 picături de soluție de Hg^{2+}. După câteva secunde pe plăcuța de cupru se obține o pată cenușie, care dispare la încălzire
K_2CrO_4 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	• neutru	$\text{Hg}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{HgCrO}_4$ precipitat galben $\text{Hg}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HgCrO}_4 + 2\text{H}^+$	<ul style="list-style-type: none"> • interferă: Bi^{3+}, Ba^{2+} • $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ reacționează cu ambii reactivi • HgCl_2 reacționează doar cu K_2CrO_4
KSCN	• neutru	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{SCN}^- = \text{Hg}(\text{SCN})_2 \downarrow$ $\text{Hg}(\text{SCN})_2 + 2\text{SCN}^- = [\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ complex solubil incolor	<ul style="list-style-type: none"> • interferă: Fe^{3+}, Co^{2+} • complexul este stabil
$\begin{array}{l} \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S}=\text{C} \\ \text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ Ditiocarbocyanat	• acid	 complex galben portocaliu	<ul style="list-style-type: none"> • în mediu alcalin se obține un complex roșu-purpuriu • reacția este sensibilă, dar nu este selectivă • complexul se extrage în CCl_4

Tabel 10.2.

Reacții de identificare ale ionului de Bi^{3+}

Reactivul	Mediul de lucru	Reacția analitică	Observații
(1)	(2)	(3)	(4)
H_2S	• acid	$2\text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Bi}_2\text{S}_3 + 6\text{H}^+$ precipitat brun-închis	<ul style="list-style-type: none"> • precipitatul este insolubil în HCl diluat, dar solubil în HNO_3

NaOH	• bazic	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{HO}^- = \text{Bi}(\text{OH})_3$ precipitat alb	la cald <ul style="list-style-type: none"> • prin încălzire precipitatul alb de $\text{Bi}(\text{OH})_3$ trece în $\text{BiO}(\text{OH})$ galben, care este solubil în acizi minerali și insolubil în exces de reactiv
NH_3	• slab bazic	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{NH}_4\text{OH} = \text{Bi}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4^+$ precipitat alb	<ul style="list-style-type: none"> • prin încălzire precipitatul alb de $\text{Bi}(\text{OH})_3$ trece în $\text{BiO}(\text{OH})$ galben, care este solubil în acizi minerali și insolubil în exces de reactiv
KI	• neutru	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{I}^- = \text{BiI}_3$ precipitat negru $\text{BiI}_3 + \text{I}^- = [\text{BiI}_4]^-$ complex solubil portocaliu	<ul style="list-style-type: none"> • precipitatul este solubil în exces de reactiv
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	• slab acid	$2\text{Bi}^{3+} + 3\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Bi}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$ precipitat brun	<ul style="list-style-type: none"> • reacția are loc la cald
Na_2HPO_4		$\text{Bi}^{3+} + \text{HPO}_4^{2-} = \text{BiPO}_4 + \text{H}^+$ precipitat alb	<ul style="list-style-type: none"> • precipitatul este insolubil în HNO_3 diluat, dar solubil în HCl concentrat
K_2CrO_4 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	• slab acid	$\text{Bi}^{3+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{BiO})_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}^+$ precipitat galben	<ul style="list-style-type: none"> • precipitatul este solubil în HNO_3 diluat
Na_2SnO_2	• bazic	$2\text{Bi}^{3+} + 3\text{Na}_2\text{SnO}_2 + 6\text{HO}^- = 2\text{Bi} + 3\text{Na}_2\text{SnO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ negru $\text{Sn}^{2+} + 2\text{HO}^- = \text{Sn}(\text{OH})_2$ precipitat alb $\text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{HO}^- = \text{SnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ solubil	<ul style="list-style-type: none"> • reacția se efectuează în mediu puternic alcalin • reactivul se prepară proaspăt înaintea efectuării reacției

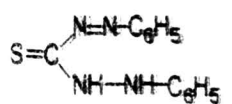
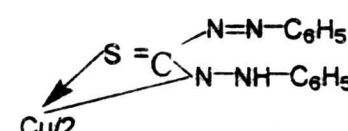
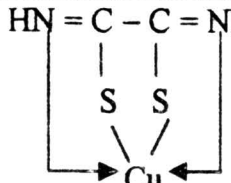
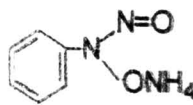
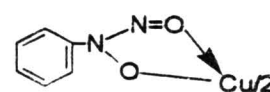
(1)	(2)	(3)	(4)
$\text{S} = \text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>Tiouree</p>	<ul style="list-style-type: none"> • HNO₃ 	$\left[\left(\text{S} = \text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_3 \text{Bi} \right]^{3+}$ <p>complex solubil, galben</p>	<ul style="list-style-type: none"> • reacția se efectuează pe hârtie de filtru • ionii de Ag⁺, Hg²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺ și Cd²⁺ formează precipitate albe • interferă: Hg₂²⁺ și Sb³⁺
$\text{S} = \text{C} \begin{array}{l} \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>Ditizonă</p>	<ul style="list-style-type: none"> • acid 	$\text{S} = \text{C} \begin{array}{l} \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>3i/3 complex galben-portocaliu</p>	<ul style="list-style-type: none"> • complexul se extrage în cloroform
$\begin{array}{l} \text{R} - \text{N} - \text{N} \\ \text{S} = \text{C} \quad \text{C} - \text{SH} \\ \quad \quad \quad \text{S} \end{array}$ <p>Bismutiol</p>	<ul style="list-style-type: none"> • acid 	$\begin{array}{l} \text{R} - \text{N} - \text{N} \\ \text{S} = \text{C} \quad \text{C} - \text{S} \\ \quad \quad \quad \text{S} \end{array} \text{Bi} / 3$ <p>precipitat roșu-intens</p>	<ul style="list-style-type: none"> • reacția este sensibilă și selectivă
 <p>Cinconina</p>		$[\text{BiI}_4]^- + \text{cinc.} = [\text{BiI}_4][\text{cinc.}]$ <p>complex, greu solubil, galben-portocaliu</p>	<ul style="list-style-type: none"> • se obține un complex de asociere ionică • reacția se efectuează în prezență de KI în exces

Tabel 10.3.

Reacții de identificare ale ionului de Cu²⁺

Reactivul	Mediul de lucru	Reacția analitică	Observații
(1)	(2)	(3)	(4)
H ₂ S	<ul style="list-style-type: none"> • acid 	$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} = \text{CuS} + 2\text{H}^+$ <p>precipitat negru</p>	<ul style="list-style-type: none"> • CuS este solubilă în HNO₃ diluat și insolubilă în HCl

(1)	(2)	(3)	(4)
NH ₃	• slab bazic	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_4\text{OH} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+$ precipitat albastru-verzui $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_4\text{OH} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{HO}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ complex solubil, albastru	• în exces de reactiv se formează un complex solubil, albastru
NaOH	• bazic	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{HO}^- = \text{Cu}(\text{OH})_2$ precipitat albastru-verzui $\text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t^0\text{C}} \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ precipitat negru	• Cu(OH) ₂ este solubil în acizi diluați
KI	• neutru	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{KI} = \text{CuI}_2 + 2\text{K}^+$ precipitat negru $2\text{CuI}_2 = 2\text{CuI} + \text{I}_2$ precipitat alb	• CuI ₂ disproporționează cu formarea CuI și I ₂
KCN	• neutru	$\text{Cu}^{2+} + \text{CN}^- = \text{Cu}(\text{CN})_2$ precipitat galben $2\text{Cu}(\text{CN})_2 = 2\text{CuCN} + (\text{CN})_2$ precipitat alb $\text{CuCN} + 3\text{CN}^- = [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ complex solubil, incolor	• CuCN se dizolvă în exces de reactiv, cu formarea unui complex solubil, incolor, foarte stabil
K ₄ [Fe(CN) ₆]	• neutru	$2\text{Cu}^{2+} + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4\text{K}^+$ precipitat roșu-brun	• interferă: Fe ²⁺ • precipitatul este solubil în NH ₃ și insolubil în acizi diluați
Fe metalic	• neutru	$\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} = \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$	
(NH ₄) ₂ [Hg(SCN) ₄]	• neutru	$\text{Cu}^{2+} + [\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-} = \text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ precipitat verde-gălbui	• interferă: Co ²⁺ , Fe ³⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ • în prezența sărurilor de zinc precipitatul este colorat în violet

(1)	(2)	(3)	(4)
Py + KSCN	• neutru	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{Py} + 2\text{KSCN} = \text{CuPy}_2(\text{SCN})_2 + 2\text{K}^+$ precipitat verde mazăre	<ul style="list-style-type: none"> • reacția poartă denumirea de reacția Spacu • precipitatul este solubil în CHCl_3 sau CCl_4
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		$2\text{Cu}^{2+} + 3\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4$ precipitat negru	<ul style="list-style-type: none"> • reacția se efectuează la cald
 Ditizona		 complex violet	<ul style="list-style-type: none"> • în mediu acid se formează un complex violet, iar în mediu bazic de culoare roșu-brun. • complexul este solubil în CCl_4 sau în CHCl_3
$\text{HN}=\text{C}-\text{C}=\text{NH}$ SH SH Acid rubeanic	• slab acid	 precipitat negru	<ul style="list-style-type: none"> • reacția se efectuează pe hârtie de filtru • interferă: Ni^{2+}, Co^{2+}, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, Zn^{2+}
 Cupferona	• slab acid	 precipitat alb-cenușiu	<ul style="list-style-type: none"> • interferă: Bi^{3+}, Sn^{2+}

Reacții de identificare ale ionului de Cd^{2+}

Reactivul (1)	Mediul de lucru (2)	Reacția analitică (3)	Observații (4)
H_2S	• pH ≈ 0,5	$Cd^{2+} + H_2S = CdS + 2H^+$ precipitat galben	<ul style="list-style-type: none"> • CdS este solubilă în HCl diluat, la fierbere (deosebire de CuS) • CdS este solubilă în soluții saturate de NaCl (KCl), cu formarea anionului $[CdCl_4]^{2-}$
NH_3	• pH = 8-9	$Cd^{2+} + 2NH_4OH = Cd(OH)_2 + 2NH_4^+$ precipitat alb $Cd(OH)_2 + 4NH_4OH = [Cd(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O + 2HO^-$ complex incolor	<ul style="list-style-type: none"> • precipitatul este solubil în exces de reactiv cu formarea unui complex incolor, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$
NaOH	• bazic	$Cd^{2+} + 2NaOH = Cd(OH)_2 + 2Na^+$ precipitat alb	<ul style="list-style-type: none"> • precipitatul este insolubil în exces de reactiv, dar este solubil în acizi
KCN	• neutru	$Cd^{2+} + 2CN^- = Cd(CN)_2$ precipitat alb $Cd(CN)_2 + 2CN^- = [Cd(CN)_4]^{2-}$ complex solubil incolor	<ul style="list-style-type: none"> • precipitatul este solubil în exces de reactiv • $[Cd(CN)_4]^{2-}$ este mai puțin stabil decât $[Cu(CN)_4]^{3-}$
$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$	• neutru	$Cd^{2+} + (NH_4)_2[Hg(SCN)_4] = Cd[Hg(SCN)_4] + 2NH_4^+$ precipitat alb cristalin	<ul style="list-style-type: none"> • reacția se efectuează la microscop • interferă: Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}

(1)	(2)	(3)	(4)
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{NH} \diagdown \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{C} = \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{NH} \diagup \end{array}$ <p>Difenilcarbazidă</p>		$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{NH} \diagdown \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{C} = \text{O} \searrow \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{N} \diagup \quad \quad \quad \text{Cd} / 2 \end{array}$ <p>precipitat albastru-violet</p>	<ul style="list-style-type: none"> • interferă Hg^{2+} • reacția se efectuează pe hârtie de filtru
$\begin{array}{l} \text{S} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array}$ <p>Ditizona (Dtz)</p>	• CCl_4	$\text{Cd} \leftarrow \left[\begin{array}{l} \text{N} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S} = \text{C} \\ \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_2$ <p>complex roșu-fragă</p>	<ul style="list-style-type: none"> • reacția este sensibilă, dar nu este selectivă.

Reacții de identificare ale ionului de Sn^{2+}

Tabel 10.5

Reactivul (1)	Mediul de lucru (2)	Reacția analitică (3)	Observații (4)
H_2S	• acid	$\text{Sn}^{2+} + \text{H}_2\text{S} = \text{SnS} + 2\text{H}^+$ <p>precipitat galben-brun</p> $3\text{SnS} + 4\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2\text{SnO}_3 + 4\text{NO} + 3\text{S}$	<ul style="list-style-type: none"> • SnS este solubilă în HCl concentrat, la cald • în mediu de HNO_3 concentrat, la fierbere se obține acid metastanic, greu solubil

(1)	(2)	(3)	(4)
NaOH	• bazic	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{NaOH} = \text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{Na}^+$ <p style="text-align: center;">precipitat alb</p> $\text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH}_{(\text{exces})} = \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ <p style="text-align: center;">solubil, incolor</p>	• $\text{Sn}(\text{OH})_2$ are caracter amfoter
NH_4OH	• slab bazic	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{NH}_4\text{OH} = \text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+$ <p style="text-align: center;">precipitat alb</p>	• $\text{Sn}(\text{OH})_2$ este insolubil în exces de reactiv
KI	• H_2SO_4	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{KI} = \text{SnI}_2 + 2\text{KCl}$ <p style="text-align: center;">precipitat galben-auriu</p>	• precipitatul este solubil în CHCl_3 , alcool și HCl diluat
HgCl_2		$\text{SnCl}_2 + 2\text{HgCl}_2 = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_4$ <p style="text-align: center;">precipitat alb</p> $\text{SnCl}_2 + \text{HgCl}_{2(\text{exces})} = \text{SnCl}_4 + \text{Hg}$ <p style="text-align: center;">negru</p>	• în exces de reactiv se obține Hg metalic
BiCl_3 sau $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	• NaOH	$3\text{SnCl}_2 + 2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 18\text{NaOH} =$ $2\text{Bi} + 3\text{Na}_2\text{SnO}_3 + 6\text{NaCl} + 6\text{NaNO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">negru</p>	• reacția are loc în exces de NaOH

Tabel 10.5a.

Reacții de identificare ale ionului de Sn^{4+}

Reactivul (1)	Mediul de lucru (2)	Reacția analitică (3)	Observații (4)
H_2S	• acid	$[\text{SnCl}_6]^{2-} + 2\text{H}_2\text{S} = \text{SnS}_2 + 4\text{H}^+ + 6\text{Cl}^-$ <p style="text-align: center;">precipitat galben</p>	<ul style="list-style-type: none"> • SnS_2 este solubilă în HCl 6N • $\text{Sn}(\text{IV})$ nu precipită sub acțiunea H_2S în prezența $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (deosebire de $\text{Sb}(\text{III})$ și $\text{As}(\text{III})$) și nici în prezență de HF sau

			H ₃ PO ₄ în exces (deosebire de Sb(III) și Sn(II))
NaOH	• bazic	$[\text{SnCl}_6]^{2-} + 4\text{HO}^- = \text{Sn}(\text{OH})_4 + 6\text{Cl}^-$ <p style="text-align: center;">precipitat alb</p> $\text{Sn}(\text{OH})_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ <p style="text-align: center;">solubil, incolor</p>	<ul style="list-style-type: none"> • precipitatul se dizolvă în exces de reactiv și în HCl concentrat (se obține H₂[SnCl₆])
NH ₄ OH	• slab bazic	$[\text{SnCl}_6]^{2-} + 4\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{NH}_4^+ = \text{Sn}(\text{OH})_4 + 6\text{NH}_4\text{Cl}$ <p style="text-align: center;">precipitat alb</p>	<ul style="list-style-type: none"> • reacția are loc în prezența de NH₃-NH₄Cl • în exces de alcalii, carbonați alcalini sau NH₃-săruri de amoniu, se obține ionul complex, [Sn(OH)₆]²⁻ (solubil)
Fe	• acid	$[\text{SnCl}_6]^{2-} + \text{Fe} = \text{Sn}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 6\text{Cl}^-$	<ul style="list-style-type: none"> • pentru identificarea ionului de Sn²⁺ vezi tabelul 10.5.
Zn	• HCl concentrat	$[\text{SnCl}_6]^{2-} + 4\text{Zn} + 4\text{H}^+ = \text{SnH}_4 + 4\text{Zn}^{2+} + 6\text{Cl}^-$	<ul style="list-style-type: none"> • într-un creuzet de porțelan se pun câteva picături de soluție de Sn(IV), 1-2mL HCl conc. și o granulă de Zn. Soluția se pune într-o eprubetă cu apă rece, care se introduce în flacăra încoloră a becului de gaz. La suprafața lichidului se aprind scânteii de culoare albastru-deschis.

Reacții de identificare ale ionului de As^{3+}

Reactivul (1)	Mediul de lucru (2)	Reacția analitică (3)	Observații (4)
H_2S	• acid	$2H_3AsO_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 6H_2O$ $2AsCl_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6HCl$ precipitat galben	<ul style="list-style-type: none"> • precipitatul este solubil în $(NH_4)_2S$, hidroxizi alcalini, NH_4OH, $(NH_4)_2CO_3$
$AgNO_3$	• neutru	$AsO_3^{3-} + 3Ag^+ = Ag_3AsO_3$ precipitat galben	<ul style="list-style-type: none"> • precipitatul este solubil în HNO_3 și NH_3
I_2	• HCO_3^-	$AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O = AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+$	<ul style="list-style-type: none"> • are loc decolorarea soluției de I_2 • în mediu alcalin sau amoniacal și în prezența altor oxidanți (H_2O_2, $KMnO_4$) ionul de AsO_3^{3-} este, de asemenea, oxidat la AsO_4^{3-}
$CuSO_4$	• alcalin	$H_3AsO_3 + CuSO_4 = CuHAsO_3 + H_2SO_4$ precipitat verde-gălbui $CuHAsO_3 + NaOH = CuNaAsO_3 + H_2O$ solubil albastru	<ul style="list-style-type: none"> • reacția are loc în prezența unei cantități mici de hidroxid alcalin • precipitatul se dizolvă în exces de $NaOH$

Reacția de identificare a ionului de As(V)

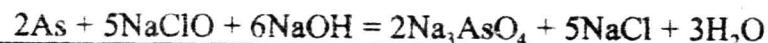
Reactivul (1)	Mediul de lucru (2)	Reacția analitică (3)	Observații (4)
H ₂ S	• acid	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 5\text{HCl} = \text{AsCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$ $2\text{AsCl}_5 + 5\text{H}_2\text{S} = \text{As}_2\text{S}_5 + 10\text{HCl}$ precipitat galben	<ul style="list-style-type: none"> • precipitatul este solubil în (NH₄)₂S, NH₄OH, (NH₄)₂CO₃, hidroxizi alcalini, HNO₃ concentrat
AgNO ₃	• neutru	$\text{AsO}_4^{3-} + 3\text{Ag}^+ = \text{Ag}_3\text{AsO}_4$ precipitat brun-roșcat	<ul style="list-style-type: none"> • precipitatul este solubil în acizi minerali și în NH₃, dar este insolubil în CH₃COOH (diferență față de Ag₃AsO₃)
KI	• acid	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{I}^- + \text{H}^+ = \text{AsO}_3^{3-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ brun	<ul style="list-style-type: none"> • reacția are loc în mediu puternic acid
MgCl ₂ + NH ₃	• NH ₄ Cl	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{NH}_4^+ + \text{Mg}^{2+} = \text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ precipitat alb cristalin	<ul style="list-style-type: none"> • se adaugă NH₄Cl până la dizolvarea precipitatului de Mg(OH)₂
(NH ₄) ₂ MoO ₄	• HNO ₃ concentrat	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 12(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 21\text{HNO}_3 =$ $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] + 21\text{NH}_4\text{NO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ precipitat galben cristalin	<ul style="list-style-type: none"> • reacția are loc în mediu de HNO₃ conc., la fierbere și în exces de (NH₄)₂MoO₄ • precipitatul este insolubil în HNO₃ conc., dar solubil în NH₃ și hidroxizi alcalini

Reacții redox comune ionilor de As(III) și As(V)

Reactivul (1)	Mediul de lucru (2)	Reacția analitică (3)	Observații (4)
Sn^{2+}	• HCl	$\text{AsO}_3^{3-} + 6\text{H}^+ = \text{As}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{As}^{3+} + 3\text{Sn}^{2+} = 2\text{As} + 3\text{Sn}^{4+}$ brun	<ul style="list-style-type: none"> • reacția are loc în mediu de HCl, la cald • are loc reducerea As^{3+} la As metalic (brun)
$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{dil.})$	• acid	$\text{AsCl}_3 + 3\text{Zn} + 3\text{HCl} = \text{AsH}_3 \uparrow + 3\text{ZnCl}_2$ $2\text{AsH}_3 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{As} + 3\text{H}_2$	<ul style="list-style-type: none"> • în absența aerului și la încălzire, AsH_3 se descompune cu formarea unei oglinzi metalice, negru-brun*
Zn metalic în mediu acid	• acid	$\text{AsCl}_3 + 3\text{Zn} + 3\text{HCl} = \text{AsH}_3 + 3\text{ZnCl}_2$	<ul style="list-style-type: none"> • AsH_3 colorează AgNO_3 în galben prin formarea de $\text{Ag}_3\text{As} \cdot 3\text{AgNO}_3$**

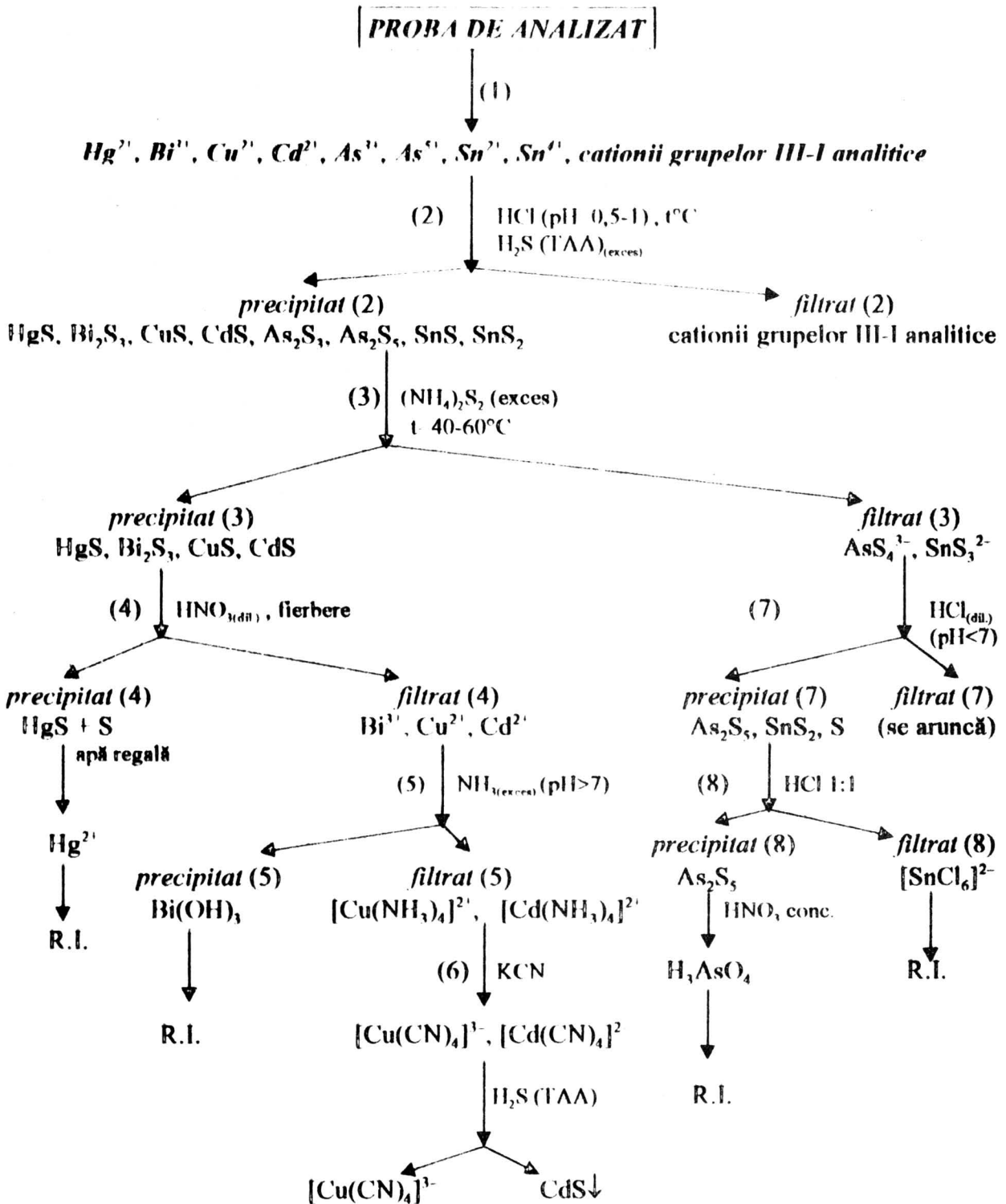
* Proba Marsh-Liebig:

Într-o eprubetă se introduc: H_2SO_4 diluat (1:4), Zn metalic și soluția sării de arsen. Eprubeta se închide cu un dop prin care trece un tub efilat, îndoit. Se încălzește eprubeta și se lasă 1-2 minute pentru ca tot aerul să iasă prin tubul efilat. Apoi se dă foc, cu grijă, la capătul tubului efilat astfel încât gazul ce iese din eprubetă să se îndrepte către o capsulă de porțelan. AsH_3 se descompune cu formare de As metalic care se depune pe capsula de porțelan. Oglinda de As se dizolvă în NaClO.



** Proba Gutzeit:

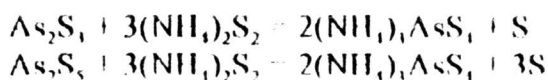
Proba Gutzeit se efectuează ca și proba Marsh-Liebig, cu deosebirea că în locul tubului efilat se așează, la gura eprubetei o hârtie de filtru îmbibată cu AgNO_3 . AsH_3 colorează AgNO_3 în galben, prin formarea de $\text{Ag}_3\text{As} \cdot 3\text{AgNO}_3$, care, în timp, se descompune în Ag metalic (negru).



Etapa 1. Dizolvarea probei. Datorită hidrolizei puternice a unor săruri (BiCl_3 , SnCl_2 , SnCl_4 , etc.) dizolvarea probei este mai dificilă decât în cazul în care avem doar cationi din grupele I-III analitice. Inițial se încearcă dizolvarea probei în apă și apoi în amestec apă-HCl diluat. Dacă nu se dizolvă se va proceda astfel într-un pahar Berzelius peste 0,2-0,3g substanță solidă se adaugă 5-6 ml. HCl concentrat. Se încălzește ușor, până la dizolvare și apoi se diluează cu 5-10 ml. apă distilată.

Etapa 2. Separarea cationilor din grupa a-IV-a analitică de cationii grupelor III-I analitice. În soluția obținută se adaugă 5-10 mL soluție de tioacetamidă 2% și se reglează pH-ul cu o soluție de NH_3 2N la valoarea 0,5-1. Se fierbe 5-10 minute, după care se filtrează. În filtrat se verifică dacă precipitarea cationilor a fost făcută cantitativ (într-o eprubetă, se pun 0,5-1 ml. de filtrat, se diluează la dublu cu apă distilată, se adaugă TAA și se încălzește la fierbere). Precipitatul (2) de pe hârtia de filtru conține sulfurile cationilor din grupa a-IV-a analitică, iar filtratul (2) cationii din grupele inferioare, care se prelucrează conform celor indicate în schemele 3.3.4. și 3.4.5.

Etapa 3. Separarea sulfurilor bazice (HgS , CuS , CdS , Bi_2S_3) de sulfurile acide (As_2S_3 , As_2S_5 , SnS , SnS_2) prin dizolvarea în polisulfură. Precipitatul (2) de pe hârtia de filtru este tratat cu 5-10 ml. soluție de polisulfură de amoniu și este trecut, după perforarea hârtiei de filtru și prin antrenare cu o baghetă, într-un pahar curat. Se încălzește amestecul ușor, la 50-60°C, și apoi se filtrează. Nu se dizolvă și rămân sub formă de precipitate (3) sulfurile bazice. Sulfurile acide se dizolvă sulfurile, cu formarea de tiosăruri în stările de oxidare superioare (filtratul (3)):



Analog se comportă și sulfurile de staniu

Etapa 4. Separarea ionului de Hg^{2+} de ionii Bi^{3+} , Cu^{2+} și Cd^{2+} prin dizolvarea selectivă a sulfurilor cu HNO_3 la fierbere. Precipitatul (3) este spălat cu apă distilată. Se perforază apoi hârtia de filtru, iar precipitatul este antrenat, cu 5-10ml. HNO_3 diluat, într-un pahar curat. Amestecul se fierbe câteva minute. Rămâne sub formă de precipitat HgS , CuS , CdS , Bi_2S_3 , se dizolvă conform reacției:



Se filtrează pentru separarea HgS .

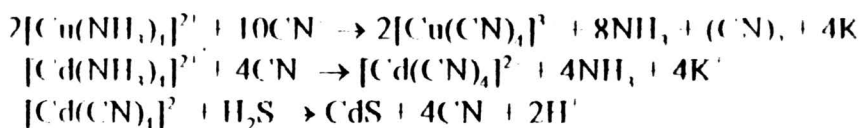
Identificarea ionului de Hg^{2+} . Precipitatul (4) se dizolvă în apă regală (asemănător cu dizolvarea CoS și NiS), iar în soluția neutralizată, cu Na_2CO_3 solid se identifică ionul de Hg^{2+} (vezi reacțiile de identificare a ionului de Hg^{2+}).

Etapa 5. Separarea ionului de Bi^{3+} de ionii de Cu^{2+} și Cd^{2+} . În filtratul azotic (4) se adaugă NH_3 în exces, până la miros slab, dar persistent de amoniac, când precipită $\text{Bi}(\text{OH})_3$. Ionii de Cu^{2+} și Cd^{2+} rămân în soluție (filtratul (5)) sub formă de tetraamine solubile $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (albăstru) și $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (incoloră).

Identificarea ionului de Bi^{3+} . O parte din precipitatul (5) se tratează cu staniu alcalin. O altă parte se dizolvă în HNO_3 diluat, iar în soluție se efectuează alte reacții de

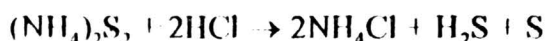
identificarea a ionului de Bi^{3+} .

Etapa 6. Identificarea ionului de Cd^{2+} . Dacă proba conține Cu^{2+} filtratul (5) este colorat în albastru. Se adaugă, într-o porțiune din soluție KCN, până la decolorare apoi tioacetamidă și se încălzește la fierbere. Apariția unui precipitat galben indică prezența ionului de Cd^{2+} .

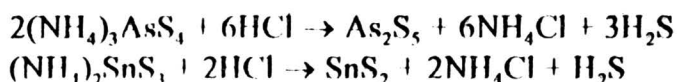


Cianura de cadmiu fiind mai puțin stabilă (ionul de Cu^{2+} este mascat sub formă de cianură complexă cuproasă), la tratarea cu TAA (H_2S) precipită CdS.

Etapele 7 și 8. Separarea prin dizolvare selectivă a As^{5+} de ionii de Sn^{4+} . Filtratului (3) i se adaugă, sub agitare continuă, HCl până la reacție acidă ($\text{pH} < 7$). Inițial se va descompune excesul de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ conform reacției:

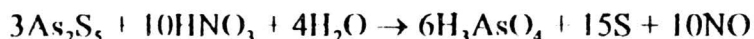


iar apoi se distrug tiosărurile și din soluție precipită sulfurile de As^{5+} și Sn^{2+} , intens colorate:



Se filtrează. Precipitatul (7) se tratează cu HCl concentrat sau cu HCl 1:1. În aceste condiții nu se dizolvă As_2S_5 , dar se dizolvă sulfura Sn(IV), trecând în soluție sub formă de clorocomplex, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$.

Identificarea arsenului. Precipitatul (8) de pe hârtia de filtru este antrenat, cu HNO_3 concentrat, într-un pahar curat. Se încălzește amestecul. Are loc dizolvarea As_2S_5 :



Datorită formării sulfului coloidal este necesară filtrarea soluției, iar în filtratul limpede se identifică ionul de As(V), fiind în mediu de HNO_3 concentrat, cu molibdat de amoniu (la încălzire).

Identificarea ionului de staniu. În filtratul (8), după diluare, se identifică ionul de Sn^{4+} sau ionul de Sn^{2+} .

3.5.7. Identificarea cationilor din grupa a-IV-a analitică în prezență

Dacă se asigură condiții optime de lucru, cationii din grupa a-IV-a analitică se pot identifica și în prezență. Astfel, din soluția slab acidă a substanței de analizat se iau porțiuni mici și se identifică fiecare ion.

Identificarea ionului de Cu^{2+} . Ionul de Cu^{2+} se identifică cu NH_3 în exces când se obține o combinație complexă, solubilă, intens colorată în albastru, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, cu

$K_4[Fe(CN)_6]$ când se obține un precipitat roșu-maroniu.

Identificarea ionului de Bi^{3+} . Ionul de Bi^{3+} se poate identifica în prezență cu *tiouree* obținându-se un complex solubil, de culoare galbenă.

Identificarea ionului de Hg^{2+} . Ionul de Hg^{2+} se identifică prin reacția de reducere a acestuia pe o *lamelă de Cu*; cu $SnCl_2$, în mediu neutru sau slab acid.

Identificarea ionului de arsen. Ionul de As(V) se identifică cu $(NH_4)_2MoO_4$, în mediu de HNO_3 concentrat și la încălzire, când se formează un precipitat galben; H_2S în mediu de HCl concentrat. Ionii de As(III) și As(V) se identifică prin efectuarea probei *Marsh-Liebig*, interferența ionului de stibiu fiind înlăturată prin dizolvarea arsenului obținut în $NaClO$.

Identificarea ionului de Sn^{2+} . Ionul de Sn^{2+} se poate identifica cu $HgCl_2$, în mediu neutru sau slab acid, când se obține Hg_2Cl_2 (precipitat alb).

3.5.8. Întrebări și probleme

1) De ce precipitarea sulfurilor cationilor din grupa a-IV-a analitică trebuie efectuată la $pH \leq 0,5$? Acestea nu precipită și la $pH > 0,5$? Cum s-a ales acest pH?

2) Se știe că sărurile (azotații, clorurile, sulfatii și acetații) cationilor din grupa a-IV-a analitică sunt solubile în apă. Cu toate acestea nu întotdeauna se obțin soluții limpezi. De ce și care sunt sărurile care creează probleme la dizolvarea lor? Cum se procedează, în aceste cazuri, pentru aducerea în soluție și pentru precipitarea cu H_2S ?

3) Care ion precipită sub formă de sulfură cu H_2S sau TAA chiar în mediu de HCl concentrat ($\approx 12N$)?

4) Prezența anionilor PO_4^{3-} și $C_2O_4^{2-}$ îngreunează precipitarea și separarea cationilor din grupa a-IV-a analitică cu H_2S , de cationii grupelor I-III analitice?

5) De ce după precipitarea cationilor din grupa a-IV-a analitică sub formă de sulfuri este necesară spălarea cu apă distilată a precipitatului?

6) Să se arate care sunt asemănările și deosebirile la identificarea stibiului și arsenului cu ajutorul probei Marsh-Liebig.

7) Să se calculeze pH-ul de precipitare cantitativă a sulfurilor cationilor din grupa a-IV-a analitică, pe baza valorilor produselor de solubilitate ale acestora.

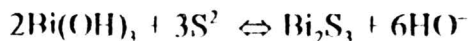
8) În cinci pahare Berzelius se găsesc, în soluție, unul din următorii cationi: Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} . Având la dispoziție următorii reactivi: NH_3 diluat, KI , KCN , KOH , $Na_2S_2O_3$, să se scrie câte o reacție de precipitare, precum și câte o reacție în urma căreia ionul de identificat se găsește sub formă solubilă.

9) Să se propună o schemă de separare a Cu^{2+} de Cd^{2+} și Bi^{3+} având la dispoziție reactivii: $Na_2S_2O_3$, HNO_3 , NH_3 .

10) Care sulfură este mai greu solubilă, HgS sau Bi₂S₃ ?

Se dă: $P_{\text{HgS}} = 10^{-44}$, $P_{\text{Bi}_2\text{S}_3} = 10^{-73}$

11) În ce sens este deplasat echilibrul:



știind produsele de solubilitate: $P_{\text{Bi}(\text{OH})_3} = 3 \cdot 10^{-40}$, $P_{\text{Bi}_2\text{S}_3} = 1 \cdot 10^{-73}$?

12) Să se calculeze pH-ul la care ionii de Bi³⁺ sunt precipitați cantitativ sub formă de hidroxid.

Se dă: $P_{\text{Bi}(\text{OH})_3} = 3,2 \cdot 10^{-40}$

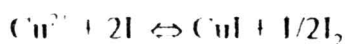
Un ion metalic se consideră a fi practic total precipitat când concentrația sa în soluție după precipitare, nu depășește 10⁻⁵ ionig/L, deci [Bi³⁺] < 10⁻⁵ ionig/L.

$$P_{\text{Bi}(\text{OH})_3} = [\text{Bi}^{3+}] [\text{HO}^-]^3 \rightarrow [\text{HO}^-] = \sqrt[3]{\frac{P_{\text{Bi}(\text{OH})_3}}{[\text{Bi}^{3+}]}} = 3,17 \cdot 10^{-12}$$

pOH=11,5

♦ pH-ul de precipitare al ionului de bismut sub formă de Bi(OH)₃ este 2,5.

13) Se consideră echilibrul:



În ce sens este deplasat știind:

$E_{0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}} = 0,15\text{V}$, $E_{0_{\text{I}_2/\text{I}^-}} = 0,54\text{V}$, $P_{\text{CuI}} = 1 \cdot 10^{-12}$ și $c_{\text{KI}} = 10^{-1}\text{M}$?

Dacă CuI nu ar fi greu solubilă, echilibrul se deplasează spre stânga deoarece $E_{0_{\text{I}_2/\text{I}^-}} > E_{0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}}$. În realitate echilibrul este deplasat spre dreapta, deoarece potențialul cuplului:



$$E = E_{0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}} + \frac{0,059}{1} \lg \left[\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}^+} \right] \text{ este influențat de precipitarea ionului$$

de Cu⁺ sub formă de CuI.

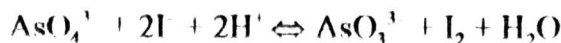
$$\text{Din } P_{\text{CuI}} = [\text{Cu}^+] \cdot [\text{I}^-] \rightarrow [\text{Cu}^+] = \frac{P_{\text{CuI}}}{[\text{I}^-]} = \frac{10^{-12}}{10^{-1}} \rightarrow [\text{Cu}^+] = 10^{-11} \text{ ionig/L}$$

În aceste condiții potențialul devine:

$$E = 0,15 - 0,059 \lg[\text{Cu}^+] + 0,059 \lg[\text{Cu}^{2+}]$$

$$E = 0,8 + 0,059 \lg[\text{Cu}^{2+}] \text{ și cuplul } \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+ \text{ funcționează ca oxidant.}$$

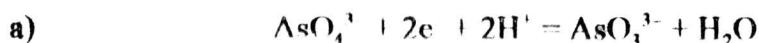
14) În ce sens se deplasează echilibrul redox:



în mediu acid (pH=0) și în mediu de NaHCO_3 ?

$$\text{Se dă: } E_{0_{\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}}} = 0,53\text{V}, E_{0_{\text{I}_2 / 2\text{I}^-}} = 0,54\text{V}, K_{a_1} = 10^{-6}, K_{a_2} = 10^{-10}$$

Cuplurile redox sunt:



al cărui potențial depinde de pH și se calculează cu relația (143a):

$$E = E_{0_{\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}}} - 0,059\text{pH} + \frac{0,059}{2} \lg \left[\frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{AsO}_3^{3-}]} \right]$$

$$E' = E_{0_{\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}}} - 0,059\text{pH}$$

• la pH = 0
$$E = E_{0_{\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}}} = 0,53\text{V}$$

În mediu de NaHCO_3 , adică la $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_{a_1} + \frac{1}{2}\text{p}K_{a_2} = 8$

$$E' = 0,53 - 0,059 \cdot 8 = 0,06\text{V}$$



$$E = E_{0_{\text{I}_2 / 2\text{I}^-}} + \frac{0,059}{2} \lg \left[\frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} \right]$$

al cărui potențial nu este influențat sensibil de pH.

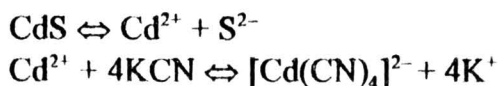
♦ La pH=0 echilibrul redox inițial nu se găsește deplasat într-un sens sau altul, deoarece $E'_{\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}} \approx E_{0_{\text{I}_2 / 2\text{I}^-}}$

♦ În mediu de NaHCO_3 , echilibrul este deplasat spre stânga, deoarece $E_{0_{\text{I}_2 / 2\text{I}^-}} > E'_{\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}}$, deci cuplul $\text{I}_2 / 2\text{I}^-$ funcționează ca oxidant.

15) Cum se modifică solubilitatea CdS într-o soluție 10^{-1} M de KCN ?

Se dă: $P_{\text{CdS}} = 7 \cdot 10^{-28}$, $\beta_{4[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}} = 10^{17}$, $K_{\text{a}_{\text{HCN}}} = 10^{-9}$

Reacțiile care au loc sunt:



a) Solubilitatea în apă se calculează cu relația (89):

$$s = \sqrt{P_s} = \sqrt{7 \cdot 10^{-28}} \rightarrow s = 2,65 \cdot 10^{-14} \text{ mol/L}$$

b) În prezența KCN, solubilitatea se calculează cu relația (107):

$$s = \sqrt{P_s \cdot \alpha_{\text{CN}^-}}$$

$$\alpha_{\text{CN}^-} = 1 + \beta_1[\text{CN}^-] + \dots + \beta_4[\text{CN}^-]^4 \approx \beta_4[\text{CN}^-]^4$$

$$s = \sqrt{7 \cdot 10^{-28} \cdot 10^{13}} \rightarrow s = 0,84 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

16) Să se calculeze concentrația la echilibru a ionilor de Cd^{2+} dintr-o soluție preparată prin dizolvarea a 0,02 moli de CdCl_2 în 100ml de NH_3 2M.

Se dă: $\beta_{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}} = 1,25 \cdot 10^7$

Se calculează concentrația ionului de Cd^{2+} :

$$c_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{0,02}{0,1} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ ionig/L}$$

În soluție are loc echilibrul:



caracterizat de constanta de stabilitate:

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}$$

Deoarece $c_{\text{NH}_3} \gg c_{\text{Cd}^{2+}} \rightarrow [\text{Cd}^{2+}]$ se calculează cu relația (83):

$$[Cd^{2+}] = \frac{c_{Cd^{2+}}}{\beta_{[Cd(CN)_4]^{2-}} \cdot c_{CN}^4}$$

$$[Cd^{2+}] = \frac{2 \cdot 10^{-1}}{1,25 \cdot 10^9 \cdot 2^4} \rightarrow [Cd^{2+}] = 10^{-11} \text{ ionig/L}$$

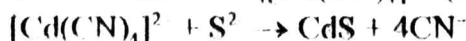
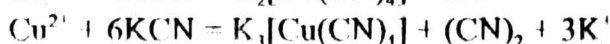
17) La 10^{-1} ionig/L soluție de $CuSO_4$ și de $CdCl_2$ se adaugă o soluție de KCN 1M și apoi se barbotează H_2S până la o concentrație de $10^{-1}M$.

Se cere: a) să se scrie reacțiile chimice care au loc

b) să se calculeze pH-ul soluției de KCN

c) să se arate care dintre ionii prezenți precipită ca sulfură

Se dă: $P_{S_{Cu_2S}} = 10^{-48}$, $P_{S_{CuS}} = 10^{-28}$, $\beta_{[Cd(CN)_4]^{2-}} = 10^{17}$, $\beta_{[Cu(CN)_4]^{3-}} = 10^{29}$



b) pH-ul soluției de KCN se calculează cu relația (42):

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{a_{HCN}} + \frac{1}{2} \lg c_{KCN} \rightarrow pH = 11,57$$

c) Pentru ca o sulfură de tip MS să precipite, trebuie ca $[M^{2+}] \cdot [S^{2-}] > P_{MS}$

• concentrația ionilor de Cd^{2+} și de Cu^+ se calculează cu relația (83), deoarece

$$c_{Cd^{2+}} = c_{Cu^+} = 10^{-1} \ll c_{KCN}$$

$$[Cd^{2+}] = \frac{[Cd(CN)_4]^{2-}}{\beta_{[Cd(CN)_4]^{2-}} \cdot c_{KCN}} \rightarrow [Cd^{2+}] = 1 \cdot 10^{-18} \text{ ionig/L}$$

$$[Cu^+] = \frac{[Cu(CN)_4]^{3-}}{\beta_{[Cu(CN)_4]^{3-}} \cdot c_{KCN}} \rightarrow [Cu^+] = 1 \cdot 10^{-29} \text{ ionig/L}$$

• concentrația ionilor S^{2-} la $pH=11,57$ se calculează cu relația (23c) și este aproximativ egală cu $3 \cdot 10^{-5}$ ionig/L

◆ $[Cd^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 10^{-18} \cdot 3 \cdot 10^{-5} = 3 \cdot 10^{-23} > P_{CdS}$, deci ionul de Cd^{2+} precipită sub formă de CdS în mediu de KCN, la $pH=11,57$.

◆ $[Cu^+]^2 \cdot [S^{2-}] = (10^{-29})^2 \cdot 3 \cdot 10^{-5} = 3 \cdot 10^{-63} < P_{Cu_2S}$, deci ionul de Cu^+ nu

precipită sub formă de Cu_2S în mediu de KCN , la $\text{pH} = 11,57$.

18) În 5 mL soluție de CdCl_2 10^{-2} M s-au adăugat 5 mL de soluție de NaOH 10^{-2} M. Să se arate dacă ionul de cadmiu precipită sub formă de $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Se dă: $P_{s_{\text{Cd}(\text{OH})_2}} = 1 \cdot 10^{-14}$

După amestecarea celor două soluții concentrația ionilor de Cd^{2+} și de HO^- se calculează cu relația (7):

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{10} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{HO}^-] = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{10} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

• pentru ca ionul de Cd^{2+} să precipite sub formă de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ trebuie ca $[\text{Cd}^{2+}] [\text{HO}^-]^2 > P_{s_{\text{Cd}(\text{OH})_2}}$

$$[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{HO}^-]^2 = 5 \cdot 10^{-3} \cdot (5 \cdot 10^{-3})^2 = 1,25 \cdot 10^{-7} > P_{s_{\text{Cd}(\text{OH})_2}} = 1 \cdot 10^{-14}$$

◆ Ionul de Cd^{2+} va precipita sub formă de $\text{Cd}(\text{OH})_2$

19) Să se compare solubilitatea CuS cu cea a CdS într-o soluție de HCl 1M.

Se dă: $P_{s_{\text{CdS}}} = 10^{-28}$, $P_{s_{\text{CuS}}} = 4 \cdot 10^{-38}$, constantele de aciditate ale H_2S : $K_{a_1} = 8,9 \cdot 10^{-8}$,

$K_{a_2} = 1,3 \cdot 10^{-13}$

Solubilitățile celor două sulfuri se calculează cu relația (106):

$$s_{\text{CdS}} = \sqrt{P_{s_{\text{CdS}}} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a_2} \cdot K_{a_1}} \right)} \cong 8,36 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$s_{\text{CuS}} = \sqrt{P_{s_{\text{CuS}}} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a_2} \cdot K_{a_1}} \right)} \cong 6,32 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

◆ Într-o soluție de HCl 1M, CuS este mai greu solubilă decât CdS .

20) Într-o soluție obținută prin dizolvarea a 0,00208g CdSO_4 și a 0,00161g ZnSO_4 în 10 mL soluție se barbotează H_2S până la obținerea concentrației de 10^{-1} M. Să se calculeze pH-ul optim de separare al celor două sulfuri.

Se dă: $P_{s_{\text{ZnS}}} = 10^{-25}$, $P_{s_{\text{CdS}}} = 10^{-27}$, $M_{\text{ZnSO}_4} = 161$, $M_{\text{CdSO}_4} = 208$, $K_{a_1} = 10^{-6}$, $K_{a_2} = 10^{-15}$

- La început va precipita CdS deoarece $P_{s_{CdS}} > P_{s_{ZnS}}$
- Se consideră că, două sulfuri se separă cantitativ dacă a doua sulfură începe să precipite numai după ce prima a precipitat cantitativ.

Se calculează $c_{Zn^{2+}}$ și $c_{Cd^{2+}}$:

$$c_{Zn^{2+}} = \frac{m_d}{V \cdot M_{ZnSO_4}}, \quad c_{Zn^{2+}} = 10^{-3} M$$

$$c_{Cd^{2+}} = \frac{m_d}{V \cdot M_{CdSO_4}}, \quad c_{Cd^{2+}} = 10^{-3} M$$

Calcularea pH-ului de precipitare cantitativă a CdS se face cu relația (109a) (când concentrația Cd^{2+} rămasă în soluție este mai mică de 10^{-5} ionig/L):

$$pH = 11,5 + \frac{1}{2} \lg P_{s_{CdS}} - \frac{1}{2} \lg [Cd^{2+}]$$

$$pH = 11,5 - 13,5 + 2,5 \rightarrow pH = 0,5$$

iar ZnS începe să precipite la o valoare a pH-ului (când $c_{Zn^{2+}} = 10^{-3}$ ionig/L):

$$pH = 11,5 + \frac{1}{2} \lg P_{s_{ZnS}} - \frac{1}{2} \lg c_{Zn^{2+}}$$

$$pH = 11,5 - 12,5 + 1,5 \rightarrow pH = 0,5$$

♦ pH-ul optim de separare a ZnS și Cd^{2+} este 0,5.

21) La ce pH începe precipitarea ionilor de Cd^{2+} și de Zn^{2+} sub formă de sulfuri în absența și în prezența EDTA-ului?

Se dă: $[Zn^{2+}] = [Cd^{2+}] = 10^{-1}$ ionig/L, $[EDTA] = 10^{-1} M$, $[H_2S] = 10^{-1} M$, $P_{s_{ZnS}} = 10^{-25}$,

$$P_{s_{CdS}} = 10^{-27}, \quad \beta_{ZnY^{2-}} = 10^{16}, \quad \beta_{CdY^{2-}} = 10^{16}$$

• În absența EDTA-ului pH-ul se calculează cu relația (109a):

• pentru CdS
$$pH = 11,5 + \frac{1}{2} \lg P_{s_{CdS}} - \frac{1}{2} \lg [Cd^{2+}]$$

$$pH = 11,5 - 13,5 + 1,5 = 0,5$$

• pentru ZnS
$$pH = 11,5 + \frac{1}{2} \lg P_{s_{ZnS}} - \frac{1}{2} \lg c_{Zn^{2+}}$$

$$pH = 11,5 - 12,5 + 1,5 = 0,5$$

• În prezența EDTA-ului se calculează mai întâi concentrațiile complexelor de ordinul zero cu ajutorul relației (83):

$$[Zn^{2+}] = \frac{c_{Zn^{2+}}}{\beta_{ZnY^{2-}} \cdot c_{EDTA}} \rightarrow [Zn^{2+}] = \frac{10^{-3}}{10^{16} \cdot 10^{-1}} = 10^{-18} \text{ ionig/L}$$

$$[Cd^{2+}] = \frac{c_{Cd^{2+}}}{\beta_{CdY^{2-}} \cdot c_{EDTA}} \rightarrow [Cd^{2+}] = \frac{10^{-3}}{10^{16} \cdot 10^{-1}} = 10^{-18} \text{ ionig/L}$$

• pH-ul de precipitare al ZnS și CdS în prezența EDTA-ului se calculează cu relația (109a):

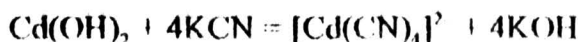
• pentru ZnS
$$pH = 11,5 + \frac{1}{2} \lg P_{s_{ZnS}} - \frac{1}{2} \lg [Zn^{2+}] \rightarrow pH=8$$

• pentru CdS
$$pH = 11,5 + \frac{1}{2} \lg P_{s_{CdS}} - \frac{1}{2} \lg [Cd^{2+}] \rightarrow pH=7$$

22) Să se arate dacă, într-o soluție saturată de $Cd(OH)_2$, echilibrul reacției de precipitare poate fi deplasat, în prezență de KCN, în sensul formării anionului complex de $[Cd(CN)_4]^{2-}$.

Se dau: $P_{s_{Cd(OH)_2}} = 1 \cdot 10^{-14}$, $\beta_{[Cd(CN)_4]^{2-}} = 10^{17}$, $c_{KCN} = 10^{-1} M$

Are loc echilibrul:



• se calculează solubilitatea $Cd(OH)_2$ în absența și în prezența KCN:

• în absența KCN se aplică relația (89):

$$s = \sqrt[3]{\frac{P_{s_{Cd(OH)_2}}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{4}} \rightarrow s = 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

• în prezența KCN se aplică relația (107) (în care se neglijează primii 4 termeni):

$$s = \sqrt[3]{\frac{P_{s_{Cd(OH)_2}}}{4} \left(1 + \beta_{[Cd(CN)_4]^{2-}} \cdot [CN^-]^4 \right)}$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{4} \left(1 + 10^{17} \cdot 10^{-4} \right)} \rightarrow s = 2,92 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

3.6. Grupa a V-a analitică

3.6.1. Caracterizarea grupei

Din grupa a V-a analitică fac parte cationii Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Au^+ , Cu^+ , H^+ . Acești cationi precipită sub acțiunea HCl diluat, ca reactiv de grupă, sub formă de cloruri greu solubile: AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , AuCl , CuCl , HCl. Trebuie evitată utilizarea unui exces mare de HCl, deoarece acesta formează cu AgCl și PbCl_2 complecși solubili $[\text{AgCl}_2]^-$ și respectiv $[\text{PbCl}_4]^{2-}$.

Deoarece ionii de Pb^{2+} , Ag^+ și Hg_2^{2+} apar cu o frecvență mai mare în probele de analizat, aceștia se vor studia în continuare.

Clorura de plumb ocupă, în grupă, în ceea ce privește solubilitatea, o poziție intermediară, solubilitatea ei depinzând mult de temperatură. Din această cauză ionul de Pb^{2+} poate fi considerat ca făcând parte atât din grupa a-V-a, cât și din grupa a-IV-a analitică.

Majoritatea sărurilor de argint sunt greu solubile în apă. Este ușor solubil numai AgNO_3 , iar Ag_2SO_4 are o solubilitate medie. Dintre combinațiile greu solubile ale argintului, mai importante sunt: Ag_2O , AgX , AgCN , AgSCN , Ag_2CrO_4 , AgS , Ag_3PO_4 , etc. Pentru ionul de argint sunt caracteristice reacțiile de reducere la Ag metalic și reacțiile de formare a unor combinații complexe.

Și în cazul sărurilor mercurioase majoritatea sunt greu solubile. Derivații ionului Hg_2^{2+} se numesc combinații mercurioase, iar cele ale ionului de Hg^{2+} , mercurice. În ambele cazuri mercurul este bivalent, deosebirea constă în faptul că ionul de Hg_2^{2+} este format din doi ioni de Hg^{2+} legați între ei după schema $-\text{Hg}-\text{Hg}-$. Această legătură nu este prea puternică și, în soluții apoase, sărurile mercurioase se descompun în timp:



În prezența reactivilor care formează cu ionul de Hg_2^{2+} combinații greu solubile sau puțin disociate, echilibrul (I) este practic deplasat total spre dreapta.


Plumbul se găsește, în soluție apoasă sub formă de Pb^{2+} , în mediu neutru sau acid și sub formă de PbO_2^{2-} (plumbit) în mediu alcalin. Ionul de plumb formează atât săruri solubile, cu anionii azotat, acetat, tartrat, citrat, cât și săruri greu solubile: PbSO_4 , PbCrO_4 , PbS , PbX_2 .

3.6.2. Reacții de identificare ale cationilor din grupa a-V-a analitică

Cationii grupei a-V-a analitică reacționează cu o serie de reactivi anorganici și mai puțin cu cei organici, formând compuși cu proprietăți asemănătoare. În tabelele 11.1–11.3 sunt prezentați reactivii mai importanți utilizați pentru identificarea acestor cationi.

Reacții de identificare ale ionului Ag^-

Reactivul (1)	Mediul de lucru (2)	Reacția analitică (3)	Observații (4)
HCl dil.	• HNO_3 dil.	$\text{Ag}^- + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$ <p style="text-align: center;">precipitat alb</p> $\text{AgCl} + 3\text{Cl}^- = [\text{AgCl}_4]^{3-}$ <p style="text-align: center;">complex solubil incolor</p> $\text{AgCl} + 2\text{NH}_4\text{OH} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">complex solubil incolor</p>	• precipitatul este insolubil în HNO_3 , dar este solubil în exces de reactiv (cu formare de anioni complecși), NH_3 , săruri de amoniu, KCN, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
H_2S	• acid	$2\text{Ag}^- + \text{H}_2\text{S} = \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}^-$ <p style="text-align: center;">precipitat negru-brun</p> $3\text{Ag}_2\text{S} + 8\text{HNO}_3 = 6\text{AgNO}_3 + 3\text{S} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$	• precipitatul este insolubil în HCl diluat și în NH_3 , dar este solubil în HNO_3 diluat și în KCN (la fierbere)
KI	• HNO_3 dil.	$\text{Ag}^- + \text{I}^- = \text{AgI}$ <p style="text-align: center;">precipitat alb-gălbui</p>	• precipitatul este insolubil în NH_3 , dar se dizolvă în KCN și $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
NaOH	• bazic	$2\text{Ag}^- + 2\text{HO}^- = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">precipitat negru</p>	• precipitatul este insolubil în exces de reactiv, dar solubil în HNO_3 diluat și NH_3
NH_3	• bazic	$2\text{Ag}^- + 2\text{NH}_4\text{OH} = \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">precipitat negru</p> $\text{Ag}_2\text{O} + 4\text{NH}_4\text{OH} = 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">complex solubil incolor</p>	• precipitatul este solubil în exces de reactiv

(1)	(2)	(3)	(4)
KSCN	• HNO ₃	Ag ⁺ + SCN ⁻ = AgSCN precipitat alb AgSCN + SCN ⁻ = [Ag(SCN) ₂] ⁻ complex solubil incolor	• precipitatul este solubil în exces de reactiv și în NH ₃ , dar este insolubil în HNO ₃ diluat
Na ₂ HPO ₄	• neutru	3Ag ⁺ + HPO ₄ ²⁻ = Ag ₃ PO ₄ + H ⁺ precipitat galben Ag ₃ PO ₄ + 3NH ₃ /H ₂ O = [Ag(NH ₃) ₂] ₃ PO ₄ + 3H ₃ O ⁺ complex solubil	• precipitatul este solubil în NH ₃ și HNO ₃ dil.
K ₂ CrO ₄	• neutru	2Ag ⁺ + K ₂ CrO ₄ = Ag ₂ CrO ₄ + 2K ⁺ precipitat roșu-brun	• interferă: Ba ²⁺ , Hg ²⁺ , Pb ²⁺ • solubil în HNO ₃ , NH ₃ , CN ⁻ • are loc reducerea Ag
FeSO ₄	• neutru	Ag ⁺ + Fe ²⁺ = Ag + Fe ³⁺ negru-cenusiu	• reacția are loc și în prezența zincului
Fe sau Zn metalici		2Ag ⁺ + Fe = 2Ag + Fe ²⁺ negru-cenusiu	• reacția se efectuează pe baze de apă
CH ₃ O	• NH ₃	2[Ag(NH ₃) ₂] ⁺ + CH ₃ O + 2H ₂ O = [Ag ₂ (CH ₃ O)(OH)] + 2NH ₃ + NH ₄ OH negru-cenusiu	• pe perții crenate se depune Ag în formă de formă de strălucește
Ditizonă NH-C ₆ H ₅	• acid		• compusul este extracubil în CCl ₄ galben-intens

Reacții de identificare ale ionului de Pb^{2+}

Reactivul (1)	Mediul de lucru (2)	Reacția analitică (3)	Observații (4)
HCl	• acid	$Pb^{2+} + 2Cl^- = PbCl_2$ precipitat alb $PbCl_2 + 2Cl^- = [PbCl_4]^{2-}$ complex solubil incolor	• precipitatul se dizolvă în apă fierbinte și în HCl (cu formarea unor anioni complecși)
H ₂ S	• acid	$Pb^{2+} + H_2S = PbS + 2H^+$ precipitat negru	• PbS este insolubil în HCl și H ₂ SO ₄ diluat, dar se dizolvă în HNO ₃ diluat la fierbere.
KI	• neutru	$Pb^{2+} + 2I^- = PbI_2$ precipitat galben	• precipitatul este solubil în apă la fierbere, iar prin răcire apar cristale galben-sidefii
NaOH	• bazic	$Pb^{2+} + 2HO^- = Pb(OH)_2$ precipitat alb $Pb(OH)_2 + 2HO^- = PbO_2^{2-} + 2H_2O$	• precipitatul este solubil în exces de reactiv cu formarea anionului PbO_2^{2-}
NH ₃	• bazic	$PbCl_2 + NH_4OH = PbOHCl + NH_4Cl$ precipitat alb	• precipitatul este insolubil în exces de reactiv
Na ₂ HPO ₄	• neutru	$3Pb^{2+} + 2HPO_4^{2-} = Pb_3(PO_4)_2 + 2H^+$ precipitat alb	• precipitatul este ușor solubil în HNO ₃ diluat și în alcalii și cu solubilitate medie în CH ₃ COOH

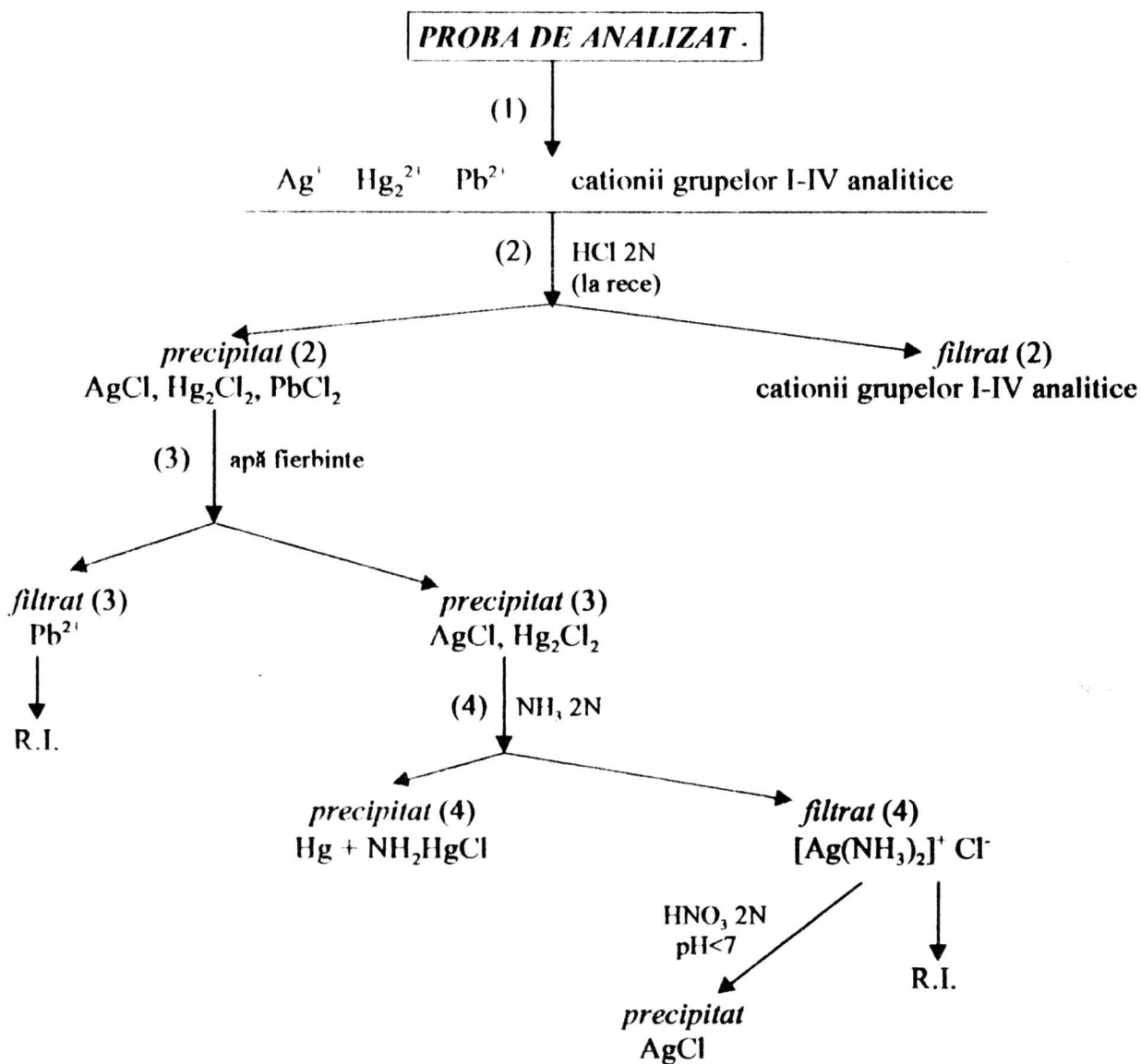
(1)	(2)	(3)	(4)
K_2CrO_4	• neutru	$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} = PbCrO_4$ precipitat galben	• precipitatul este insolubil în CH_3COOH și HNO_3 diluat (deosebire de Ba^{2+} și Bi^{3+}) și în NH_3 (deosebire de Ag^+)
H_2SO_4 dil.	• bazic	$Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4$ precipitat alb	• precipitatul este solubil în H_2SO_4 și HCl concentrat. în soluții concentrate de hidroxizi alcalini (deosebire de Ba^{2+})
H_2O_2	• NaOH	$Pb^{2+} + 2HO^- + H_2O_2 \xrightarrow{t^{\circ}C} PbO_2 + 2H_2O$ precipitat brun închis	• reacția se efectuează la cald
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{S} = \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>tiouree</p>	• HNO_3	$2Pb(NO_3)_2 + 11SC(NH_2)_2$ precipitat alb	• se obțin cristale albe aciculare
$\begin{array}{c} \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{S} = \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>Ditizonă</p>	• neutru sau slab alcalin	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{S} = \text{C} \\ \diagdown \\ \text{Pb}_2 \\ \text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>roșu-cărămiziu</p>	• compusul este extractibil în CCl_4

Reacții de identificare ale ionului de Hg_2^{2+}

Reactivul (1)	Mediul de lucru (2)	Reacția analitică (3)	Observații (4)
HCl	• acid	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ <p style="text-align: center;">precipitat alb</p> $3\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 3\text{HgCl}_2 + 3\text{Hg} \downarrow \quad (\text{A})$ <p style="text-align: center;">cenușiu</p> $\downarrow + 8\text{HNO}_3$ $3\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$	<ul style="list-style-type: none"> • Hg_2Cl_2 este insolubil în exces de reactiv, dar este solubil în HNO_3 (deosebire de AgCl) • Hg_2Cl_2 se descompune parțial în HgCl_2 și Hg (în mediu de HNO_3 echilibrul (A) este deplasat practic total spre dreapta, cu dizolvarea Hg_2Cl_2)
H_2S	• acid	$\text{Hg}_2^{2+} + \text{H}_2\text{S} = \text{HgS} + \text{Hg} + 2\text{H}^+$ <p style="text-align: center;">precipitat negru</p>	<ul style="list-style-type: none"> • nu precipită Hg_2S, deoarece HgS este mai greu solubilă
KI	• neutru	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{I}^- = \text{Hg}_2\text{I}_2$ <p style="text-align: center;">precipitat verde-gălbui</p>	<ul style="list-style-type: none"> • în exces de KI, Hg_2I_2 se descompune obținându-se Hg metalic și HgI_2.
NaOH	• bazic	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{HO}^- = \text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">precipitat negru</p>	<ul style="list-style-type: none"> • precipitatul se dizolvă în HNO_3

(1)	(2)	(3)	(4)
NH ₃	• bazic	$2\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{NH}_2\text{NO}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Hg} \end{array} + 2\text{Hg} + 3\text{NH}_4\text{OH}$ <p style="text-align: center;">precipitat alb cenușiu</p> $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_3 = \begin{array}{c} \text{NH}_2\text{HgCl} \\ \text{precipitat} \\ \text{alb} \end{array} + \text{Hg} + \text{NH}_4\text{Cl}$ <p style="text-align: center;">precipitat negru</p>	<ul style="list-style-type: none"> • reacția se utilizează și pentru identificarea ionului de NH₄⁺ • precipitatul (NH₂HgCl + Hg) se dizolvă în HNO₃ concentrat, la fierbere și în apă regală
K ₂ CrO ₄	• neutru	$\text{Hg}_2^{2+} + \text{K}_2\text{CrO}_4 = \text{Hg}_2\text{CrO}_4 + 2\text{K}^+$ <p style="text-align: center;">precipitat roșu</p>	• precipitatul este greu solubil în HNO ₃
SnCl ₂	• neutru	$\text{Hg}_2^{2+} + \text{Sn}^{2-} = 2\text{Hg} + \text{Sn}^{4+}$ <p style="text-align: center;">negru-cenușiu</p>	• reacția se efectuează pe hârtie de filtru
Cu metalic	• neutru	$\text{Cu} + \text{Hg}_2^{2+} = 2\text{Hg} + \text{Cu}^{2+}$ <p style="text-align: center;">cenușiu</p>	• pe o plăcuță de cupru se pun 1-2 picături de soluție de Hg ₂ ²⁺ . Apare o pată cenușie (amalgam de cupru) care dispare la încălzire

3.6.3. Schema de separare a unui amestec de cationi din grupele I-IV analitice



3.6.4. Modul de lucru

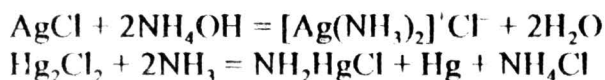
Etapa 1. Dizolvarea probei. Proba se dizolvă în apă distilată sau în apă și 1-2 picături de HNO_3 diluat.

Etapa 2. Separarea cationilor din grupa a-V-a analitică de cationii din grupele IV-I analitice. Soluții obținute i se adaugă, la rece și sub agitare, HCl 2N, până la precipitarea cantitativă a ionilor de Ag^+ , Hg_2^{2+} și Pb^{2+} sub **formă de cloruri** (precipitat 2). Se filtrează. În soluție (filtrat 2) se vor găsi cationii din grupele IV-I analitice.

Etapa 3. Separarea ionului de Pb^{2+} de ionii de Ag^+ și Hg_2^{2+} . Precipitatul (2) de pe hârtia de filtru se spală cu volume mici de apă distilată fierbinte. Clorura de plumb se dizolvă (filtrat 3), iar ionii de Ag^+ și de Hg_2^{2+} rămân pe hârtia de filtru sub formă de cloruri (precipitat 3).

Identificarea ionului de Pb^{2+} . Ionul de Pb^{2+} se identifică din filtratul (3) cu reacțiile date în tabelul 11.2.

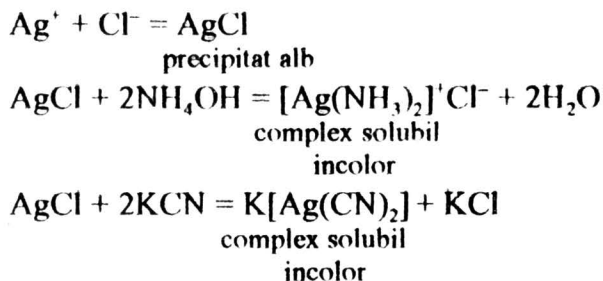
Etapa 4. Separarea ionului de Ag^+ de ionul de Hg_2^{2+} . Peste precipitatul (3), aflat pe hârtia de filtru se adaugă soluție de NH_3 2N. AgCl se dizolvă și trece în soluție sub formă de amină complexă, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{Cl}^-$ (filtrat 4), iar Hg_2Cl_2 se transformă în precipitatul (4) negru, format din NH_2HgCl și Hg , conform reacțiilor:



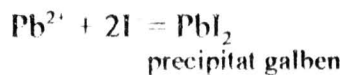
În filtratul (4) se identifică ionul de Ag^+ , cu KI sau se reprecipită AgCl cu HNO_3 2N ($\text{pH} < 7$).

3.6.5. Identificarea cationilor din grupa a-V-a analitică în prezență

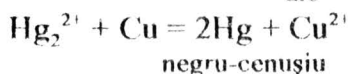
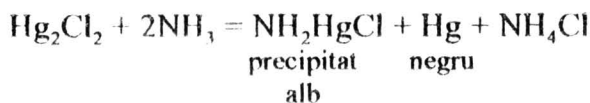
Identificarea ionului de Ag^+ . Ionul de Ag^+ se identifică în prezența celorlalți cationi din grupa a-V-a analitică prin reacțiile acestuia cu ***KCl***, ***KBr***, ***KI***, **în mediu de HNO_3 diluat**. Se studiază apoi solubilitatea precipitatelor obținute, AgCl , AgBr , AgI în ***NH_3 diluat***, ***$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$*** , sau ***KCN***.



Identificarea ionului de Pb^{2+} . Ionul de Pb^{2+} se poate identifica în prezența celorlalți cationi din grupa a-V-a analitică prin reacția cu ***KI*** când se formează un precipitat galben intens, solubil la cald, iar prin răcirea soluției are loc reprecipitarea iodurii sub formă de paiete de culoare galbenă.



Identificarea ionului de Hg_2^{2+} . Ionul de Hg_2^{2+} poate fi identificat în prezență prin reacția cu NH_3 diluat, când se obține un precipitat negru; sau prin *depunerea pe o plăcuță de cupru*, se obține o pată cenușie (amalgam de cupru), care la încălzire dispare.



3.6.6. Întrebări și probleme

- 1) De ce acidul clorhidric este folosit ca reactiv pentru separarea ionilor Ag^+ , Hg_2^{2+} și Pb^{2+} de cationii grupelor IV-I analitice?
- 2) Cationii grupei a-V-a analitică formează sau nu sulfuri greu solubile cu H_2S ?
- 3) De ce la precipitarea cationilor din grupa a-V-a nu se recomandă adăugarea unui exces mare de HCl?
- 4) Ce se întâmplă dacă precipitarea cationilor grupei a-V-a cu HCl se realizează la cald?
- 5) Se consideră următorii reactivi: NH_3 , HNO_3 , H_2SO_4 . Să se propună câte o metodă de identificare, eventual pe bază de schemă, a ionilor Ag^+ , Hg_2^{2+} și Pb^{2+} din amestecuri binare și din amestec ternar.
- 6) Care este concentrația maximă de anion Cl^- pentru ca solubilitatea AgCl să fie minimă și care este valoarea ei?

Se dă: $P_{\text{AgCl}} = 10^{-10}$, $\beta_{1[\text{AgCl}]} = 10^4$, $\beta_{2[\text{AgCl}_2]} = 10^7$

Din relația (102) rezultă:

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{\frac{1}{\beta_2}} = 10^{-3,5} \text{ ionig/L}$$

iar din relația (100a) se calculează solubilitatea minimă a AgCl :

$$s = \left[\frac{P_s}{[Cl^-]} \right] \left\{ 1 + \beta_1 [Cl^-] + \beta_2 [Cl^-]^2 \right\} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

7) a. Să se calculeze concentrația speciilor de echilibru într-o soluție obținută prin amestecarea a 10 mL soluție de $AgNO_3$ $10^{-2} M$ cu 90 mL soluție de NH_3 $1 M$.

b. Dacă în soluția de mai sus se adaugă 10^{-3} moli de KCl , K_2CrO_4 sau KI , în ce caz se formează precipitat?

Se dă: $K_1 = 10^3$, $K_2 = 10^4$, $P_{s_{AgCl}} = 10^{-10}$, $P_{s_{Ag_2CrO_4}} = 4 \cdot 10^{-12}$, $P_{s_{AgI}} = 10^{-16}$

a. Concentrațiile ionilor de Ag^+ și ale NH_3 , în soluția obținută sunt:

$$c_{Ag^+} = \frac{10 \cdot 10^{-2}}{100} = 10^{-3} \text{ ionig/L}$$

$$c_{NH_3} = \frac{90 \cdot 1}{100} = 9 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

Gradele de formare ale speciilor complexe la echilibru se calculează după relația generală (80):

$$\alpha_c = \frac{[ML_c]}{c_M} = \frac{\beta_c \cdot [L]^c}{\sum_0^N \beta_i \cdot [L]^i}$$

$$\alpha_0 = \frac{[Ag^+]}{c_{Ag^+}} = \frac{1}{8,109 \cdot 10^6} = 1,2 \cdot 10^{-7}$$

$$\alpha_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{c_{Ag^+}} = \frac{10^4 \cdot 9 \cdot 10^{-1}}{8,109 \cdot 10^6} = 1,08 \cdot 10^{-3}$$

$$\alpha_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{c_{Ag^+}} = \frac{10^7 \cdot 81 \cdot 10^{-2}}{8,109 \cdot 10^6} = 0,998$$

iar concentrațiile speciilor complexe la echilibru după relația (82):

$$[ML_c] = \alpha_c \cdot c_{Ag^+}$$

$$[Ag^+] = 1,2 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ ionig/L}$$

$$[Ag(NH_3)^+] = 1,08 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3} = 1,08 \cdot 10^{-6} \text{ ionig/L}$$

$$[Ag(NH_3)_2^+] = 0,998 \cdot 10^{-3} = 0,998 \cdot 10^{-3} \text{ ionig/L}$$

Observație: Deoarece $c_{Ag^+} \ll c_{NH_3}$, concentrația ionului de Ag^+ la echilibru, în soluția amoniacală, se poate calcula foarte bine și cu relația (83) din constanta de stabilitate β_2 a

complexului amoniacal $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{\beta_2 \cdot [\text{NH}_3]^2} = \frac{10^{-3}}{10^7 \cdot 81 \cdot 10^{-2}} = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ ionig/L}$$

b. Pentru a avea loc precipitarea AgCl , Ag_2CrO_4 sau a AgI trebuie ca produsul concentrațiilor ionilor în soluție să fie mai mare decât produsul de solubilitate: concentrația ionilor de Ag^+ este $1,2 \cdot 10^{-10}$ ionig/L, iar concentrațiile $[\text{Cl}^-] = [\text{I}^-] = [\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-2}$ moli/L.

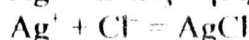
AgCl $1,2 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-2} = 1,2 \cdot 10^{-12} < P_{s_{\text{AgCl}}}$ - nu precipită

Ag_2CrO_4 $(1,2 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 10^{-2} = 1,44 \cdot 10^{-22} < P_{s_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}$ - nu precipită

AgI $1,2 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-2} = 1,2 \cdot 10^{-12} > P_{s_{\text{AgI}}}$ - precipită

8) La 100 mL soluție amoniacală se adaugă 10^{-3} moli de AgNO_3 și 10^{-3} moli de KCl . Care trebuie să fie concentrația, în NH_3 , a soluției pentru a nu se forma precipitatul de AgCl ?

Se dă: $P_{s_{\text{AgCl}}} = 10^{-10}$, $\beta_2_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 10^7$



Concentrația ionilor de Ag^+ și de Cl^- sunt egale cu 10^{-2} moli/L.

Pentru a nu se forma precipitat de AgCl trebuie ca în soluție $[\text{Ag}^+] < \frac{P_s}{[\text{Cl}^-]}$.

Deci $[\text{Ag}^+] < 10^{-8}$ ionig/L.

Din constanta de stabilitate rezultă:

$$[\text{NH}_3]^2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{\beta_2 \cdot [\text{Ag}^+]} \cong \frac{c_{\text{Ag}^+} - [\text{Ag}^+]}{\beta_2 \cdot [\text{Ag}^+]} \cong \frac{c_{\text{Ag}^+}}{\beta_2 \cdot [\text{Ag}^+]} \cong \frac{10^{-2}}{10^7 \cdot 10^{-8}} \cong 10^{-1} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = 10^{-0,5} = 3 \cdot 10^{-1} \text{ moli/L}$$

9) Se consideră 100 mL soluție care conține anionii Cl^- , CrO_4^{2-} și I^- . Care trebuie să fie raportul dintre concentrațiile lor ca ei să precipite concomitent, la adăugarea a 10^{-3} ionig de Ag^+ ?

Se dă: $P_{s_{\text{AgCl}}} = 10^{-10}$, $P_{s_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}} = 4 \cdot 10^{-12}$, $P_{s_{\text{AgI}}} = 10^{-16}$, $c_{\text{Ag}^+} = 10^{-2}$ ionig/L

Din relația (85) se calculează concentrația anionilor Cl^- , CrO_4^{2-} și I^- necesară începerii precipitării cu ionul Ag^+ :

$$[Cl^-] = \frac{P_{s_{AgCl}}}{[Ag^+]} = 10^{-8} \text{ ionig/L}$$

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{P_{s_{Ag_2CrO_4}}}{[Ag^+]^2} = 4 \cdot 10^{-8} \text{ ionig/L}$$

$$[I^-] = \frac{P_{s_{AgI}}}{[Ag^+]} = 10^{-14} \text{ ionig/L}$$

Deci $[Cl^-] : [CrO_4^{2-}] : [I^-] = 1 : 4 : 10^{-6}$

10) O soluție conține un amestec de KCl, K_2CrO_4 și KI, în concentrații egale, 10^{-3} moli/L. Să se precizeze ordinea de precipitare a sărurilor de argint la adăugare de $AgNO_3$.

Se dă: $P_{s_{AgCl}} = 10^{-10}$, $P_{s_{Ag_2CrO_4}} = 1 \cdot 10^{-12}$, $P_{s_{AgI}} = 10^{-16}$

Concentrațiile ionilor de Ag^+ necesare începerii precipitării AgI, AgCl și Ag_2CrO_4 se calculează din produsele de solubilitate și sunt: 10^{-13} , 10^{-7} , respectiv $2 \cdot 10^{-4.5}$ ionig Ag^+/L .

◆ Deci, precipită în ordinea: AgI, AgCl și Ag_2CrO_4 .

11) O soluție 10^{-2} M de $Pb(NO_3)_2$ este tratată cu soluție de KCl. Care este concentrația minimă de KCl, necesară precipitării $PbCl_2$?

Se dă: $P_{s_{PbCl_2}} = 10^{-4}$

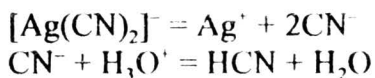
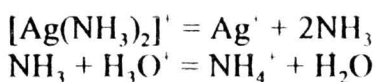
$$P_s = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2$$

$$[Cl^-] = \sqrt{\frac{P_s}{[Pb^{2+}]}} = 10^{-1} \text{ moli/L}$$

12) Să se calculeze constantele condiționale de stabilitate ale complexilor $[Ag(NH_3)_2]^+$ și $[Ag(CN)_2]^-$ la $pH=3$.

Se dă: $\beta_{2_{[Ag(NH_3)_2]^+}} = 10^7$, $\beta_{2_{[Ag(CN)_2]^-}} = 10^{21}$, $K_{a_{HCN}} = 10^{-9}$, $K_{b_{NH_3}} = 10^{-5}$

În soluție au loc echilibrele:



Se calculează $\alpha_{(H)}$ la pH=3 cu relația (71):

$$\alpha_{(H)} = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} = 1 + \frac{10^{-3}}{10^{-9}} = 10^6 \quad (\text{pentru ambele cazuri})$$

Constantele condiționale se calculează cu relația (72):

$$\beta_{(H)} = \frac{\beta}{\alpha_{(H)}^n}$$

$$\beta_{(H)}[Ag(NH_3)_2] = \frac{10^7}{(10^6)^2} = 10^{-5} \quad (\text{complexul este instabil})$$

$$\beta_{(H)}[Ag(CN)_2] = \frac{10^{21}}{(10^6)^2} = 10^9$$

13) Să se calculeze solubilitatea în apă și într-o soluție acidă cu pH=1 a următoarelor săruri: PbS și Pb₃(PO₄)₂.

Se dau: $P_{s_{PbS}} = 10^{-29}$, $P_{s_{Pb_3(PO_4)_2}} = 10^{-32}$, constantele de aciditate ale H₂S: $K_{a1} = 10^{-8}$, $K_{a2} = 10^{-15}$, constantele de aciditate ale H₃PO₄: $K_{a1} = 10^{-2}$, $K_{a2} = 10^{-7}$, $K_{a3} = 10^{-12}$

În apă:

pentru PbS $s = \sqrt{P_{s_{PbS}}} = 3 \cdot 10^{-15}$ ionig / L

pentru Pb₃(PO₄)₂ $s = \sqrt[5]{\frac{P_{s_{Pb_3(PO_4)_2}}}{3^3 \cdot 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{10^{-32}}{27 \cdot 4}} \cong 10^{-7}$ mol / L

La pH=1 solubilitatea sărurilor se calculează cu relația (106):

$$s = m + n \sqrt{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n \cdot \alpha_{(H)}^n}}$$

pentru PbS

$$s = \sqrt{P_s \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a2} \cdot K_{a1}} \right)} \cong 3,16 \cdot 10^{-6} \text{ moli / L}$$

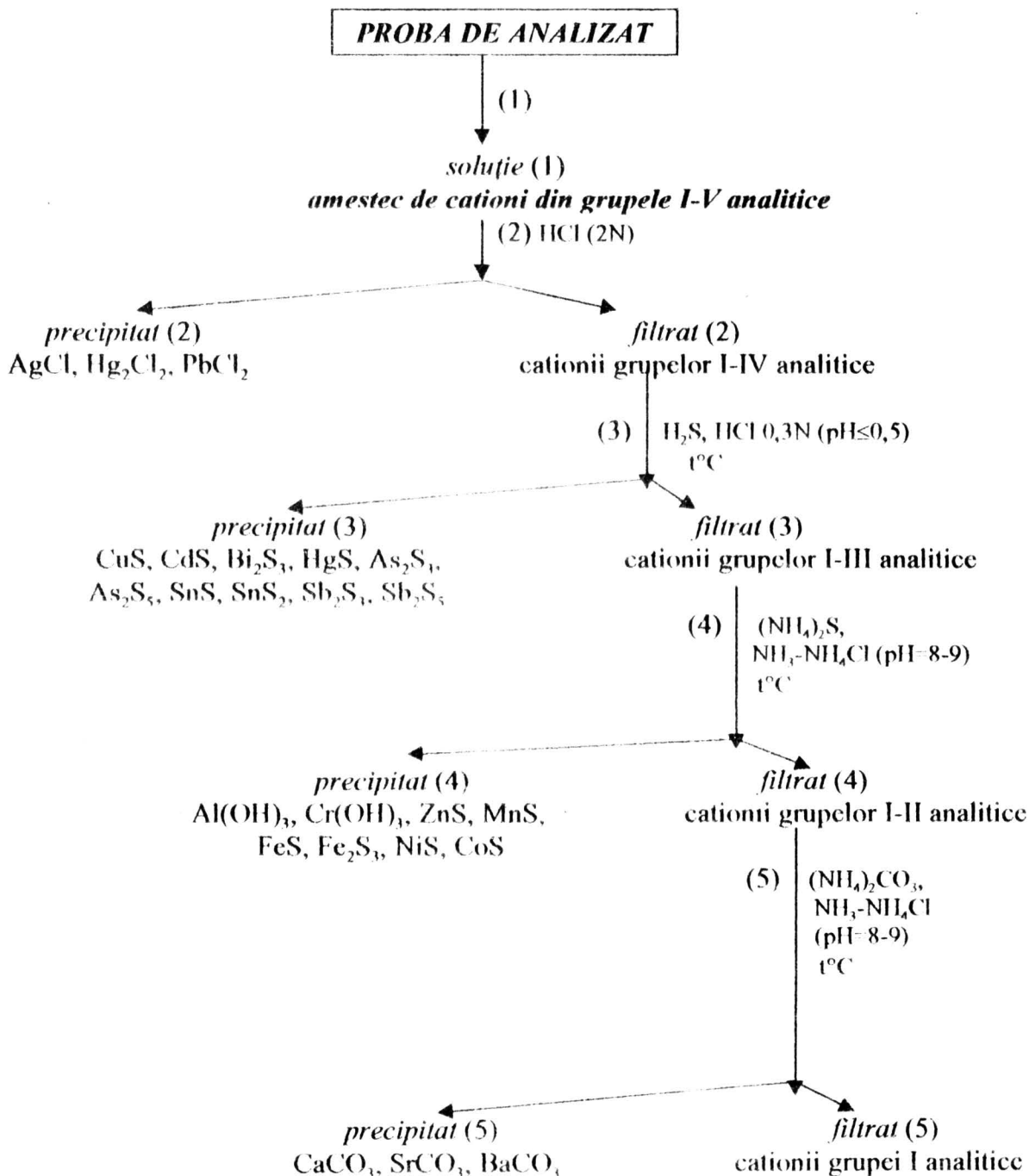
pentru Pb₃(PO₄)₂

$$s = \sqrt[5]{\frac{P_s}{2^2 \cdot 3^3} \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a3}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a3} \cdot K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^3}{K_{a3} \cdot K_{a2} \cdot K_{a1}} \right)} \cong 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ moli / L}$$

3.7. Analiză generală de cationi

Analiza generală de cationi are la bază separarea cantitativă a cationilor pe grupe analitice conform schemei 3.7.1, și prelucrarea ulterioară a fiecărei grupe după schemele 3.6.3., 3.5.5., 3.4.5., 3.3.4.

3.7.1. Schema de separare a unui amestec de cationi din grupele I-V analitice



Etapa 1. Dizolvarea probei de analizat. Într-o microeprubetă se ia o cantitate mică din proba de analizat și se încearcă dizolvarea în apă distilată la rece și la cald. Dacă proba nu se dizolvă se încearcă (tot pe o porțiune mică) solubilizarea ei în amestec H_2O-HNO_3 diluat. În soluție se verifică prezența cationilor din grupa a-V-a analitică. În prezența acestor cationi substanța de analizat se dizolvă în apă și HNO_3 diluat. Dacă substanța nu conține cationi din grupa a-V-a analitică o porțiune mai mare de probă se dizolvă în amestec H_2O-HCl .

Se identifică inițial ionul de NH_4^+ pe porțiuni mici din soluția (1) în sistem sau în afara sistemului (vezi identificarea ionului de amoniu).

Etapa 2. Separarea cationilor din grupa a-V-a analitică de cationii grupelor IV-I analitice.

Soluției 1 i se adaugă un mic exces de HCl . Se agită și se filtrează precipitatul (2) care se prelucrează conform schemei de separare 3.6.3.

Etapa 3. Separarea cationilor din grupa a-IV-a analitică de cationii grupelor III-I analitice. Filtratului (2), după reglarea pH-ului la o valoare de $\approx 0,5$ i se adaugă un exces de H_2S și se încăzește la fierbere. Precipitatul (3) se separă. Se prelucrează după schema 3.5.5.

Etapa 4. Separarea cationilor din grupa a-III-a analitică de cationii grupelor II-I analitice. Filtratului (3) i se adaugă amoniac până la un $pH \approx 8-9$, apoi $(NH_4)_2S$ în exces și se încăzește. Se filtrează precipitatul (4) în care se identifică cationii grupei a-III-a analitice, conform schemei 3.4.5.

Etapa 5. Separarea cationilor din grupa a-II-a analitică de cationii grupei I analitice. După concentrarea filtratului (4), prin evaporare, se reglează pH-ul la 8-9, cu NH_3 se adaugă $(NH_4)_2CO_3$, în exces. Precipitatul (5) se lucrează conform schemei 3.3.4. În filtratul (5) se identifică cationii Na^+ , Mg^{2+} , K^+ (după evaporarea unei părți de filtrat, calcinare și reluarea rezidului cu apă și CH_3COOH).

Observații:

a) După fiecare precipitare, pe o porțiune mică de filtrat, se verifică dacă aceasta s-a făcut cantitativ.

b) Precipitatele (2), (3), (4), (5) obținute după separarea pe grupe analitice se spală cu apă distilată.

c) În cazul etapei (2), precipitarea cationilor din grupa a-V-a analitică se face la rece adăugându-se o cantitate mică de HCl (în exces de HCl precipitatul de $AgCl$ se dizolvă).

d) Înaintea etapei (4) trebuie să se verifice dacă proba de analizat conține anionii oxalat, tartrat, fosfat sau boric deoarece la $pH=8-9$, ei formează cu ionii: de Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} și Mg^{2+} oxalați (MC_2O_4), fosfați ($M_3(PO_4)_2$) și tartrați greu solubili care precipită în cadrul grupei a-III-a analitică, iar cu ionii grupei a-III-a analitică, în special cu Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} complecși anionici foarte stabili (precipitarea cu reactivul de grupă se va face mai greu).

e) Pe parcursul separărilor are loc o diluare a probei și din această cauză înaintea etapei (5) este necesară o concentrare prin evaporare a acesteia și de asemenea, trebuie verificat pH-ul soluției (pentru a avea $pH=8-9$).

4. Analiza calitativă a anionilor

În laboratorul de chimie analitică calitativă se vor prezenta și efectua reacții de identificare numai pentru anionii: Cl^- , I^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ și BO_3^{3-} .

Analiza unui amestec de anioni este, în general, dependentă de ionii metalici legați de ei. Astfel, putem avea analize de anioni fără metale grele (numai sărurile de sodiu, potasiu și de amoniu, solubile în apă) și analize de anioni care conțin și metale grele (unele dintre acestea împiedică identificarea unor anioni și din această cauză se recomandă îndepărtarea prealabilă a lor).

4.1. Probe preliminare

Anionii se identifică în prezență, fără o separare pe grupe analitice (cu toate că această clasificare există). Pentru ușurarea analizei se recomandă totuși efectuarea unor încercări (probe) preliminare cu substanța de analizat *în soluție* (dizolvată în apă, apă cu HNO_3 , HCl , H_2SO_4 sau CH_3COOH diluați) vezi tabelul 12 și cu *substanță solidă* (cu H_2SO_4 concentrat, în absența și în prezența alcoolului și calcinarea substanței) vezi 4.1.2, probe care dau indicații de prezență sau absența unor anioni, urmate de confirmarea sau nu a anionilor cu reacțiile de identificare prezentate în tabelul 13.

Cunoscând cationii care intră în compoziția probei și observând comportarea acestora la dizolvare, se pot obține informații cu privire la prezența unor anioni. Concluziile ar putea fi rezumate astfel:

- Toate sărurile metalelor alcaline și cele de amoniu sunt solubile în apă;
- Toți azotații și acetatii sunt solubili;
- Halogenurile metalelor sunt solubile în apă, cu excepția halogenurilor cationilor din grupa a-V-a analitică (insolubile și în HNO_3 diluat) ;
- Sulfatii sunt solubili în apă, cu excepția BaSO_4 , SrSO_4 și PbSO_4 , insolubili și în HCl și HNO_3 ;
- Fosfații, carbonații, oxalații și metaboratii sunt greu solubili. Fac excepție cei ai cationilor metalelor alcaline și de amoniu.

4.1.1. Probe (încercări) inițiale efectuate cu substanța de analizat în soluție

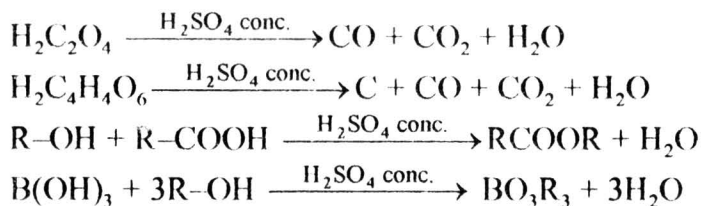
Reactiv + Condiții de lucru (1)	Anionii identificați (2)	Produsul de reacție și caracteristica perceptibilă (3)	Reacția analitică (4)	Observații (5)
H ₂ SO ₄ dil. sau HCl dil.	CO ₃ ²⁻ NO ₂ ⁻ S ²⁻ SO ₃ ²⁻ CH ₃ COO ⁻	CO ₂ incolor, inodor NO + NO ₂ brun H ₂ S miros caracteristic SO ₂ miros înțepător CH ₃ COOH miros caracteristic	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NO}\uparrow + \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S}\uparrow$ $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	<ul style="list-style-type: none"> • se recomandă ca soluția de probă să nu fie foarte diluată; se poate lucra și cu probă solidă • pe lângă caracteristica perceptibilă a fiecărui gaz sau compus volatil (culoare, miros), se recomandă punerea în evidență a caracterului acid sau/și reducător, după caz.
HCl dil. + BaCl ₂	SO ₄ ²⁻	BaSO ₄ alb	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow$	<ul style="list-style-type: none"> • în absența HCl dil. ionii de Ba²⁺ vor precipita cu numeroși anioni: CO₃²⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, F⁻, AsO₄³⁻, C₄H₄O₆²⁻, BO₃³⁻, C₂O₄²⁻.
CH ₃ COOH dil. + CaCl ₂	C ₂ O ₄ ²⁻	CaC ₂ O ₄ alb	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4\downarrow$	<ul style="list-style-type: none"> • în absența CH₃COOH dil. precipită cu Ca²⁺ și alți anioni: CO₃²⁻, PO₄³⁻, F⁻, AsO₄³⁻, C₄H₄O₆²⁻, BO₃³⁻, C₂O₄²⁻.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
HNO ₃ dil. + AgNO ₃	Cl ⁻ Br ⁻ I ⁻ CN ⁻ SCN ⁻	AgCl alb AgBr alb-gălbui AgI galben pal AgCN alb AgSCN alb	Cl ⁻ + Ag ⁺ → AgCl↓ Br ⁻ + Ag ⁺ → AgBr↓ I ⁻ + Ag ⁺ → AgI↓ CN ⁻ + Ag ⁺ → AgCN↓ SCN ⁻ + Ag ⁺ → AgSCN↓	• în absența HNO ₃ dil., Ag ⁺ precipită cu aproape toți anionii
H ₂ SO ₄ dil. - KI	CrO ₄ ²⁻ MnO ₄ ⁻ AsO ₄ ³⁻ NO ₃ ⁻	I ₂ - Cr ³⁺ brun verde I ₂ - Mn ²⁺ brun roz pal I ₂ - AsO ₃ ³⁻ brun incolor I ₂ - NO + NO ₂ brun (brun)	2CrO ₄ ²⁻ + 6I ⁻ + 16H ⁺ → 2Cr ³⁺ + 3I ₂ + 8H ₂ O 2MnO ₄ ⁻ + 10I ⁻ + 16H ⁺ → 2Mn ²⁺ + 5I ₂ + 8H ₂ O AsO ₃ ³⁻ + 2I ⁻ + 2H ⁺ → AsO ₄ ³⁻ + I ₂ + H ₂ O 2NO ₃ ⁻ + 2I ⁻ + 4H ⁺ → 2NO + I ₂ + 2H ₂ O NO + 1/2 O ₂ → NO ₂	• decolorarea iodului format cu Na ₂ S ₂ O ₃ , pune în evidență ceilalți produși de reacție, oferind informații analitice suplimentare în unele cazuri
I ₂	S ²⁻ SO ₃ ²⁻ S ₂ O ₃ ²⁻ AsO ₃ ³⁻	I ⁻ + S (coloidal) I ⁻ + SO ₄ ²⁻ I ⁻ + S ₂ O ₃ ²⁻ I ⁻ + AsO ₄ ³⁻	I ₂ + S ²⁻ → 2I ⁻ + S I ₂ + SO ₃ ²⁻ + H ₂ O → 2I ⁻ + SO ₄ ²⁻ + 2H ⁺ I ₂ + S ₂ O ₃ ²⁻ → 2I ⁻ + S ₄ O ₆ ²⁻ I ₂ + AsO ₃ ³⁻ + H ₂ O → 2I ⁻ + AsO ₄ ³⁻ + 2H ⁺	• decolorarea soluției de iod indică prezența unor anioni cu caracter puternic reducător
H ₂ SO ₄ - KMnO ₄	S ²⁻ SO ₃ ²⁻ AsO ₃ ³⁻ NO ₂ ⁻ Cl ⁻ Br ⁻ I ⁻ CN ⁻ SCN ⁻ C ₂ O ₄ ²⁻	Mn ²⁺ + S Mn ²⁺ + SO ₄ ²⁻ Mn ²⁺ + AsO ₄ ³⁻ Mn ²⁺ + NO ₂ ⁻ Mn ²⁺ + Cl ₂ Mn ²⁺ + Br ₂ Mn ²⁺ + I ₂ Mn ²⁺ + (CN) ₂ Mn ²⁺ + (SCN) ₂ Mn ²⁺ + CO ₂	2MnO ₄ ⁻ + 5S ²⁻ + 16H ⁺ → 2Mn ²⁺ + 5S + 8H ₂ O 2MnO ₄ ⁻ + 5SO ₃ ²⁻ + 6H ⁺ → 2Mn ²⁺ + 5SO ₄ ²⁻ + 3H ₂ O 2MnO ₄ ⁻ + 5AsO ₃ ³⁻ + 6H ⁺ → 2Mn ²⁺ + 5AsO ₄ ³⁻ + 3H ₂ O 2MnO ₄ ⁻ + 5NO ₂ ⁻ + 6H ⁺ → 2Mn ²⁺ + 5NO ₃ ⁻ + 3H ₂ O 2MnO ₄ ⁻ + 10A ⁻ + 6H ⁺ → 2Mn ²⁺ + 5A ₂ + 8H ₂ O A ⁻ = Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , SCN ⁻ 2MnO ₄ ⁻ + 5C ₂ O ₄ ²⁻ + 16H ⁺ → 2Mn ²⁺ + 10CO ₂ + 8H ₂ O	• se recomandă folosirea unei soluții de MnO ₄ ⁻ nu foarte concentrată, pentru ca decolorarea să fie vizibilă chiar la concentrații mai mici de reducători • în cazul reducătorilor de natură organică, decolorarea are loc doar la 70-80°C sau sub acțiunea catalitică a Mn ²⁺

4.1.2. Probe preliminare pe cale uscată

a. Comportarea anionilor față de H_2SO_4 concentrat în absență și în prezență de alcool

Acidul sulfuric concentrat se comportă, în unele reacții, ca și H_2SO_4 diluat dar mult mai violent. El prezintă, în plus, caracter puternic oxidant (oxidează Br^- , I^- , SO_3^{2-} , S^{2-} , etc. la Br_2 , I_2 , SO_4^{2-} , SO_2 , etc.) și deshidratant:



Studiul comportării substanței față de H_2SO_4 concentrat se efectuează într-un creuzet de porțelan în care se adaugă proba solidă și câteva picături de H_2SO_4 concentrat. Pentru identificarea anionului BO_3^{3-} se adaugă, după încetarea reacțiilor, 2-3mL alcool metilic sau etilic și se aprinde conținutul creuzetului. În prezența anionilor derivați de la bor flacăra va avea o nuanță verde. Interferă ionii de cupru.

b. Încălzirea substanței într-un tubușor închis la un capăt

În urma descompunerii termice a componentelor probei de analizat pot rezulta: vapori de apă, CO_2 , Br_2 , I_2 , $NO+NO_2$, etc. În prezența tartraților sau a altor acizi cu cel puțin 3 atomi de carbon în moleculă, carbonizarea este însoțită de miros de zahăr ars și de apariția unui reziduu negru. Dispariția completă a reziduuului negru la încălzire, în prezența câtorva cristale de KNO_3 , indică prezența anionilor organici cu mai mulți atomi de carbon în moleculă. Absența unui proces de ardere și persistența reziduuului negru indică doar prezența unor oxizi metalici.

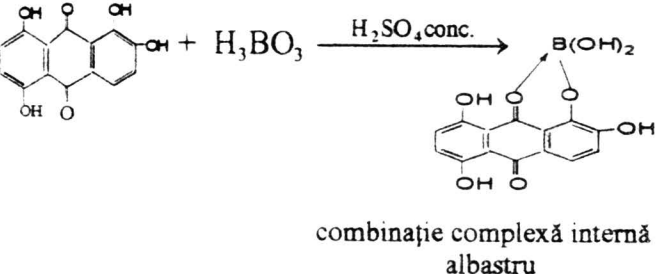
Observație:

H_2SO_4 concentrat are o concentrație de 98%.

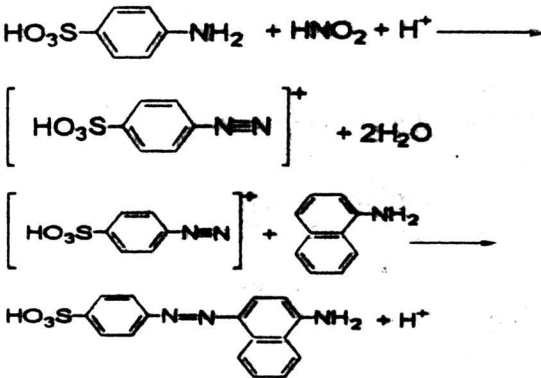
4.2. Analiza anionilor în cazul prezenței cationilor metalelor grele

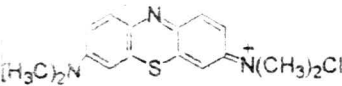
Prezența cationilor metalelor grele deranjează identificarea unor anioni. Îndepărtarea interferenței lor se face prin precipitarea acestora sub formă de carbonați, hidroxizi sau carbonați bazici, în urma tratării, la fierbere, cu o soluție concentrată de Na_2CO_3 . Soluția obținută în urma separării amestecului de compuși greu solubili și care conține anionii sub formă de săruri de sodiu, poartă numele de **extract carbonic**. El se supune probelor preliminare și reacțiilor de identificare conform tabelelor 12-13, numai după neutralizarea lui cu acizi recomandați. Evident, anionul CO_3^{2-} se va identifica la început, din proba inițială solidă, verificând obținerea efervescentei la acidulare cu H_2SO_4 2N.

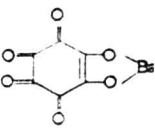
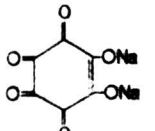
Reacții mai importante de identificare ale unor anioni

Anionul identificat (1)	Reactiv (2)	Reacția analitică (3)	Observații (4)
BO_3^{3-} chinalizarină	H_2SO_4 conc. + ROH	$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} (\text{CH}_3\text{O})_3\text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$  combinație complexă internă albastru	<ul style="list-style-type: none"> • vezi probe preliminare pe cale uscată • în combinațiile anorganice borul se întâlnește în: acid boric, metaborați (BO_2^-) și tetraborați ($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$) • reacția cu chinalizarina are loc la încălzire.
CO_3^{2-}	H_2SO_4 dil. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ AgNO_3	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ precipitat alb $\text{CO}_3^{2-} + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2\text{CO}_3$ precipitat alb $\text{Ag}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{Ag}_2\text{O} + \text{CO}_2$	<ul style="list-style-type: none"> • în acidulare, carbonații produc o puternică efervescentă • folosind o eprubetă prevăzută cu un dop prin care trece un tub în formă de U, CO_2 degajat poate fi barbotat într-o soluție de apă de barită, formând inițial BaCO_3 alb, care se dizolvă în timp datorită formării bicarbonatului de bariu • reacția este deranjată de anionii SO_3^{2-}, S^{2-}, NO_2^- • Ag_2CO_3 se descompune la încălzire sau la lumină

(1)	(2)	(3)	(4)
CH_3COO^-	KHSO_4 H_2SO_4 conc. + ROH	$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{KHSO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{KNaSO}_4$ $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{ROH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ conc.}} \text{NaHSO}_4 +$ $+ \text{CH}_3\text{COOR} + \text{H}_2\text{O}$	<ul style="list-style-type: none"> • proba solidă se omogenizează cu reactivul solid (între două bucăți de hârtie), CH_3COOH identificându-se după mirosul caracteristic • se obține esterul acidului acetic, cu miros de fructe verzi • <i>Atenție!</i> Nu se recomandă să se identifice esterul după miros, deoarece la tratarea probei cu H_2SO_4 conc. se pot degaja și alte gaze.
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	H_2SO_4 2N + KMnO_4 $\text{CH}_3\text{COOH} +$ CaCl_2 H_2SO_4 conc.	$5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 10\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{CaCl}_2 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COOH}} \text{CaC}_2\text{O}_4 + 2\text{Cl}^-$ precipitat alb $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ conc.}} \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	<ul style="list-style-type: none"> • reacția are loc la încălzire • interferă: Cl^-, Br^-, I^-, SO_3^{2-}, S^{2-}, NO_2^- • reacția este selectivă pentru $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ dacă se lucrează în mediu de CH_3COOH • $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ nu lasă reziduu negru de cărbune la tratarea cu H_2SO_4 conc. și la calcinare în tubușor închis
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	AgNO_3 H_2SO_4 calcinare	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ precipitat alb $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ conc.}} 2\text{C} + \text{CO} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	<ul style="list-style-type: none"> • tartratul de argint se dizolvă în NH_4OH, HNO_3, acid tartric și tartrați alcalini • soluțiile slab amoniacale de tartrat de argint, încălzite la $60-70^\circ\text{C}$ depun oglinda de argint • la o temperatură mai mare de 170°C tartrații se descompun cu degajare de vapori și miros de zahăr sau de pâine arsă lăsând un reziduu de cărbune
NO_2^-	FeSO_4 sat. + H_2SO_4 dil.	$\text{NO}_2^- + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ $x\text{FeSO}_4 + y\text{NO} \rightarrow x\text{FeSO}_4 \cdot y\text{NO}$ sulfat nitrozo feros (brun)	<ul style="list-style-type: none"> • peste probă se adaugă o soluție saturată de FeSO_4 (preparată proaspăt) și H_2SO_4 diluat - se formează un compus de adiție de culoare brună, $(\text{FeSO}_4)_x \cdot (\text{NO})_y$.

	KI acid sulfanilic + α-naftilamină	$2\text{NO}_2^- + 2\text{I}^- + 4\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{NO} + 4\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$  <p style="text-align: center;">colorant azoic, roșu</p>	<ul style="list-style-type: none"> • interferă: Br⁻, I⁻ • reacția de diazotare are loc în mediu slab acid (CH₃COOH) și la rece • se obține un colorant azoic de culoare roșie
NO ₃ ⁻	FeSO ₄ sat. + H ₂ SO ₄ conc. benzen + H ₂ SO ₄ conc. brucină + H ₂ SO ₄ conc.	$2\text{NaNO}_3 + 6\text{FeSO}_4 + 10\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{NO} + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ $x\text{FeSO}_4 + y\text{NO} \rightarrow x\text{FeSO}_4 \cdot y\text{NO}$ <p style="text-align: center;">sulfat nitrozo feros (brun)</p> $\text{NaNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ conc.}} \text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2 + \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">-</p> <p>Brucina = C₂₃H₂₆O₄N₂·2H₂O → la început se obține o colorație roșie care trece în portocaliu, apoi în galben și în final în galben-verde.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • la contactul celor două straturi apare un inel brun ("reacția inelului brun") • prin agitare și la încălzire culoarea dispare • reacția a fost recomandată de G.G.Longinescu • nitroderivații se recunosc după mirosul caracteristic de migdale amare • reacția de nitrare are loc la rece • NO₂⁻ nu reacționează cu brucina
PO ₄ ³⁻	(NH ₄) ₂ MoO ₄ MgCl ₂	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 12(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 21\text{HNO}_3 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} (\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] + 21\text{NH}_4\text{NO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">precipitat galben</p> $\text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{NH}_4\text{OH} \xrightarrow{\text{NH}_4\text{Cl}} \text{MgNH}_4\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">precipitat alb</p>	<ul style="list-style-type: none"> • interferența AsO₄³⁻ se poate elimina prin reacția acestuia cu sulfură. • I⁻ în prezența HNO₃ concentrat se oxidează la I₂. • F⁻, Cl⁻ și unele substanțe organice micșorează sensibilitatea reacției.

	AgNO ₃	$\text{AgNO}_3 + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4 + \text{NO}_3^-$ precipitat galben	<ul style="list-style-type: none"> • în prezența unor reducători (SnCl₂, FeCl₂, etc.) se formează (MoO₂)₂MoO₄, albastru de molibden • MgNH₄PO₄ este solubil în mediu acid • AgPO₄ este solubil în HNO₃ diluat și în NH₃ diluat
S ²⁻	HCl dil. (H ₂ SO ₄) I ₂ , Cl ₂ , HNO ₃ , K ₂ Cr ₂ O ₇ , KMnO ₄ , H ₂ O ₂ nitroprusiat de sodiu p-dimetil aminoanilina	$\text{MS} + \text{HCl} \rightarrow \text{MCl}_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$ $\text{H}_2\text{S} + \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \rightarrow \text{PbS} + 2\text{CH}_3\text{COOH}$ precipitat negru $\text{S}^{2-} + \text{I}_2 = \text{S} + 2\text{I}^-$ $\text{Na}_2\text{S} - \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \rightarrow \text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$ violet $\text{H}_2\text{S} - 2(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 + 6\text{FeCl}_3 \rightarrow$  $-6\text{FeCl}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{HCl}$ albastru	<ul style="list-style-type: none"> • H₂S degajat se pune în evidență cu o hârtie de filtru îmbibată cu soluția unui cation din grupele III-V analitice, care formează o sulfură greu solubilă • S²⁻ (caracter reducător) este oxidat de o serie de oxidanți (I₂, Cl₂, HNO₃, K₂Cr₂O₇, KMnO₄, H₂O₂, etc) la S, SO₂ sau SO₃ (în funcție de tăria oxidantului) • reacția are loc în mediu alcalin • FeCl₃ are rol de oxidant • compusul obținut poartă numele de albastru de metilen • reacția este specifică H₂S
SO ₃ ²⁻	HCl dil. (H ₂ SO ₄) BaCl ₂	$\text{MSO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{MCl}_2$ $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{KIO}_3 + 3\text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KI} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$ $5\text{KI} + \text{KIO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{I}_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_3^{2-} + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_3 + 2\text{Cl}^-$ precipitat alb	<ul style="list-style-type: none"> • SO₂ degajat se pune în evidență cu ajutorul unei hârtii îmbibată cu o soluție de KIO₃ și cu amidon • în locul KIO₃ și amidonului se poate folosi o soluție de Hg₂(NO₃)₂ • BaSO₃ este solubil în HCl și HNO₃ diluate • reacția are loc în mediu neutru sau slab

		$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \rightarrow \text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOSO}_3]$ roz	alcalin
SO_4^{2-}	HCl dil. BaCl ₂ rodizonat de bariu	$\text{SO}_4^{2-} + \text{BaCl}_2 \xrightarrow{\text{HCl}} \text{BaSO}_4 + 2\text{Cl}^-$ precipitat alb  + Na ₂ SO ₄ → BaSO ₄ +  precipitat roșu-brun precipitat alb	<ul style="list-style-type: none"> • BaCl₂ în prezența HCl diluat este un reactiv sensibil și selectiv pentru anionul SO₄²⁻ • reacția are loc pe hârtia de filtru
Cl ⁻	HNO ₃ dil. AgNO ₃ K ₂ Cr ₂ O ₇ H ₂ SO _{4(conc)}	$\text{Cl}^- + \text{AgNO}_3 \xrightarrow{\text{HNO}_3} \text{AgCl} + \text{NO}_3^-$ precipitat alb $4\text{NaCl} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{CrO}_2\text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ roșu-brun $\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 4\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ galben	<ul style="list-style-type: none"> • AgCl₂ se dizolvă în NH₃, (NH₄)₂CO₃ (se formează o amină complexă, solubilă, [Ag(NH₃)₂]Cl), KCN și Na₂S₂O₃ • reacția se efectuează într-o eprubetă uscată, prevăzută cu un dop de cauciuc prin care trece un tub de sticlă în formă de U. Reacția este specifică pentru Cl⁻ dacă gazul rezultat este trecut prin tubul în formă de U într-o eprubetă care conține o soluție de KOH (produc colorarea acesteia în galben – se obține K₂CrO₄)
I ⁻	HNO ₃ dil. AgNO ₃ FeCl ₃ NaNO ₂ CH ₃ COOH Pb(NO ₃) ₂	$\text{I}^- + \text{AgNO}_3 \xrightarrow{\text{HNO}_3} \text{AgI} + \text{NO}_3^-$ precipitat gălbui $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ $2\text{I}^- + 2\text{NO}_2^- + 4\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{NO} + 4\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{PbI}_2$ precipitat galben	<ul style="list-style-type: none"> • AgI se dizolvă în KCN și Na₂S₂O₃ • I₂ se identifică cu amidon sau se extrage într-un solvent (CCl₄, CHCl₃, benzen, CS₂, etc.) • PbI₂ se dizolvă la cald: recristalizează sub formă de paiete aurii

4.3. Întrebări

- 1) Cum se poate pune în evidență prezența sau absența anionilor halogenură într-o probă de analizat ?
- 2) Pentru identificarea anionului Cl^- în prezența anionilor Br^- și I^- se recomandă reacția analitică de obținere a clorurii de cromil, dar ea este puțin sensibilă și puternic nocivă. Indicați alte posibilități de rezolvare a acestei probleme.
- 3) Care este reacția analitică cea mai sensibilă și selectivă pentru identificarea anionului PO_4^{3-} ?
- 4) De ce la identificarea anionului NO_3^- se recomandă să se folosească soluție proaspătă de FeSO_4 și H_2SO_4 de concentrație 98% ? Ce anioni interferă ?
- 5) Anionul CO_3^{2-} se poate pune în evidență, în prezența anionului SO_3^{2-} , cu CH_3COOH ?
- 6) De ce calcinarea substanței (ca probă preliminară) se recomandă să se efectueze în tubușor închis la un capăt și nu în creuzet sau capsulă de porțelan ?
- 7) Dați câteva exemple de influența pH-ului și a complexării asupra selectivității unor reacții la identificarea anionilor.
- 8) Ce reactiv alegeți pentru identificarea anionului I^- în prezența Br^- : apă de clor, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ în mediu de H_2SO_4 1N, FeCl_3 sau NaNO_2 .
Se dă: $E_{0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}} = 1,36\text{V}$, $E_{0_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}} = 1,06\text{V}$, $E_{0_{\text{I}_2/2\text{I}^-}} = 0,53\text{V}$, $E_{0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}} = 1,33\text{V}$,
 $E_{0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}} = 0,76\text{V}$, $E_{0_{\text{NO}_2^-/\text{NO}}} = 1,00\text{V}$
- 9) În ce condiții reactivii: AgNO_3 , BaCl_2 și CaCl_2 devin selectivi pentru identificarea anionilor halogenură, sulfat și respectiv pentru oxalat ?
- 10) Identificarea anionului NO_2^- cu KI se poate efectua, într-o probă care conține metale grele (de exemplu, Fe^{3+} , Cu^{2+}) fără eliminarea acestora ?
- 11) De ce AgCl se dizolvă în $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ și nu în NH_4NO_3 ?
- 12) Ce anioni împiedică identificarea anionului NO_3^- cu sulfat feros ?
- 13) Ce anioni deranjează reacția de identificarea a anionului PO_4^{3-} cu molibdat de amoniu, în mediu de HNO_3 concentrat ?

5. Analiză generală de cationi și anioni

Analiza completă a unei probe constă atât din analiza cationilor, cât și a anionilor. Ea poate începe fie cu analiza cationilor sau cu analiza anionilor. Cum mersul sistematic al analizei generale de cationi este influențat de prezența unor anioni (PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, BO_3^{3-} , citric) sau de prezența unor substanțe greu solubile (BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , etc.) se recomandă ca ea să înceapă cu determinarea anionilor.

5.1. Analiza anionilor

Analiza anionilor se va face conform celor prezentate în capitolul 4. Aceștia se vor identifica în prezență, din soluția obținută după dizolvarea probei sau din extractul carbonic neutralizat.

Prezența unor anioni în probă, precum și comportarea probei la dizolvarea în apă distilată va da indicații asupra analizei cationilor:

- dacă în probă se găsesse anioni X^- (Cl^- , Br^- , I^-) și aceasta este solubilă în mediu de HNO_3 diluat, ea nu va conține cationi din grupa a-V-a analitică.
- dacă proba conține anionul SO_4^{2-} , și este solubilă în apă, nu va conține cationii: Ba^{2+} , Sr^{2+} și Pb^{2+} .

Indicații despre prezența sau absența anionilor se vor obține și din analiza cationilor.

5.2. Analiza cationilor

Dacă în urma analizei anionilor a rezultat că proba nu conține anionii: PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, BO_3^{3-} , iar substanța este solubilă în apă, soluții apoase acidă, acizi sau amestecuri de acizi, analiza cationilor se efectuează conform celor prezentate în capitolul 3.7.

5.2.1. Analiza cationilor în prezența acizilor organici

Acizii organici deranjează mersul sistematic al analizei cationilor începând de la grupa a-III-a analitică, deoarece în mediu bazic ei formează complecși anionici cu metalele trivalente, foarte stabili sau compuși greu solubili cu cationii din grupele inferioare. De exemplu, ionii de Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} formează complecși foarte stabili din care nu mai precipită în prezența reactivului de grupă. Ionii de Ca^{2+} , Ba^{2+} și Sr^{2+} precipită sub formă de oxalați alături de cationii grupei a-III-a analitice.

Din această cauză acizii organici se îndepărtează din probă de la începutul analizei de cationi, astfel: într-un creuzet de porțelan se ia o porțiune din proba de analizat și se încălzește la început ușor, iar apoi se calcinează, cu grijă, la o temperatură de aproximativ 300°C (o valoare mai ridicată ar transforma unele săruri în oxizi greu solubili) pentru eliminarea substanței organice. Reziduul se reia cu amestec apă distilată – HCl sau apă distilată – HNO_3 (în funcție de prezența sau absența cationilor din grupa a-V-a analitică) și

se filtrează, dacă este necesar. În continuare, analiza se va face conform celor prezentate în capitolul 3.7.

5.2.2. Analiza cationilor în prezența anionului PO_4^{3-}

Metalele trivalente din grupa a-III-a analitică formează, în mediu neutru sau slab bazic, cu anionul PO_4^{3-} combinații complexe stabile și nu mai precipită cantitativ cu reactivul de grupă. În schimb, ionii de Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} și Sr^{2+} precipită ca fosfați greu solubili și rămân alături de sulfurile și hidroxizii cationilor din grupa a-III-a analitică.

Anionul PO_4^{3-} se elimină din proba de analizat, înainte de precipitarea cationilor din grupa a-III-a analitică, prin precipitare cu $Bi(NO_3)_3$, în mediu de HNO_3 sau cu $FeCl_3$, în mediu de tampon $CH_3COOH-CH_3COONa$, când se formează precipitate de $BiPO_4$, respectiv $FePO_4$, care se filtrează. Excesul de ioni de Bi^{3+} se îndepărtează, din proba de analizat prin precipitare sub formă de Bi_2S_3 , cu H_2S în mediu acid. Filtratul obținut după separarea $BiPO_4$ este folosit la separarea și identificarea cationilor din grupele III-I analitice. În cazul utilizării pentru îndepărtarea anionului PO_4^{3-} a $FeCl_3$, precipitatul de $FePO_4$ se filtrează, iar în filtrat se identifică cationii din grupele III-I analitice, cu excepția ionului de Fe^{3+} .

De asemenea, anionul PO_4^{3-} se poate îndepărta din probă prin adsorbție pe acid metastanic sau prin reținere pe schimbători de ioni.

Bibliografie

1. Gr. Popa, I. Paralescu, *Chimie analitică*, Editura Didactică și pedagogică, București, 1977
2. C. Pătroescu, D. Cruceru, Elena Dimonie, *Echilibre chimice*, Partea I, Editura Universității București, București, 1998
3. D. Cruceru, Elena Dimonie, Constanța Cazacu, Ecaterina Blidaru, *Chimie analitică calitativă*, Caiet de lucrări practice, Editura Universității București, București, 1994
4. L. Kékedy, *Chimie analitică calitativă*, Editura Scrisul românesc, Craiova, 1982
5. Raluca Ripan, E. Popper, C. Liteanu, *Chimie analitică calitativă*, Editura Didactică și pedagogică, București, 1963
6. Vasilica Croitoru, D. Constantinescu, *Aplicații și probleme de chimie analitică*, Editura tehnică, București, 1966
7. N. I. Blok, *Analiza chimică calitativă*, Editura Tehnică, București, 1955, traducere din limba rusă
8. V. Alexéev, *Analyse Qualitative*, Editura Mir, Moscow, 1970, traducere din limba rusă

VERIFICAT
2007



FACTORI
1998

Tiparul s-a executat sub cda 476/1998
la Tipografia Editurii Universității din București

VERIFICAT
2017

ISBN 973 - 575 - 274 - 3

Lei 15500