

ELENA CRISTUREAN
DANA MARINESCU
ARIANA ANTONIU

RODICA OLAR
MIHAELA BADEA

GHIMIA METALELOR

Lucrări practice de laborator

Editura Universității din București



BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITARĂ
București

Cota III 470 883

Inventar C 1090000863

ELENA CRISTUREAN

DANA MARINESCU

ARIANA ANTONIU

RODICA OLAR

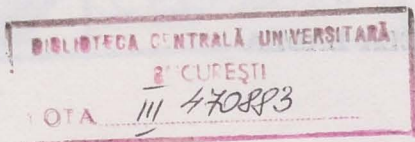
MIHAELA BADEA

GHIMIA METALELOR

Lucrări practice de laborator

**Editura Universității din București
1998**

Referenți științifici: Academician *Maria Brezeanu*
Prof. dr. *Maria Negoiu*



81/99

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

B.C.U. București



C199900863

ISBN: 973 – 575 – 277 – 8

1. PROPRIETĂȚI GENERALE ALE ELEMENTELOR CU CARACTER METALIC

Elementele chimice se pot clasifica pe baza proprietăților lor generale în metale și nemetale. Această clasificare este însă nesatisfăcătoare deoarece nu toți reprezentanții celor două grupe de elemente au proprietăți bine conturate, caracteristice metalelor sau nemetalelor. Trecerea de la un tip de element la celălalt are loc treptat, apărând astfel elementele cunoscute sub denumirea de "semimetale".

În stare solidă, elementele cu caracter metalic care reprezintă circa 80% din elementele chimice, se caracterizează printr-un ansamblu de proprietăți prin care acestea se deosebesc de toate celelalte substanțe simple sau compuse.

Din acest ansamblu de proprietăți cele mai reprezentative ar fi:

- tendința de a forma rețele cristaline compacte, caracterizate prin numere de coordinație mari (12 sau 8);
- proprietăți optice deosebite (opacitate, luciul metalic);
- conductibilitate termică și electrică excepțional de mari;
- proprietăți mecanice speciale (maleabilitate, ductilitate);
- insolubilitatea în solvenți comuni (se dizolvă numai în alte metale cu formare de aliaje).

Unele dintre aceste proprietăți se mențin și în stare lichidă (de exemplu luciul metalic, conductibilitatea electrică și termică) dar în stare gazoasă acestea dispar; vaporii metalelor conțin specii monoatomice, sunt transparenți și nu conduc curentul electric.

stare gazoasă acestea dispar; vaporii metalelor conțin specii monoatomice, sunt transparenți și nu conduc curentul electric.

Aceste proprietăți sunt caracteristice stărilor solidă și lichidă ale acestor elemente, ceea ce poate fi interpretat ca indicând existența unor legături puternice între atomii metalelor în stările de agregare menționate.

Cauza acestor comportări, caracteristice numai stării metalice, trebuie căutată în structura intimă a acestor elemente și anume în existența unui tip de legătură specială – legătura metalică.

Întrebuințările metalelor se bazează pe proprietățile lor fizice și chimice, în special pe proprietățile lor mecanice (maleabilitate, ductilitate, rezistență mecanică, flexibilitate, duritate, fragilitate).

Foarte rar metalele pure prezintă calitățile necesare numeroaselor aplicații moderne, de aceea se aliază în diferite moduri pentru îmbunătățirea anumitor proprietăți.

2. OBȚINEREA ȘI PURIFICAREA UNOR METALE

Elementele cu caracter metalic, în marea lor majoritate, se găsesc în natură sub formă de combinații (minerale, minereuri). Un număr foarte mic de metale se găsesc în natură în stare nativă; dintre acestea unele (metalele platinice, aurul) apar în exclusivitate în această formă.

Obținerea metalelor în stare elementară din produșii lor naturali, în care acestea sunt conținute sub formă de ioni pozitivi, reprezintă în principiu o reacție de reducere.

Metodele generale de obținere a metalelor se deosebesc între ele în esență prin modul în care se realizează această reducere sau mai exact prin natura reducătorului. Pe baza acestui criteriu metodele generale de obținere a metalelor ar putea fi cuprinse în următoarele categorii:

- metode de reducere electrochimică;
- metode de reducere chimică;
- metode bazate pe descompunerea termică a unor combinații.

Fără îndoială că în cadrul fiecărei categorii de metode se cunosc mai multe variante determinate de natura elementului a cărui obținere se urmărește ca și de natura materiei prime de la care se pleacă.

Acest lucru conduce la concluzia că fiecare din metodele generale menționate mai sus se pot aplica în condiții foarte diferite de la un metal la altul. De asemenea, trebuie menționat faptul că pentru obținerea industrială a unor metale se folosesc procedee speciale.

Prin toate procedeele menționate mai sus nu se obțin metale în stare pură, ci acestea conțin o serie de impurități, metalice sau nemetalice în funcție de procedeul folosit.

Deoarece tehnica modernă solicită metale de înaltă puritate, este necesară îndepărtarea impurităților prezente în metalele brute prin diverse metode de afinare sau rafinare. Metoda de purificare utilizată este în funcție de natura metalului, a impurităților pe care acesta le conține ca și a gradului de puritate care se urmărește să se realizeze.

Pentru realizarea unui grad de puritate avansat se apelează la o serie de metode de rafinare, dintre care pot fi menționate:

- electroliza cu anod solubil;
- descompunerea termică a unor combinații;
- dispropoționarea;
- topirea zonală;
- distilarea în vid

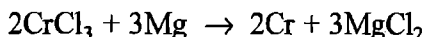
care pot fi aplicate separat, prin repetare de mai multe ori, sau pot fi combinate.

În cele ce urmează vor fi prezentate câteva metode de obținere și purificare a unor metale în laborator.

2.1. OBȚINEREA CROMULUI PRIN REDUCERE CHIMICĂ PE CALE USCATĂ

Principiul metodei

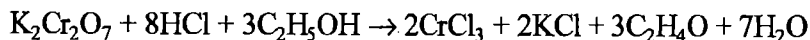
Metoda de obținere a cromului se bazează pe reducerea clorurii de crom (III) cu magneziu conform ecuației reacției:



Clorura de crom (III) se obține în urma reacției dintre dicromatul de potasiu și acid clorhidric, după cum urmează:



Pentru transformarea totală a dicromatului de potasiu în clorură de crom(III) și pentru evitarea degajării vaporilor toxici de clor, se adaugă la masa de reacție alcool etilic. Ecuația reacției chimice care are loc este următoarea:



Materiale și reactivi

Materiale

capsulă de porțelan
creuzet cu capac
clește metalic
pahar Erlenmeyer 400 ml
cilindru 25 ml

Reactivi

dicromat de potasiu
clorură de potasiu
acid clorhidric sol. 37%
alcool etilic 96%
acid azotic sol. 1:1

Mod de lucru

Se dizolvă în cantitate minimă de apă 5 g $K_2Cr_2O_7$, se tratează cu 20 ml HCl 37% ($d = 1,12 \text{ g/cm}^3$), apoi se adaugă din când în când câte 5 ml alcool etilic 96%. Operația are loc într-o capsulă de porțelan, reacția fiind puternic exotermă.

Când încetează efervescenta se adaugă 8,5 g KCl. Amestecul de reacție obținut se concentrează pe baie de nisip până la uscare. Masa de culoare violet care se obține este un amestec binar de clorură de crom (III) și clorură de potasiu.

După mojararea acestui amestec, se iau 2,5 g din acesta și se amestecă într-un creuzet cu 0,5 g strujitură de magneziu. Creuzetul se acoperă cu capac și se calcinează la roșu fără a-l descoperi, timp de 2 ore (în acest timp capacul trebuie lăsat permanent pe creuzet deoarece altfel s-ar volatiliza KCl, iar o parte din crom s-ar oxida imediat la oxidul de crom (III) de culoare verde).

După răcire, creuzetul se introduce într-un pahar cu apă fierbinte golindu-se de conținut. În felul acesta toate impuritățile solubile (KCl, $CrCl_3$, $MgCl_2$) se îndepărtează prin decantare. Pulberea de crom, excesul de magneziu, oxid de magneziu și hidroxid de magneziu eventual format se tratează cu acid azotic; amestecul de reacție se fierbe în scopul transformării Mg, MgO și $Mg(OH)_2$ în $Mg(NO_3)_2$ solubil. Suspensia se decantează din nou iar pulberea de crom, de culoare neagră – cenușie, se spală cu apă distilată și se usucă prin evaporare pe baie de apă.

Cromul microcristalin obținut este de puritate 99,6%.

Temă

1. Să se scrie schema de flux tehnologic pentru metoda de obținere a cromului așa cum se poate deduce din modul de lucru.
2. Să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice corespunzătoare fiecărei etape din schemă.
3. Menționați care este rolul clorurii de potasiu în acest proces.
4. Explicați de ce cromul nu reacționează cu acidul azotic diluat.

2.2. RAFINAREA ELECTROLITICĂ A CUPRULUI

Principiul metodei

Obținerea cuprului de înaltă puritate se impune mai mult decât în cazul altor metale, deoarece prezența unor impurități metalice, chiar în cantități foarte mici, afectează conductivitatea electrică și proprietățile mecanice ale acestuia.

Una dintre metodele de purificare utilizată la scară industrială este rafinarea electrolitică. Prin această metodă, se pleacă de la cupru de puritate 98 – 99% și se ajunge la o puritate de 99,9%.

Impuritățile prezente în cuprul brut se împart în trei categorii:

- elemente situate după cupru în seria de activitate (Ag, Au, Se, metale platinice);
- metale situate înaintea hidrogenului în seria de activitate (Ni, Fe, Pb);
- elemente situate imediat înaintea cuprului în seria de activitate (As, Sb, Bi).

Primele două categorii de impurități se îndepărtează ținând cont de potențialul de electrod standard. La densitatea de curent care permite trecere în soluție a cuprului, prima categorie de impurități nu se oxidează, rămânând ca atare în nămolul anodic, iar a doua categorie de impurități sunt trecute în soluție sub formă de ioni și nu se reduc în condițiile de lucru.

Impuritățile din cea de-a treia categorie, cu potențial de reducere foarte apropiat de al cuprului, crează mari dificultăți prin

tendința de a se depune la catod împreună cu cuprul. Menținerea însă, a unui pH acid al soluției de electrolit determină transformarea acestora, prin hidroliză, în produși greu solubili.

Rafinarea electrolitică a cuprului se realizează prin procedeul de electroliză cu anod solubil. Anodul este confecționat din cupru impur iar catodul din cupru electrolitic. Electrolitul este o soluție de sulfat de cupru în mediu de acid sulfuric 2N.

Factorii care influențează procesul de rafinare sunt: prezența oxigenului dizolvat în electrolit, concentrația ionilor hidroniu, temperatura, concentrația electrolitului și densitatea de curent.

Materiale și reactivi

Materiale

celulă de electroliză

Reactivi

sulfat de cupru
acid sulfuric sol. 2N

Mod de lucru

Electrolitul se prepară prin dizolvarea a 2 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ în 200 ml H_2SO_4 2N (11 ml H_2SO_4 concentrat se pipetează în 189 ml apă distilată).

Se introduc electrozii în soluție, se racordează celula la sursa de curent și se deschide întrerupătorul. Se reglează densitatea de curent la $0,01 \text{ A/cm}^2$. Se electrolizează timp de 10 minute. La sfârșitul electrolizei se curăță cuprul depus pe catod și se introduce în soluție de sulfat de cupru (II). Celula se lasă cu electrozii scufundați în apă distilată.

Temă

1. Să se scrie procesele care au loc la electrozi.
2. Să se specifice ce se întâmplă cu concentrația electrolitului în timpul electrolizei.
3. Precizați care trebuie să fie diferența de potențial între electrozi pentru a se depune un anumit metal.
4. Menționați pentru care metale se poate aplica această metodă de purificare.

3. OBTINEREA UNOR ALIAJE

Aliajele sunt sisteme solide, omogene sau heterogene, ce conțin două sau mai multe metale.

Acestea se obțin prin topirea metalelor, de obicei la o temperatură superioară temperaturii de topire a unuia dintre ele sau a ambelor și răcirea amestecului. În anumite cazuri se pot obține direct aliaje plecând de la minereuri complexe (de exemplu la obținerea ferocromului sau ferotitanului se pleacă de la cromit respectiv ilmenit) sau prin adăugarea unor anumite cantități de feroaliaje (ferocrom, feronichel, feromangan) la fontă decarburată pentru obținerea de oțeluri speciale. Se obțin câteodată aliaje prin electroliza unui amestec de două săruri (aliaj Ni – Mg, alame) sau prin depunerea unui metal pe un electrod confecționat din alt metal (amalgame).

Sunt rare cazurile de metale care nu se amestecă în stare topită, cum sunt de exemplu perechile Al – Fe, Al – Sb și Fe – Pb.

Există unele cazuri, când într-un anumit domeniu de concentrații metalele nu sunt miscibile (ca în cazul perechilor Cu – Pb și Pb – Zn) dar acest domeniu poate fi micșorat prin ridicarea temperaturii.

Prin solidificarea unor astfel de amestecuri formate din două sau mai multe metale se obțin aliaje cu o structură mai mult sau mai puțin complexă. La solidificarea unui amestec omogen format din două metale pot să apară următoarele situații:

– amestecul rămâne omogen și în fază solidă, obținându-se o serie continuă de soluții solide;

– amestecul se separă în două sau mai multe faze, sistem neomogen, fazele putând fi: metale pure, soluții solide ale celor două metale, combinații intermetalice, faze intermediare sau un amestec al acestora.

Datorită acestui fapt natura aliajelor este uneori foarte complexă. Foarte rar se observă fiecare caz separat, de obicei, în unele domenii de concentrație se formează soluții solide iar în altele amestecuri eutectice sau combinații intermetalice și eutectice, astfel că diagramele de solidificare sunt destul de complicate. Din studiul diagramelor de solidificare se ajunge la concluzia că există cel puțin trei tipuri diferite de faze solide, care pot fi cuprinse în categoria aliajelor și anume: soluții solide, combinații intermetalice și faze intermediare.

Înainte de a ilustra cazurile menționate prin câteva exemple, putem aminti că factorii care controlează comportarea la solidificare a unui amestec omogen de două sau mai multe metale sunt: electronegativitatea elementelor, structura cristalină, dimensiunile atomice și concentrația electronilor de valență.

3.1. ALIAJUL LICHID DE SODIU ȘI POTASIU

Principiul metodei

Aliajul lichid de sodiu și potasiu se obține prin amestecarea la temperatură obișnuită, sub petrosin a unor cantități stabilite de sodiu și potasiu.

Materiale și reactivi

Materiale

mojar cu pistil
clește metalic
cuțit
hârtie de filtru

Reactivi

sodiu
potasiu
petrosin

Mod de lucru

Se cântăresc sub petrosin 0,76 g potasiu și 0,24 g sodiu, care au fost curățate în prealabil de pelicula de oxid. Operația de preparare a aliajului se efectuează într-un mojar de porțelan, sub petrosin, prin simpla aducere împreună și apăsare ușoară cu

pistilul a celor două metale. Apare treptat, sub forma unor bobite cu aspect metalic, aliajul lichid de sodiu și potasiu.

Aliajul are punctul de congelare $-12,6^{\circ}\text{C}$ și este utilizat în sinteza organică și în reactoarele nucleare pentru transportul rapid de căldură.

3.2. AMALGAME

Aliajele mercurului cu alte metale se numesc amalgame. Printre cele mai frecvente metale care formează amalgame pot fi menționate: Na, K, Ag, Au, Zn, Cd, Sn, Pb și Cu.

După conținutul în mercur al amalgamelor se disting amalgame lichide sau solide. Obținerea amalgamelor poate fi realizată prin simpla introducere a diferitelor metale (sub formă de bucăți sau pulbere) în mercur sau prin reacții de schimb între amalgamul unui metal activ și o sare a altui metal.

Amalgamele sunt aliaje de tipul soluțiilor solide sau de tipul combinațiilor intermetalice. Se cunosc următorii compuși intermetalici ai mercurului cu sodiu: NaHg_4 , NaHg_2 , Na_7Hg_8 , NaHg , Na_3Hg_2 și Na_3Hg .

3.2.1. Amalgamul solid de sodiu

Principiul metodei

Amalgamul solid de sodiu se obține prin amestecarea mercurului cu sodiu topit sub un strat de ulei de parafină.

Materiale și reactivi

Materiale

capsulă de porțelan
clește metalic
cuțit
hârtie de filtru
pipetă

Reactivi

sodiu
mercur
ulei de parafină

Mod de lucru

Se cântăresc 0,6 g sodiu curățat în prealabil de pelicula de oxid și se introduc într-o capsulă de porțelan care conține ulei de parafină, într-o cantitate care să asigure acoperirea completă a sodiului.

Capsula se încălzește pe flacără mică, pe sită până când sodiul se topește. Se stinge flacăra și se adaugă treptat 0,15 ml mercur, când are loc o reacție energetică urmată de formarea amalgamului de sodiu sub forma unei mase metalice solide.

După răcire se decantează uleiul de parafină iar amalgamul se spală cu eter de petrol sau benzen și se usucă pe hârtie de filtru.

Se păstrează în borcane bine închise.

Atenție! Când se lucrează cu metale alcaline este interzisă prezența oricăror urme de apă.

3.2.2. Amalgamul solid de bariu

Principiul metodei

Amalgamul de bariu se obține în reacția dintre amalgamul solid de sodiu și o soluție saturată de clorură de bariu, la temperatura camerei.

Materiale și reactivi

Materiale

eprubete
clește metalic
cuțit
hârtie de filtru

Reactivi

amalgam solid de sodiu
clorură de bariu soluție saturată
fenolftaleină soluție 1%

Mod de lucru

Amalgamul solid de sodiu obținut anterior se împarte în două porțiuni; o porțiune se introduce într-o eprubetă ce conține 2 ml soluție saturată de clorură de bariu și se agită bine. Se obține

amalgamul de bariu, cu aspect buretos, care se descompune ușor prin adăugare de apă distilată, recuperându-se astfel mercurul. Se verifică pH-ul mediului de reacție prin adăugare de fenolftaleină.

3.2.3. Amalgamul solid de amoniu

Principiul metodei

Amalgamul de amoniu se obține prin reacția dintre amalgamul solid de sodiu și o soluție saturată de clorură de amoniu, la temperatura camerei.

Materiale și reactivi

Materiale

eprubete
clește metalic
cușit
hârtie de filtru

Reactivi

amalgam solid de sodiu
clorură de amoniu soluție saturată
fenolftaleină soluție 1%

Mod de lucru

Amalgamul solid de sodiu obținut anterior se împarte în două porțiuni; o porțiune se introduce într-o eprubetă ce conține 2 ml soluție saturată de clorură de amoniu și se agită bine. Se obține amalgamul de amoniu, cu un aspect mai buretos decât cel de bariu, care se descompune ușor prin adăugare de apă distilată, recuperându-se astfel mercurul. Se verifică pH-ul mediului de reacție prin adăugare de fenolftaleină.

Temă

1. Să se scrie ecuațiile reacțiilor de preparare a aliajelor obținute.
2. Cunoscând valorile razelor atomice și ale electronegativităților precum și tipul de rețea cristalină (tab. 1) pentru Na, K, Ba, Hg și NH_4 să se precizeze din ce tip de aliaj fac parte cele obținute în laborator.

3. Să se scrie ecuațiile reacțiilor de hidroliză a amalgamelor și să se explice diferența dintre aspectul amalgamului de bariu și cel de amoniu.

Tab. 1. Caracteristici fizico-chimice ale componentelor aliajelor

	Electronegativitatea (χ)	Raza atomică (Å)	Tipul de rețea cristalină
Na	0,9	1,90	cubică centrată intern
K	0,8	2,35	cubică centrată intern
Ba	0,9	2,22	cubică centrată intern
Hg	1,9	1,57	romboedrică
NH ₄	0,9	2,49	–

4. EXTRAGEREA UNOR COMBINAȚII ALE METALELOR DIN MINEREURI

4.1. EXTRAGEREA ALUMINEI DIN BAUXITĂ

Principiul metodei

Bauxita este un minereu al aluminiului care conține pe lângă $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-AlO(OH)}$ și o serie de impurități: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 etc.

Extragerea oxidului de aluminiu din bauxită se bazează pe proprietatea acestuia de a reacționa atât cu bazele cât și cu acizii (caracter amfoter). Astfel, la tratarea bauxitei cu o soluție 30% de hidroxid de sodiu, se obține o soluție de hidroxoacvoaluminat de sodiu. În această soluție se barbotează un curent de CO_2 sau se adaugă picătură cu picătură o soluție de acid clorhidric diluat (în prezență de metil orange) sau se adaugă NH_4Cl solidă până la un pH de aproximativ 5, când aluminiul precipită sub formă de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Prin încălzire la 1200°C se obține $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ care se utilizează mai departe la obținerea aluminiului metalic prin procedeul electrolitic.

Materiale și reactivi

Materiale

1 pahar Berzelius
1 pahar Erlenmeyer
pâlnie filtrare
spatulă
baghetă

Reactivi

bauxită
hidroxid de sodiu sol. 30%
clorură de amoniu

Mod de lucru

Se cântăresc 2g minereu peste care se adaugă într-o capsulă de porțelan sau într-un pahar Berzelius 12 ml NaOH 30%. Se fierbe amestecul pe sită cu flacăra mică, timp de o oră, menținând volumul de soluție constant prin completarea apei care se pierde prin evaporare.

Masa de reacție se filtrează pe pânză obișnuită, impuritățile insolubile în soluție de NaOH fiind reținute pe hârtia de filtru.

Soluția limpede se răcește, se diluează la volum triplu cu apă și se adaugă o spatulă de clorură de amoniu solidă sub agitare continuă. Precipitatul gelatinos de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ rezultat se filtrează pe hârtie de filtru cantitativă.

Temă

1. Se va schița procesul tehnologic care stă la baza metodei scriindu-se operațiile și formulele.
2. Se vor scrie ecuațiile reacțiilor chimice pentru fiecare etapă.
3. Se va explica de ce la precipitarea $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nu trebuie să se ajungă la un pH mai mic decât trei.
4. Se vor preciza condițiile în care are loc electroliza Al_2O_3 și produșii obținuți la electrozi.
5. Se va justifica folosirea Al_2O_3 și nu a AlCl_3 ca materie primă la obținerea aluminiului.
6. Se vor propune două metode de solubilizare a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.2. OBȚINEREA SULFATULUI DE ALUMINIU DIN CAOLIN

Principiul metodei

Această lucrare are ca scop valorificarea produselor indigene care conțin aluminiu.

Ca materie primă pentru prepararea $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ se utilizează caolin și acid sulfuric. Procedul se bazează pe solubilizarea oxidului de aluminiu conținut în caolin și transformarea acestuia în sulfat de aluminiu.

Caolinul utilizat are o compoziție aproximativă dată de formula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Pentru a asigura o extracție cât mai bună a aluminiului, caolinul a fost în prealabil calcinat într-un cuptor electric la temperatura de $700 - 800^\circ\text{C}$. În urma calcinării crește conținutul în aluminiu ca urmare a eliminării apei iar reziduul rămas la extracție devine mai ușor filtrabil. Pe de altă parte, oxizii de fier conținuți în caolin ca impuritate trec prin calcinare în Fe_3O_4 greu solubil în acizi.

Materiale și reactivi

Materiale

1 pahar Berzelius
1 pahar Erlenmeyer
pâlnie filtrare
baghetă

Reactivi

caolin
acid sulfuric conc.

Mod de lucru

Se cântărește 1 g caolin calcinat și se introduce într-o capsulă de porțelan sau pahar Berzelius peste care se adaugă 2 ml apă fierbinte. Se adaugă apoi, sub continuă agitare, 1 ml H_2SO_4 conc. ($d = 1,84 \text{ g/cm}^3$) picătură cu picătură.

Reacția se continuă la cald pe baie de apă sau pe o sită cu flacăra mică timp de o oră. Se adaugă treptat câte puțină apă fierbinte pentru a menține volumul inițial al amestecului de reacție constant.

Se filtrează apoi terciul obținut pe o pâlnie obișnuită și se spală cu apă fierbinte pe filtru. După filtrare, soluția limpede rezultată se strânge într-o sticlă pentru prelucrare ulterioară prin evaporare la volum mic și cristalizare.

Temă

1. Să se schițeze procesul tehnologic de laborator care stă la baza metodei scriindu-se operațiile și formulele.
2. Să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice pentru fiecare etapă.
3. Să se explice de ce acest minereu nu se folosește la obținerea aluminei.

5. VALORIFICAREA UNOR COMPONENTE UTILE DIN DEȘEURI

5.1. VALORIFICAREA CUPRULUI DIN DEȘEURI

5.1.1. Recuperarea cuprului din cenuși piritice

Principiul metodei

Cenușile piritice sunt deșeuri rezultate în industria acidului sulfuric care conțin oxizi metalici (CuO , Cu_2O , Fe_2O_3 , SiO_2) precum și sulfuri de cupru și fier dacă procesul de prăjire a fost incomplet.

În scopul valorificării la maximum a minereurilor indigene este necesară recuperarea cuprului din aceste cenuși. Pentru aceasta este indicat să se folosească un procedeu acid, pe cale umedă, prin care se urmărește într-o primă etapă solubilizarea cuprului sub formă de sulfat cu ajutorul acidului sulfuric 20%. A doua etapă presupune reducerea chimică pe cale umedă a CuSO_4 la cupru metalic cu ajutorul pulberii de fier (procedeu numit cimentare).

Materiale și reactivi

Materiale

1 pahar Berzelius
cilindru gradat 25 ml
1 pahar Erlenmeyer
pâlnie filtrare
baghetă

Reactivi

cenuși piritice
acid sulfuric sol. 20%
șpan fier

Mod de lucru

Se cântăresc 5 g de cenușă piritică peste care se adaugă într-o capsulă de porțelan (sau pahar Berzelius de 150 ml) 15 ml H_2SO_4 20%. Amestecul de reacție se fierbe pe o sită cu flacăără mică timp de 15–20 minute, menținând constant volumul inițial al amestecului prin adăugare treptată de apă fierbinte. Soluția limpede se decantează pe o hârtie de filtru culegându-se filtratul într-un pahar Erlenmeyer. Reziduul rămas în capsulă se tratează cu 15 ml H_2SO_4 20% pentru o nouă extracție ca în condițiile de mai sus, după care se filtrează din nou pe aceeași hârtie de filtru. Filtratul conține sulfat de cupru (II) și sulfat de fier(II) în mediu de acid sulfuric.

Pentru reducerea cuprului(II) la cupru metalic se adaugă la filtrat un vârf de spatulă de pulbere de fier (sau câteva bucățele de șpan de fier) și se lasă să reacționeze la temperatura camerei sau prin ușoară încălzire până soluția devine verde deschis și se separă cuprul sub formă de pulbere brun-roșcată.

Se spală pulberea obținută prin decantare, cu apă distilată și se adună pentru a putea fi filtrată ulterior.

Temă

1. Se va menționa procesul tehnologic ce conduce la obținerea deșeurilor piritice și se vor scrie ecuațiile reacțiilor chimice.
2. Să se schițeze procesul tehnologic de laborator care stă la baza metodei de recuperare a cuprului din cenuși piritice.
3. Să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice corespunzătoare pentru fiecare etapă.
4. Precizați pentru ce metale se poate aplica această metodă de obținere.

5.1.2. Purificarea sulfatului de cupru

Principiul metodei

În cazul în care se urmărește recuperarea cuprului din cenușa piritică sub formă de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, impuritatea nedorită conținută în acesta este sulfatul de fier(II). Cei doi sulfazi

cristalizează izomorf astfel încât separarea lor prin simplă recristalizare este imposibilă. Această separare se poate realiza pe cale chimică, prin oxidarea Fe(II) la Fe(III) cu ajutorul acidului azotic sau al dioxidului de plumb(IV).

Materiale și reactivi

Materiale

2 pahare Berzelius
cilindru gradat 50 ml
1 pahar Erlenmeyer
pâlnie filtrare
pipetă 5ml
baghetă

Reactivi

sulfat de cupru impurificat
dioxid de plumb
carbonat de bariu suspensie
acid azotic conc.
amoniac sol. 25%

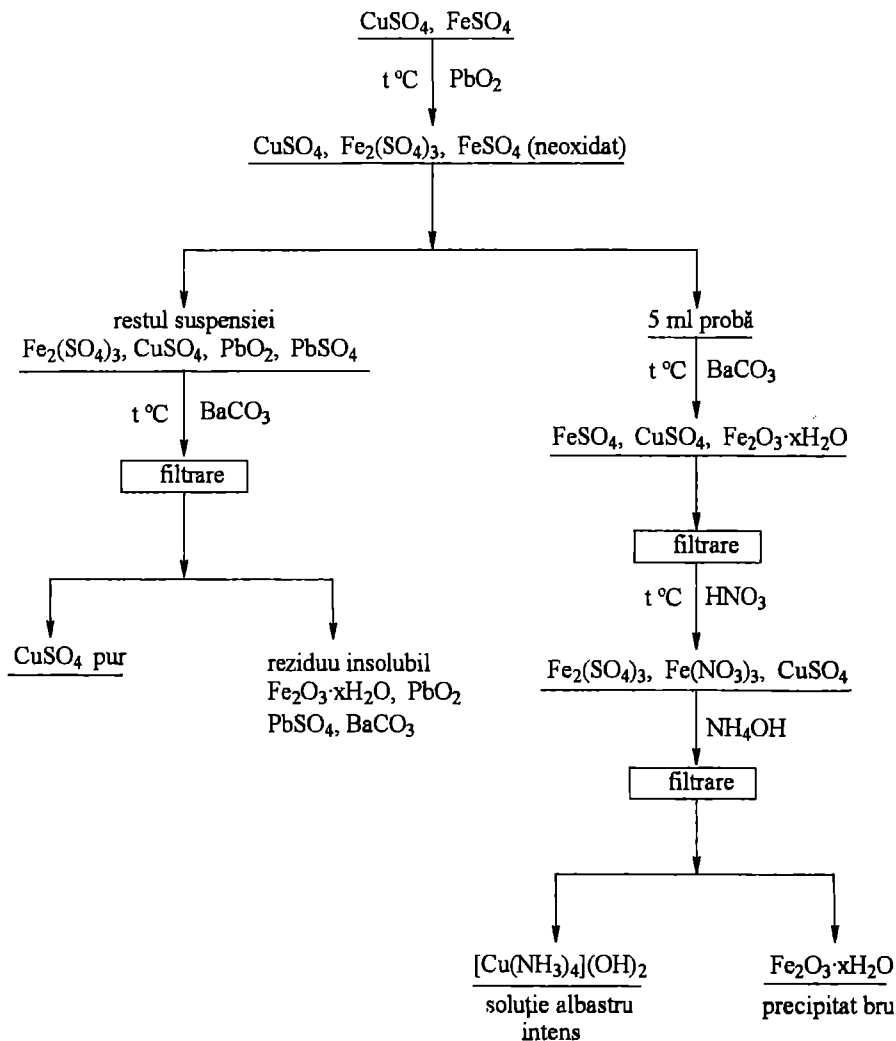
Mod de lucru

Într-un pahar Berzelius de 250 ml se dizolvă 2 g sulfat de cupru(II), impurificat cu sulfat de fier(II), în 50 ml apă și se adaugă în soluție 0,5 g dioxid de plumb(IV). Suspensia se fierbe timp de o oră, agitând cât mai des. Pentru a menține constant volumul soluției, se adaugă din când în când apă.

După o oră se ia o probă de aproximativ 5 ml pentru a verifica dacă întreaga cantitate de fier(II) s-a oxidat la Fe(III). Pentru aceasta se tratează proba cu o suspensie de carbonat de bariu pentru a precipita Fe(III) sub formă de oxid hidratat. Se filtrează suspensia obținută și în filtrat se adaugă câteva picături de acid azotic concentrat necesar oxidării restului de Fe(II), rămas eventual neoxidat cu PbO_2 și se încălzește ușor. Se adaugă apoi hidroxid de amoniu până când se solubilizează $Cu(OH)_2$ sub formă de tetramină de cupru(II), de culoare albastru intens. În același timp, Fe(III) obținut în urma oxidării Fe(II) cu acidul azotic, precipită sub formă de oxid de fier(III) hidratat. Soluția astfel prelucrată se filtrează pe pâlnie obișnuită. Dacă pe hârtia de filtru se observă un precipitat brun, înseamnă că oxidarea inițială a Fe(II) cu PbO_2 nu a fost totală și în acest caz se adaugă probei inițiale o nouă cantitate de PbO_2 și se continuă fierberea. După 15

minute se verifică din nou dacă întreaga cantitate de Fe(II) s-a oxidat la Fe(III). Dacă proba analizată indică absența Fe(II) (adică toată cantitatea de FeSO_4 a fost oxidată cu PbO_2), se adaugă peste întreaga cantitate de probă suspensie de carbonat de bariu, se încălzește la fierbere și se filtrează. Filtratul astfel obținut conține numai sulfat de cupru (II).

În continuare se prezintă schema procesului de purificare.



Observație

La precipitarea Fe(III) cu carbonat de bariu, cantitatea de oxid de fier (III) hidratat care se formează este foarte mică și este greu de observat în masa de suspensie albă care se obține. Pentru a evidenția prezența fierului trivalent în această suspensie, se ia o mică probă din aceasta într-o eprubetă, se adaugă 1 – 2 ml acid clorhidric concentrat și câteva picături de soluție de sulfocianură de potasiu.

Tema

1. Să se scrie ecuațiile tuturor reacțiilor corespunzătoare transformărilor din schemă.
2. Justificați alegerea dioxidului de plumb ca oxidant.
3. Ce se poate întâmpla în cazul în care pH-ul mediului de reacție, determinat de alegerea de BaCO_3 , este prea bazic? Dar în cazul în care suspensia de BaCO_3 este prea diluată?

5.2. VALORIFICAREA UNOR DEȘEURI CARE CONȚIN ARGINT

5.2.1. Recuperarea argintului din resturi

Principiul metodei

Una dintre preocupările importante care trebuie să stea în atenția chimiștilor este valorificarea deșeurilor din laborator sau industrie care conțin metale prețioase, în scopul recuperării acestora sub formă metalică sau sub forma unor combinații utile.

Pe această linie se înscrie lucrarea de față care are ca scop recuperarea argintului din soluții reziduale rezultate pe parcursul efectuării lucrărilor practice de laborator sau a lucrărilor de cercetare. În general, deșeurile care conțin argint pot fi constituite din halogenuri de argint rezultate de la determinări gravimetrice, sub formă de argint metalic sau combinații complexe de forma $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ rezultate din tehnica fotografică.

Metoda de recuperare a argintului comportă următoarele etape:

- precipitarea argintului sub forma unor compuși greu solubili (AgCl , Ag_2O) și separarea de impuritățile solubile;
- reducerea compușilor de argint la argint metalic;
- purificarea argintului brut obținut;
- trecerea argintului metalic în azotat de argint.

În lucrarea de față ne vom opri la primele două etape.

Materiale și reactivi

Materiale

2 pahare Berzelius 100 ml
cilindru gradat 10 ml
capsulă porțelan
baghetă
pipetă

Reactivi

resturi de argint
acid clorhidric conc.
azotat de argint sol. 1%
zinc șpan

Mod de lucru

Se tratează, într-o capsulă de porțelan, resturile de argint (10 ml) cu acid clorhidric 1:1 (1ml) până la precipitarea totală. Se îndepărtează soluția de deasupra precipitatului prin decantare și clorura de argint depusă se spală prin decantare cu apă distilată până la reacție negativă pentru ionii clorură. Se adaugă apoi acid clorhidric 1:1 (10 ml) și câteva granule de zinc până când are loc reducerea totală la argint metalic de culoare gri cenușiu (argint brut). Argintul metalic astfel obținut se spală prin decantare cu apă distilată până la reacție negativă pentru ionii clorură.

5.2.2. Argintarea suprafețelor de sticlă

Principiul metodei

Depunerea argintului metalic pe suprafețele de sticlă se bazează pe reducerea lentă a unei combinații complexe solubile a acestuia cu un reducător slab. Pentru ca stratul depus să fie uniform și cu luciu metalic, sticla pe care se depune trebuie să fie bine curățată de impurități și degresată.

Materiale și reactivi

Materiale

eprubete

Reactivi

azotat de argint
amoniac sol. 25%
glucoză
acid azotic conc.

Mod de lucru

Într-o eprubetă bine spălată și degresată, clătită cu apă distilată, se amestecă cantități egale (aprox. 0,5 ml) din *soluțiile de argintare 1 și 2* obținute astfel:

Soluția 1. Se dizolvă 5 g AgNO_3 în 200 ml apă distilată. La această soluție se adaugă amoniac până la dizolvarea precipitatului format inițial. Soluția obținută se filtrează și se diluează la 500 ml.

Soluția 2. Se dizolvă 1 g AgNO_3 în puțină apă și această soluție se toarnă în 500 ml apă fierbinte. La această soluție se adaugă sare Seignette sau glucoză ($0,83 \div 0,85$ g) dizolvată în puțină apă. Se continuă fierberea timp de 20 – 30 minute și se filtrează.

Se ține eprubeta câteva minute într-o baie de apă caldă până se formează pe pereți un strat de argint metalic strălucitor.

Pentru recuperarea argintului depus pe pereții eprubetei, se procedează astfel: se aruncă soluția rămasă în eprubetă, se spală bine eprubeta cu apă distilată și se adaugă 1 – 2 picături de acid azotic concentrat. Se rotește eprubeta încet până ce întreaga cantitate de argint s-a dizolvat și se transvazează soluția obținută în borcanul cu resturi de argint prin spălare cu o cantitate mică de apă distilată.

Temă

1. Precizați care este combinația complexă care se formează în urma reacției dintre azotatul de argint și exces de amoniac.
2. Să se scrie ecuația reacției chimice în urma căreia se generează argintul metalic.
3. Să se scrie ecuația reacției ce stă la baza formării oglinzii de argint.

5.3. Recuperarea fierului din deșeuri

Pricipiul metodei

Din numeroase procese industriale rezultă o serie de deșeuri de fier. O parte dintre acestea se valorifică în metalurgia fierului iar din altele se poate recupera fierul sub forma unor combinații. Cele mai frecvente metode sunt cele care constau în tratarea fierului cu acizii minerali diluați și care se bazează pe poziția fierului în seria de activitate chimică.

Lucrarea de față își propune obținerea sulfatului de fier (II) hidratat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) în urma atacului acidului sulfuric diluat asupra șpanului de fier.

Materialle și reactivi

Materialle

pahar Berzelius 250ml
pahar Erlenmeyer 250ml
cilindru gradat 50ml
pâlnie filtrare
cristalizor
baghetă
pâlnie Büchner
vas filtrare la vid

Reactivi

fier șpan
acid sulfuric sol. 25%

Mod de lucru

Se cântăresc 3 g șpan de fier și se tratează cu 35 ml H_2SO_4 25% (59 ml H_2SO_4 92% cu $d=1,824 \text{ g/cm}^3$ și 287 ml apă distilată).

Reacția are loc cu degajare de hidrogen și în prima etapă se desfășoară la temperatura camerei sub continuă agitare.

Când degajarea de hidrogen devine mai lentă, se încălzește paharul pe o sită cu flacăra mică. Practic cu această cantitate de acid sulfuric ar trebui să se consume întreaga cantitate de șpan.

După ce întreaga cantitate de șpan a reacționat, se filtrează soluția fierbinte prin filtru cutat. Soluția rezultată la filtrare se răcește la gheață iar cristalele formate se filtrează printr-o pâlnie Büchner.

Cristalele de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se spală pe pâlnie cu puțină apă distilată răcită la gheață care conține 5 ml H_2SO_4 la 100 ml apă și se usucă la aer pe hârtia de filtru.

Observație. Operațiile de atacare a șpanului precum și prima filtrare se efectuează la nișe.

Temă

1. Se va scrie ecuația reacției de obținere a sulfatului de fier și se va preciza modul în care concentrația acidului sulfuric influențează produsul de reacție.
2. Menționați rolul moleculelor de apă din cristalohidratul obținut.
3. Se va preciza ce se întâmplă cu sărurile de fier (II) în soluție apoasă, în timp. Cum se reflectă această transformare în culoarea soluțiilor? Ce aplicație analitică se bazează pe această modificare?
4. Ce rol are acidul sulfuric în apa de spălare?

Pasivarea fierului

Principiul metodei

Așa cum se știe, metalele situate în fața hidrogenului în seria de activitate chimică ar trebui să reducă ionul hidroniu din acizi la hidrogen molecular. S-a observat că nu toate metalele cuprinse în această limită manifestă această comportare. Astfel, în cazul în care prin reacția metalului cu acizii se formează combinații greu solubile în mediul de reacție, care se depun sub forma unor pelicule compacte și aderente la suprafața metalului, reacția cu acidul încetează. Aceasta înseamnă că metalul este pasivat față de acțiunea acidului respectiv. Asemenea exemple sunt ilustrate de reacția dintre plumb și acid sulfuric diluat, reacția dintre fier, crom și aluminiu cu acizii sulfuric și azotic concentrați.

De menționat că atunci când utilizările practice ale unor metale o impun, pasivarea poate fi realizată și cu alți agenți oxidanți. De asemeni, protejarea față de coroziune a unor metale poate fi efecuată prin depunerea pe acestea a unor pelicule de metale rezistente la atacul agenților corozivi.

În această lucrare se va verifica pasivarea fierului față de acidul azotic concentrat.

Materiale și reactivi

Materiale

3 pahare Berzelius
cristalizor
hârtie abrazivă

Reactivi

acid sulfuric sol. 20%
acid azotic conc.
sulfat de cupru sol. saturată
cui sau plăcuță de fier

Mod de lucru

Se iau trei pahare Berzelius de 50 ml în care se pune HNO_3 conc., H_2SO_4 diluat și respectiv soluție saturată de CuSO_4 . Paharele se așează într-un cristalizor și se răcesc.

În paharul cu H_2SO_4 diluat se introduce un cui sau o plăcuță de fier necorodat.

Ce se observă? Explicați!

Se curăță cuiul cu hârtie abrazivă și se spală bine cu apă, după care se introduce în paharul cu HNO_3 .

Ce se observă acum?

Se spală din nou cuiul fără să se mai curețe cu hârtie abrazivă și se introduce în paharul cu H_2SO_4 diluat.

Ce costatați?

Se spală din nou și se introduce în paharul cu soluție de CuSO_4 .

Se observă vreo reacție? Explicați!

Se curăță cuiul cu o hârtie abrazivă și se introduce din nou în soluție de CuSO_4 .

Cum se comportă acum? De ce?

Temă

1. Scrieți ecuațiile reacțiilor pe etape și interpretați fenomenele.

5.4. Recuperarea cobaltului din resturi

Cobaltul formează compuși în stările de oxidare -I, 0, I, II, III și IV, însă atât în stările de oxidare inferioare cât și în starea de oxidare IV numărul acestora este foarte mic și în special pentru aceste stări de oxidare se cunosc unele combinații complexe. Dacă în sărurile simple cobaltul se află în special în starea de oxidare II, combinațiile complexe cele mai numeroase și mai stabile le formează cobaltul în stare de oxidare III.

Principiul metodei

În procesul de obținere al combinațiilor complexe ale cobalt (III) rezultă o cantitate mare de soluții reziduale care pot fi prelucrate în vederea recuperării cobaltului sub forma unor săruri de cobalt(II). Aceste soluții conțin un amestec de săruri de cobalt (II) și combinații complexe de cobalt (III) care prin tratare cu hidroxizi alcalini la cald conduc la formarea oxidului mixt cu structură spinelică Co_3O_4 și $\text{CoO}(\text{OH})$, compuși greu solubili ce se separă ușor de restul impurităților prin filtrare.

Oxidul mixt se poate utiliza ca atare sau în urma reacției cu acizi minerali se poate transforma în săruri de cobalt (II).

Materiale și reactivi

Materiale

1 pahar Berzelius 150 ml
1 pahar Erlenmeyer 250 ml
cilindru gradat 50 ml
pâlnie filtrare
baghetă
creuzet porțelan

Reactivi

resturi de cobalt
hidroxid de sodiu sol. 30%
fenolftaleină sol. 1%
acid clorhidric conc.
acid sulfuric sol. 70%

Mod de lucru

Se măsoară 50 ml suspensie de resturi de cobalt și se tratează într-un pahar Berzelius cu 30 ml NaOH 30%. Se fierbe pe sită amestecul de reacție timp de 30 minute. Suspensia obținută se filtrează fierbinte pe hârtie de filtru cantitativă și se spală precipitatul cu apă distilată până la reacție negativă pentru ionii hidroxil. Soluția rezultată la filtrare trebuie să fie incoloră sau slab gălbuie. Precipitatul cu hârtia de filtru (cantitativă) se calcinează într-un creuzet timp de o oră. Masa de oxizi de cobalt obținută în urma calcinării se tratează la nișă cu acid clorhidric sau acid sulfuric pentru obținerea sărurilor de Co(II) corespunzătoare.

Temă

1. Să se schițeze procesul care stă la baza metodei de recuperare a cobaltului din resturi.
2. Să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice corespunzătoare pentru fiecare etapă.

6. COMBINAȚII ALE BORULUI

6.1. EXTRAGEREA ACIDULUI BORIC DIN MINEREURI INDIGENE

Borul este un element puțin răspândit în scoarța terestră și numai sub formă de combinații cu oxigenul numite borați. Sub formă de acid boric H_3BO_3 , se găsește în apa izvoarelor termale și în regiunile vulcanice.

Dintre numeroșii borați care se găsesc în natură ca minerale, fac parte: boraxul $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, kernitul $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$, borocalcitul $CaB_4O_7 \cdot 4H_2O$, colemanitul $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$ și ulexitul $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$.

Minereurile de bor indigene sunt în general borați și sunt bogate în calciu și magneziu.

Principiul metodei

Pentru extragerea acidului boric din minereurile de tip borat este necesară o dezagregare acidă, unul din primii agenți folosiți fiind acidul sulfuric. Procedul constă în tratarea la cald a minereului cu acid sulfuric diluat, condiție în care borații trec în acid boric iar impuritățile (săruri de calciu și magneziu) formează sulfatați. Separarea acidului boric de sulfatații de calciu și magneziu se face pe baza diferenței solubilității lor în apă. Cunoscând solubilitățile celor trei substanțe la $80^\circ C$ ($s_{CaSO_4} = 0,1966$ g/100 g H_2O , $s_{H_3BO_3} = 23,62$ g/100 g H_2O , $s_{MgSO_4} = 62,90$ g/100 g H_2O) se observă că la această temperatură rămân în

soluție acidul boric și sulfatul de magneziu iar sulfatul de calciu se separă ca reziduu insolubil. Trecând soluția rămasă peste o coloană care conține rășină schimbătoare de ioni, de tip cationit, se rețin ionii de magneziu și urmele de ioni de calciu.

Materiale și reactivi

Materiale

2 pahare Berzelius
cilindru gradat 25 ml
balon cotate 100 ml
2 pahare Erlenmeyer
2 biurete
coloană schimbător ioni
pâlnie filtrare
pipetă 1 ml
baghetă
baie de apă

Reactivi

minereu bor
acid sulfuric sol. 20%
cationit
fenolftaleină sol. 1%
glicerină neutralizată
acid clorhidric sol. 3%
azotat de argint sol. 1%
hidroxid de sodiu sol. 1N
hidroxid de sodiu sol. 0,1N

Mod de lucru

Se cântăresc 5 g minereu de bor și se tratează într-un pahar Berzelius cu 25 ml acid sulfuric 20% când are loc o reacție însoțită de efervescență. Amestecul de reacție se încălzește timp de o oră pe baie de apă la 80 – 90°C sub agitare continuă. Suspensia obținută se filtrează fierbinte pe un filtru cantitativ, prinzând soluția într-un balon cotate de 100 ml. În momentul în care soluția din balon s-a răcit, se aduce la semn cu apă distilată și se omogenizează. Se ia o cotă parte din această soluție și se determină conținutul de acid boric.

Determinarea conținutului de acid boric al soluției rezultate la extracție

Cu ajutorul unei pipete, se ia o probă de 1 ml din balonul cotate de 100 ml. Se diluează într-un pahar Berzelius la circa 10 ml și se trece de 2 – 3 ori cu viteză mică print-o coloană de cationit

(activat în prealabil cu acid clorhidric 3% și spălat cu apă distilată până la reacție negativă pentru anionii clorură) pentru reținerea ionilor de magneziu și a urmelor de ioni de calciu. În soluție trece acidul boric și acidul sulfuric (rămas în exces în urma procesului de dezagregare acidă a minereului de bor și obținut în urma schimbului ionic). Soluția obținută după ultima trecere se culege într-un pahar Erlenmeyer. Pentru a antrena întreaga cantitate de acid boric din coloană în acest pahar, se mai trec prin coloană și 10 ml apă distilată. Soluția obținută se titrează cu NaOH în două etape:

1. în prima etapă se titrează acidul sulfuric din soluție cu NaOH 1 N în prezență de fenolftaleină până la slab roz persistent (se determină aciditatea liberă);

2. peste soluția rezultată după prima titrare se adaugă 10 ml glicerină neutralizată (pentru formarea acidului digliceroboric monobazic – acid de tărie medie spre deosebire de acidul boric care în soluție apoasă este un acid monobazic slab) și se titrează în continuare cu NaOH 0,1 N până la roz persistent la adăugarea unei noi cantități de glicerină.

Conținutul în acid boric al soluției obținute la extracție se calculează după relația:

$$a (\text{g H}_3\text{BO}_3) = \frac{V \cdot F \cdot E \cdot 10^2}{10^4}$$

unde V = volumul soluției NaOH 0,1 N

F = factorul soluției NaOH 0,1 N

E = 61,83 (echivalentul acidului boric)

iar conținutul în acid boric al minereului după relația:

$$\% \text{H}_3\text{BO}_3 = \frac{100 a}{5}$$

Temă

1. Să se întocmească schema procesului de extragere a acidului boric din minereuri.
2. Să se scrie ecuațiile reacțiilor care au loc atât în procesul de extracție cât și în procesul de determinare a conținutului de acid boric.

3. Să se precizeze rolul glicerinei la titrarea acidului boric.
4. Care este produsul reacției dintre acidul boric și soluțiile concentrate de hidroxid de sodiu?

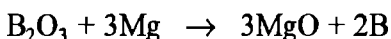
6.2. OBȚINEREA BORULUI DIN ANHIDRIDA BORICĂ

Obținerea borului elementar în stare pură prezintă dificultăți neobișnuite din cauza tendinței mari a acestui element de a se combina la temperaturi înalte cu materialul recipientelor în care se prepară sau cu componentele aerului (N_2 și O_2).

Metodele generale pentru obținerea borului sunt:

- reducerea metalotermică a combinațiilor oxigenate la temperaturi înalte;
- descompunerea termică a boranilor;
- reducerea halogenurilor simple și complexe la temperaturi înalte;
- electroliza $K[BF_4]$.

În cazul reducerii combinațiilor oxigenate, datorită stabilității mari a acestora, se folosesc drept reducători magneziu sau aluminiu:



Nu se folosesc metale alcaline deoarece produsul de reacție este impurificat cu borurile respective. Obținerea acestui element din combinațiile oxigenate prin reducere cu diferite metale este o metodă comodă, totuși borul nu se obține în stare absolut pură din cauza reactivității sale mari la temperaturi înalte, dând în condițiile de reacție combinații stabile cu majoritatea reducătorilor. În acest caz borul poate fi impurificat cu oxizi inferiori.

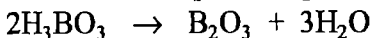
Descompunerea termică a boranilor se realizează prin trecerea acestor compuși volatili printr-un tub încălzit, borul depunându-se pe pereții tubului. Această metodă, spre deosebire de prima, permite obținerea borului în stare pură.

Reducerea halogenurilor se bazează pe stabilitatea relativ mică a lor în comparație cu cea a oxidului de bor și se poate realiza cu hidrogen.

Principiul metodei

Pentru obținerea borului în laborator se folosește metoda reducerii combinațiilor oxigenate cu magneziu.

Substanța inițială – anhidrida borică – este obținută prin calcinarea acidului boric în capsulă de platină:



Apoi masa sticloasă formată este mojarată cu grijă pentru a nu se pierde substanță. Anhidrida borică se păstrează într-o fiolă cu capac rodat, fiind foarte higroscopică.

Materiale și reactivi

Materiale

capsulă de platină
mojar cu pistil
ochelari de protecție
creuzet termorezistent cu capac
pahar Berzelius

Reactivi

anhidridă borică
acid boric
magneziu pulbere
acid clorhidric conc.

Mod de lucru

Amestecul pentru obținerea borului se prepară din o parte în greutate pulbere de magneziu uscată (0,5 g) și 10 părți în greutate B_2O_3 (5 g). Amestecul de reacție se introduce într-un creuzet de șamotă, de corindon sau de oțel, se închide cu capacul și se calcinează la temperatura de 800 – 900°C. Reacția este însoțită de degajarea unei cantități mari de căldură și durează câteva secunde. Nu sunt recomandate creuzetele de porțelan deoarece de obicei se distrug, fiind atacate de anhidrida borică.

Operația trebuie să se desfășoare sub nișe și ochii trebuie să fie protejați cu ochelari de protecție.

Dacă anhidrida borică folosită este umedă, reacția nu se produce, masa de reacție se umflă puternic la încălzire, ridică capacul creuzetului și se revarsă.

Straturile superioare din borul obținut conțin azotură de bor, formă grafitică. Pentru a obține bor curat acest strat superior trebuie îndepărtat după răcirea creuzetului.

Pentru a purifica produsul obținut de MgO rezultat și de Mg nereacționat, masa de reacție se introduce în apă și se adaugă în porțiuni mici acid clorhidric concentrat. Pentru ca impuritățile să se dizolve în întregime, amestecul se fierbe. Tratarea cu HCl se repetă de 5 – 6 ori, decantând de fiecare dată soluția. După o asemenea purificare, borul conține circa 15% impurități.

Bor neimpurificat cu azotură se poate obține prin efectuarea reacției într-un creuzet închis sau în curent de argon. În primul caz, creuzetul se introduce într-un alt creuzet mai mare și spațiul dintre cele două creuzete se umple cu un amestec de TiO_2 și C care absoarbe bine azotul la temperaturi înalte și se evită astfel formarea de BN. Totuși și produsul obținut în acest caz conține o mică cantitate de azotură de bor.

Cristalele de bor sunt opace, au culoare cenușie – neagră și luciu metalic.

Temă

1. Se va întocmi schema de obținere a borului, așa cum se deduce din modul de lucru, indicându-se producții din fiecare etapă.
2. Se vor scrie ecuațiile reacțiilor chimice corespunzătoare fiecărei etape.
3. Indicați o altă metodă prin care se poate obține borul în stare pură.

6.4. OBȚINEREA TETRAFLUOROBORATULUI DE POTASIU

În afară de BF_3 care este o combinație covalentă, gazoasă, borul formează un număr mare de compuși ce conțin legătura B – F, majoritatea fiind în ultimă instanță ionici. Se folosește denumirea de fluoroboraji pentru compușii care conțin un anion în care apare legătura B – F și care derivă de la un acid fluoroboric, deși mulți dintre acești acizi nu au fost izolați.

Tetrafluoroborajii sunt săruri ale acidului tetrafluoroboric și se pot prepara prin următoarele metode:

- neutralizarea soluțiilor apoase sau neapoase ale acidului tetrafluoroboric (HBF_4);
- trecerea unui curent de trifluorură de bor prin soluții de azotați, carbonați, borați sau oxizi metalici;
- reacția la temperaturi ridicate a fluorurilor metalice cu trifluorură de bor sau în mediu de eter, cu eteratul trifluorurii de bor ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$);
- reacția dintre fluorurile metalice și acidul boric.

Principiul metodei

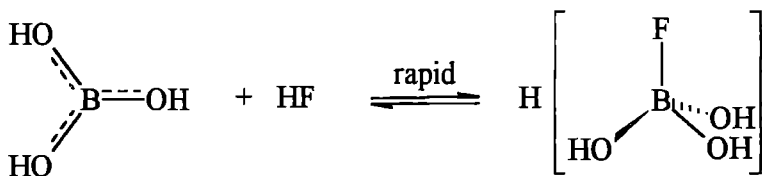
În laborator se va obține tetrafluoroborat de potasiu prin neutralizarea acidului tetrafluoroboric obținut în urma reacției dintre acidul boric și acidul fluorhidric.

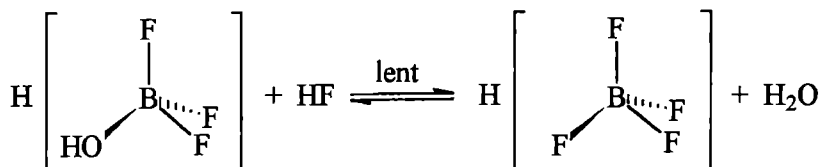
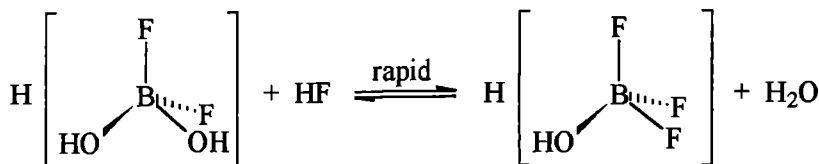
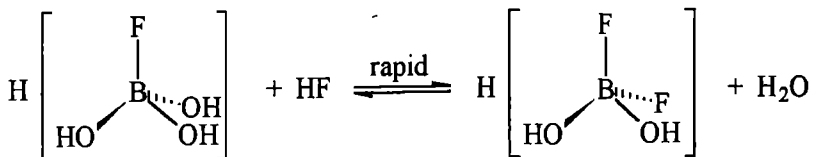
Lucrarea conține următoarele etape:

- sinteza acidului tetrafluoroboric
- neutralizarea acidului tetrafluoroboric
- analiza tetrafluoroboratului obținut în vederea determinării purității.

6.4.1. Sinteza acidului tetrafluoroboric

Acidul tetrafluoroboric se obține din acid boric și acid fluorhidric 38%. Reacția este puternic exotermă și ca urmare pot apare pierderi de acid fluorhidric prin volatilizare. Pentru a evita obținerea produsului final impurificat cu acid boric, se utilizează de obicei un mic exces de acid fluorhidric față de cantitatea stoichiometrică, având în vedere că în mediul de reacție se produc echilibre între ionii hidroxofluorborici și ionul tetrafluoroboric (el însuși cu tendință apreciabilă de hidroliză) cum sunt cele indicate mai jos:





Excesul de HF favorizează deplasarea echilibrului spre formarea ionului BF_4^- . De asemenea este necesar ca soluția să fie lăsată un anumit timp la temperatura camerei pentru stabilizarea acestui anion, ultima treaptă fiind cea determinantă de viteză.

Materiale și reactivi

Materiale

mojar cu pistil
cilindru gradat teflon 25 ml
capsulă plastic
cristalizer
baghetă plastic
spatulă

Reactivi

acid boric
acid fluorhidric sol. 38%

Mod de lucru

Se cântăresc 5 g acid boric, mojarat în prealabil foarte fin. Într-un pahar de masă plastică sau teflon se introduc 15 ml acid fluorhidric 38% măsurați cu un cilindru gradat parafinat în interior

(sau de teflon) și se răcește cu un amestec răcitor. Peste acidul fluorhidric răcit se adaugă în porțiuni mici acidul boric. Se așteaptă până la dizolvarea totală a fiecărei porțiuni și apoi se adaugă alta. Soluția astfel obținută se lasă la temperatura camerei timp de 2 ore pentru stabilizare.

6.4.2. Neutralizarea acidului tetrafluoroboric

Neutralizarea soluției după stabilizare se face fie cu o soluție de hidroxid de potasiu 5N, fie cu carbonat de potasiu solid. Înainte de neutralizare, soluția de acid tetrafluoroboric se răcește din nou.

S-a constatat că valorile optime ale pH-ului de neutralizare sunt cuprinse între 8,5 ÷ 9. Dacă neutralizarea merge numai până la pH = 7 ÷ 8 se obține un produs uscat cu aciditate apreciabilă, deși soluția rezultată la filtrare prezintă reacție bazică.

Materiale și reactivi

Materiale

hârtie pH
baghetă
pâlnie Büchner
vas de filtrare la vid

Reactivi

carbonat de potasiu
alcool etilic
eter etilic

Mod de lucru

La soluția stabilizată de acid tetrafluoroboric se adaugă în porțiuni mici carbonat de potasiu solid. Se lucrează cu atenție, reacția fiind puternic exotermă și efervescentă. În momentul în care efervescența a încetat, se verifică pH-ul și se mai adaugă carbonat până la o valoare a pH-ului cuprinsă între 8,5 – 9. Se obține o masă cu aspect gelatinos care se filtrează la vid și se spală cu alcool etilic și eter etilic. Produsul uscat se prezintă sub formă de cristale albe stabile la aer.

6.4.3. Determinarea conținutului de tetrafluoroborat de potasiu

Procedeele de analiză ale tetrafluoroboratului de potasiu se bazează fie pe proprietatea ionului BF_4^- de a forma compuși greu solubili cu o serie de cationi cu volum mare, acestea fiind metode gravimetrice iar metodele volumetrice se bazează pe hidroliza acestui ion în soluție apoasă. Din prima categorie este selectivă metoda cu acetat de nitron cu care nu precipită ionii hidroxifluoroborici.

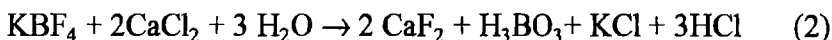
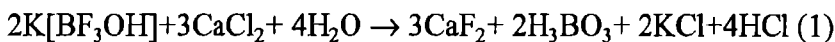
Tot printr-o metodă gravimetrică se poate doza fluorul total sub formă de CaF_2 .

Pe baza reacției de hidroliză a KBF_4 în prezența CaCl_2 a fost instituită o metodă volumetrică care se va utiliza în laborator.

Principalele etape ale analizei sunt:

- determinarea acidității libere
- determinarea fluorului din hidroxifluoroborat
- determinarea fluorului din BF_4^-
- determinarea acidului boric total.

Reacțiile de hidroliză în prezența clorurii de calciu sunt următoarele:



Reacția (1) are loc în prezență de CaCl_2 la temperatura camerei și se titrează o cantitate de HCl echivalentă cu $2/3$ din cantitatea totală de fluor și ca urmare la calcul se va înmulți cu $3/2$.

Hidroliza KBF_4 din ecuația (2) are loc numai prin refluxarea amestecului de reacție și ca urmare ionii hidroxofluoroborici pot fi titrați la rece în prezența acestuia. Se titrează echivalentul a $3/4$ din fluorul total și la calcul se va înmulți cu $4/3$.

Mod de lucru

Se cântărește la balanță analitică o probă de $0,4 - 0,8 \text{ K}[\text{BF}_4]$, se introduce într-un pahar Erlenmeyer cu șlif și se dizolvă în $20 - 25 \text{ ml}$ apă distilată. După dizolvare, se adaugă câteva picături

de roșu de metil și se titrează cu hidroxid de sodiu 0,1 N până la prima nuanță de galben. Se notează volumul (V_1) de bază folosit la titrare și cu acesta se determină aciditatea liberă după formula:

$$\text{aciditatea liberă / 1g probă} = \frac{V_1 \cdot f}{G}$$

unde: f = factor NaOH

G = masa de probă luată în analiză

După titrarea acidității libere se adaugă la soluția de analizat 15 – 25 ml soluție de CaCl_2 25% neutralizată în prealabil. În cazul în care produsul conține hidroxifluoroborați parțial hidrolizați și în special $\text{K}[\text{BF}_3\text{OH}]$, care este predominant, soluția capătă o colorație roșie. Se titrează în continuare la temperatura camerei acidul clorhidric rezultat, corespunzător la 2/3 din cantitatea de fluor totală, notând cu V_2 volumul de hidroxid de sodiu 0,1 N utilizat.

Cantitatea totală de fluor ($F_{(1)}$) din $\text{K}[\text{BF}_3\text{OH}]$ se calculează conform formulei:

$$F_{(1)} \% = \frac{V_2 \cdot f_{\text{NaOH}} \cdot 19 \cdot 0,1 \cdot 100}{1000 \cdot G} \cdot \frac{3}{2}$$

unde: 19 = echivalentul fluorului;

G = masa de probă luată în analiză;

În continuare se spală paharul cu 50 ml apă distilată și se atașează la un refrigerent, refluxându-se timp de o oră pe baie de apă. Soluția revine la culoarea roșie, pH-ul devenind acid ca rezultat al hidrolizei ionului BF_4^- și se depune CaF_2 . Se spală apoi cu grijă refrigerentul, se detașează paharul care se răcește și se titrează cu hidroxid de sodiu 0,5 N notându-se volumul (V_3) de NaOH. Cantitatea de fluor ($F_{(2)}$) din KBF_4 se calculează după formula:

$$F_{(2)} \% = \frac{V_3 \cdot f_{\text{NaOH}} \cdot 19 \cdot 0,5 \cdot 100}{1000 \cdot G} \cdot \frac{4}{3}$$

Mai departe urmează titrarea H_3BO_3 total în aceeași soluție. În acest scop se adaugă la soluție câteva picături de fenolftaleină și 10 – 15 ml glicerină neutralizată. Se agită ușor soluția prin rotirea paharului. Colorația roșie pe care o capătă la început soluția ca urmare a formării acidului gliceroboric se datorează prezenței roșului de metil. Titrarea se face tot cu hidroxid de sodiu 0,5 N până la o colorație slab-roz care persistă 1-2 minute, după ce a trecut prin incolor. Se adaugă 2-3 ml glicerină și în cazul în care tot acidul boric a fost complexat inițial, nu se mai decolorează soluția. Dacă se decolorează, se continuă titrarea. Volumul total de hidroxid de sodiu 0,5 N utilizat se notează cu (V_4) și se calculează:

$$H_3BO_3 \% = \frac{V_4 \cdot f_{NaOH} \cdot 61,84 \cdot 0,5 \cdot 100}{1000 \cdot G}$$

unde: 61,84 = echivalentul H_3BO_3 (se titrează ca acid monobazic)

Calcularea conținutului de $K[BF_4]$, $K[BF_3OH]$ și H_3BO_3 liber în produsul sintetizat

Din cantitatea de fluor ($F_{(2)}\%$) se calculează conținutul în KBF_4 și cantitatea echivalentă de H_3BO_3 conținută în KBF_4 , care trebuie să se scadă din H_3BO_3 % total.

Deoarece 100 g KBF_4 de puritate 100% conțin 60,36 g fluor ($M(KBF_4) = 125,92$), se poate calcula cantitatea de tetrafluoroborat din probă după formula:

$$x = \frac{F_{(2)} \% \cdot 100}{60,36}$$

Cantitatea de acid boric corespunzătoare KBF_4 din probă este următoarea:

$$y = \frac{F_{(2)} \% \cdot 49,11}{60,36}$$

Din procentul de $F_{(1)}$ se calculează conținutul de monohidroxifluoroborat existent în $K[BF_4]$ obținut:

$$z = \frac{F_{(1)} \% \cdot 100}{46}$$

Cantitatea de H_3BO_3 conținut în $K[BF_3OH]$ este dată de relația:

$$w = \frac{F_{(1)} \% \cdot 49,91}{46}$$

Cantitatea de H_3BO_3 nereacționat se poate calcula după relația:

$$H_3BO_3 \% (\text{liber}) = H_3BO_3 \% (\text{total}) - H_3BO_3 \% (\text{coresp. } KBF_4) - \\ - H_3BO_3 \% (\text{coresp. } K[BF_3OH])$$

Temă

1. Cum explicați de ce acidul boric reacționează cu acidul fluorhidric?
2. Care este etapa determinantă de viteză în procesul de obținere al acidului tetrafluoroboric? De ce?
3. Care este motivul alegerii carbonatului de potasiu pentru neutralizarea acidului tetrafluoroboric?

7. ALOTROPIE ȘI POLIMORFISM

Proprietatea unor elemente sau combinații chimice de a exista în mai multe modifi cații cu propri tăți fizice diferite se numește alotropie, iar modifi cațiile respective se numesc forme alotrope.

Alotropia se datorează unor deosebiri în natura legăturilor chimice sau în modul diferit de legare al atomilor. Trecerea dintr-o formă alotropă în alta poate fi reversibilă și atunci transformarea este enantiotropă sau poate avea loc într-un singur sens și este monotropă. De cele mai multe ori transformările alotrope au loc sub influența temperaturii.

Polimorfismul caracterizează în special combinațiile chimice și se referă la forme cristalografice diferite ale aceleași substanțe.

Dintre elementele chimice, carbonul și staniul prezintă fenomenul de alotropie. Staniul se cunoaște sub forma α -Sn sau staniu cenușiu cu structură de tip diamant (modifi cație cu propri tăți de nemetal) și β -Sn sau staniu alb, cu propri tăți metalice.

Existența modifi cațiilor alotrope sau polimorfe are la bază diferențe relativ mici între energiile de rețea ale acestora și în cele mai frecvente cazuri transformările sunt enantiotrope.

În lucrarea de față se urmărește obținerea a două combinații ale mercurului (II) care prezintă dimorfism și determinarea punctului de transformare (temperatura la care are loc trecerea dintr-o formă în alta).

7.1. OBȚINEREA IODURII DE MERCUR (II)

Principiul metodei

Iodura de mercur (II) se poate obține prin reacția directă dintre elemente sau printr-o reacție de dublu schimb. În lucrarea de față se va utiliza a doua variantă.

Materiale și reactivi

Materiale

2 pahare Berzelius 150ml
cilindru gradat 10ml
baghetă
pâlnie Büchner
vas filtrare vid

Reactivi

clorură de mercur (II)
iodură de potasiu sol. 22%

Mod de lucru

Se dizolvă 1 g HgCl_2 în 7,5 ml apă. La soluția obținută se adaugă treptat, sub agitare, 6 ml soluție 22% KI. Precipitatul format, de culoare roșu carmin, se spală de 2-3 ori, prin decantare cu apă distilată și se utilizează la obținerea $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$.

7.2. OBȚINEREA TETRAIODOMERCURIATULUI(II) DE CUPRU (I)

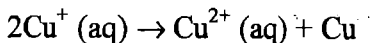
Principiul metodei

Tetraiodomercuriatul (II) de cupru (I) se poate obține prin reacția dintre $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ și o combinație de Cu(I).

Aceasta are loc în două etape și anume:

1. Sinteza $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.
2. Reacția dintre $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ și CuSO_4 în prezența unui reducător.

Așa cum se știe, sărurile solubile ale Cu(I) nu sunt stabile suferind o reacție de disproporționare conform ecuației:



Dacă reducerea Cu(II) are loc în prezența unor anioni voluminoși cum este $[\text{HgI}_4]^{2-}$ se formează un compus al Cu(I) cu energie de rețea mare, greu solubil și deci stabil.

Materiale și reactivi

Materiale

2 pahar Berzelius 150ml
baghetă
pipetă
pâlnie Büchner
vas filtrare la vid

Reactivi

iodură de mercur (II)
iodură de potasiu sol. 22%
sulfat de cupru (II)
sulfid de sodiu

Mod de lucru

1. Iodura de mercur(II) obținută anterior se dizolvă în soluție de iodură de potasiu, până când rămâne o cantitate mică de cristale nedizolvate. Se obține astfel o combinație complexă solubilă $K_2[HgI_4]$. (Acest compus se utilizează în mediu alcalin pentru identificarea ionului de amoniu, fiind cunoscut sub denumirea de reactiv Nessler.)

2. Peste soluția care conține această combinație complexă se adaugă o soluție obținută prin dizolvarea a 0,9 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ în cantitatea minimă de apă. Peste amestecul de reacție astfel obținut se adaugă sub agitare energetică 0,46 g Na_2SO_3 . Se obține astfel un precipitat de culoare roșie, care se filtrează pe pâlnie Bucher și se usucă.

7.3. DETERMINAREA PUNCTELOR DE TRANSFORMARE

Principiul metodei

Determinarea punctului de transformare (temperatura la care are loc trecerea dintr-o formă în alta) se realizează cu ajutorul unei instalații folosite pentru determinarea temperaturilor de topire. Temperatura de transformare este marcată de modificările de culoare ce însoțesc trecerea de la o modificare la alta.

Materiale și reactivi

Materiale

capilare sticlă
baie acid sulfuric
termometru

Reactivi

iodură de mercur (II)
tetraiodomercuriat (II) de cupru (I)
acid sulfuric conc.

Pentru a pune în evidență cele două modificări pe care le prezintă atât HgI_2 cât și $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$ se folosește, așa cum s-a menționat, o instalație asemănătoare cu cea utilizată la determinarea punctului de topire. Astfel, într-o baie de acid sulfuric prevăzută cu termometru se introduc două tubușoare capilare de sticlă ce conțin HgI_2 , respectiv $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$. Baia este apoi încălzită și se urmărește modificarea culorii substanțelor la creșterea temperaturii.

La temperatura de 71°C se observă că $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$ trece din forma de culoare roșie în modificarea de culoare neagră iar la temperatura de 126°C HgI_2 de culoare roșie trece într-o modificare de culoare galbenă. La răcire ambele substanțe revin la culorile inițiale.

Dacă se observă la microscop cele două modificări ale HgI_2 se observă că au forme cristaline diferite (HgI_2 – galbenă, cristalizează într-un sistem pătratic, iar modificarea roșie în sistem ortorombic).

Temă

1. Se vor scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc.
2. Se va preciza rolul sulfidului de sodiu în procesul de obținere al $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$.
3. Se va efectua reacția de identificare a ionului de amoniu cu reactivul Nessler și se vor scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

8. OBȚINEREA UNOR COMBINAȚII ALE METALELOR ALCALINE

8.1. OBȚINEREA HIDROXIDULUI DE SODIU

Hidroxizii metalelor alcaline, corespunzând formulei generale MOH, sunt substanțe foarte reactive și ca urmare nu apar libere în natură. Se prepară prin diferite metode chimice sau pe cale electrochimică.

Dintre acestea, hidroxidul de sodiu, se poate prepara prin metoda caustificării sau prin diverse metode electrochimice.

8.1.1. Metoda caustificării

Principiul metodei

Metoda caustificării, cea mai veche metodă folosită pentru obținerea NaOH, constă în tratarea unei soluții de sodă calcinată cu hidroxid de calciu. Reacția are loc conform ecuației:



Carbonatul de sodiu și hidroxidul de sodiu fiind ușor solubile în apă, echilibrul reacției depinde de raportul dintre solubilitatea hidroxidului de calciu (puțin solubil) și carbonatului de calciu (practic insolubil). Cu creșterea concentrației în hidroxid de sodiu descrește solubilitatea hidroxidului de calciu, până când la echilibru solubilitatea $\text{Ca}(\text{OH})_2$ și a CaCO_3 devin egale, ceea ce înseamnă că nici o cantitate de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nu mai trece în soluție. Din această cauză transformarea rămâne incompletă. Constanta de echilibru este dată de relația:

$$K = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad \text{sau} \quad [\text{OH}^-]^2 = K[\text{CO}_3^{2-}]$$

Se poate scrie:

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]^2} = K \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]^2}$$

De aici rezultă:

$$\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \sqrt{\frac{K}{[\text{CO}_3^{2-}]}}$$

Se vede că odată cu scăderea concentrației în CO_3^{2-} crește și valoarea raportului $[\text{OH}^-]/[\text{CO}_3^{2-}]$. Înseamnă că gradul de transformare este cu atât mai mare cu cât soluția de carbonat de sodiu este mai diluată. Lucrând cu o soluție inițială de carbonat de sodiu cu concentrația de 200 g/l, se poate realiza o conversie de 94-95% în NaOH. În acest caz, însă, și soluția de hidroxid de sodiu care se obține este diluată și consumul de combustibil pentru evaporare este mare. Pe de altă parte, dacă se lucrează cu soluții prea concentrate mai apare inconvenientul de a se forma săruri duble, de forma $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*pirssonita*) și $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (*gaylussita*), care foarte greu pot fi din nou dizolvate în apă, cauzând o pierdere de sodă și de var.

Reacția are loc la fierbere și agitare continuă. Caustificarea fiind un proces reversibil se obțin randamente de reacție diferite la valori diferite ale parametrilor de care depinde echilibrul chimic, concentrația și temperatura.

Lucrând cu soluții concentrate de carbonat de sodiu se obțin soluții mai concentrate de hidroxid de sodiu, dar mare parte rămâne netransformată și în plus, în soluțiile prea alcaline o parte din carbonatul de calciu se dizolvă.

În soluțiile diluate crește gradul de disociere și randamentul de transformare al sării. Acest lucru reiese din tabelul următor:

Conținut Na_2CO_3 (%)	4,8	9,0	10,0	15,0	18,8
Grad de transformare	99,1	97,2	95,0	93,2	84,8
Na_2CO_3 în NaOH (%)					

Totuși nu se recomandă să se lucreze cu soluții de carbonat de sodiu prea diluate pentru că se obțin soluții diluate de hidroxid de sodiu, care necesită operații greoaie de evaporare.

În ceea ce privește parametrul temperatură, creșterea temperaturii duce la creșterea vitezei de reacție. Totuși nu se lucrează la temperaturi ce depășesc 80°C , pentru că stingerea varului este un proces puternic exoterm și solubilitatea $\text{Ca}(\text{OH})_2$ scade cu creșterea temperaturii. De asemenea, la temperaturi prea mari, crește agitația termică și separarea nămolului din leșie este îngreunată.

Ținând seama de ambii parametri (concentrație și temperatură) randamentul cel mai bun se obține lucrând cu o soluție de carbonat de sodiu de concentrație 10 – 12% și la o temperatură de $60 - 70^{\circ}\text{C}$.

Metoda prezintă dezavantajul obținerii de hidroxid de sodiu cu randament mic și impurificat cu carbonat de sodiu. În plus se obțin soluții diluate care necesită instalații întinse pentru evaporare și concentrare.

Materiale și reactivi

Materiale

pahar Berzelius 150ml
cilindru gradat 10ml
2 pahare Erlenmeyer 250ml
pâlnie filtrare
balon cotat 100ml
pipetă 10ml
biuretă
baghetă

Reactivi

carbonat de sodiu sol. 12%
hidroxid de calciu suspensie 10%
fenolftaleină sol. 1%
acid clorhidric sol. 0,1N
metil orange sol.1%

Mod de lucru

Se măsoară 10 ml de Na_2CO_3 de concentrație 12% ($d = 1,1 \text{ g/cm}^3$) și se adaugă un volum de suspensie de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de concentrație 10% ($d = 1,6 \text{ g/cm}^3$), calculat ținând cont de stoichiometria reacției. Se încălzește amestecul de reacție la aproximativ $60 - 80^{\circ}\text{C}$ pe sită, cu flacăra mică, timp de 15 minute. Din

suspensia obținută se separă hidroxidul de sodiu format prin filtrare și se măsoară volumul soluției obținute. Din această soluție se ia o cotă parte pentru determinarea cantității de hidroxid de sodiu obținută și pentru controlul purității.

Controlul purității hidroxidului de sodiu și calculul randamentului de transformare

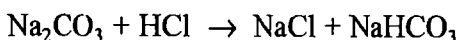
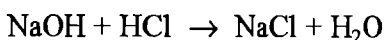
Hidroxidul de sodiu obținut prin reacția de caustificare este impurificat cu carbonat, acest lucru constituind unul din dezavantajele metodei. De aceea este necesar controlul purității.

Mod de lucru

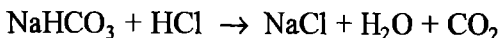
Din soluția obținută după filtrare se iau 5 ml și se trec într-un balon cotate de 100 ml. Se aduce la semn cu apă distilată și se omogenizează.

Din soluția omogenizată se ia o probă de 10 ml care se titrează cu HCl 0,1N în prezență de fenolftaleină până la apariția unei colorații roz persistente. Se notează volumul de acid folosit (V_1). Se continuă apoi titrarea cu HCl 0,1N în prezență de metilorange până la apariția unei colorații roșu-portocaliu. Se notează din nou volumul de HCl (V_2).

La titrarea în prezență de fenolftaleină au loc următoarele reacții:



La titrarea în prezență de metilorange are loc următoarea reacție:



Cantitatea de hidroxid de sodiu din cei 10 ml de soluție din balonul cotate se calculează cu relația:

$$a \text{ (g NaOH)} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F_{\text{HCl}} \cdot 40}{10000}$$

Cantitatea de hidroxid de sodiu obținută practic se determină astfel:

10 ml soluție a g NaOH

100 ml soluție x g NaOH

$$x = 10a \text{ (g NaOH)}$$

5 ml soluție 10a g NaOH

V ml soluție y g NaOH

$$y = 2aV \text{ (g NaOH practic)}$$

unde V = volum de soluție obținută în urma caustificării.

Randamentul reacției se calculează după relația:

$$\eta = \frac{\text{g NaOH practic}}{\text{g NaOH teoretic}} \cdot 100$$

8.1.2. Procedee electrochimice

Cea mai mare cantitate din necesarul mondial de hidroxid de sodiu se obține în prezent prin electroliza soluțiilor apoase concentrate de clorură de sodiu. Electroliza se poate realiza prin două procedee:

a) procedeul cu catod solid (cu clopot sau diafragmă);

b) procedeul cu catod lichid de mercur.

Ca anod în ambele cazuri se utilizează grafitul.

8.1.2.1. Procedeul cu catod solid

Principiul metodei

În cazul metodei de obținere a hidroxidului de sodiu prin acest procedeu, la catod se degajă hidrogen deoarece potențialul real de descărcare al ionului hidroniu este mai mic decât cel al ionului de sodiu ($-0,41 \text{ V}$ pentru H_3O^+ și $-2,71 \text{ V}$ pentru Na^+). De asemenea în spațiul catodic se formează hidroxidul de sodiu.

La anod ar trebui de fapt să se degaje oxigenul, provenit prin descompunerea apei, întrucât tensiunea de descărcare a oxigenului este mai mică decât a clorului. Însă, din cauza supratensiunii mari a oxigenului în contact cu materialul din care este confecționat anodul (grafit), se degajă aproape exclusiv clorul.

Spațiul catodic trebuie separat de cel anodic cu o diafragmă sau un clopot pentru a se evita reacțiile secundare de formare a hipocloritului de sodiu (la rece) sau cloratului de sodiu (la cald).

Materiale și reactivi

Materiale

celulă electroliză
catod de fier
anod de grafit
clopot

Reactivi

clorură de sodiu
iodură de potasiu sol. 22%
amidon soluție sol. 1%
fenolftaleină sol. 1%

Mod de lucru

Într-un pahar Berzelius de 250 ml se prepară o soluție concentrată de clorură de sodiu (soluția care se utilizează industrial pentru electroliză este de concentrație 310 g/l). Paharul este prevăzut cu un capac în care este fixat catodul de fier și anodul de grafit, care se leagă prin conductori la sursa de curent. Pentru separarea spațiului catodic de cel anodic se utilizează un clopot de sticlă (pâlnie) în care se introduce catodul.

Pentru evidențierea compușilor rezultați în urma electrolizei, în zona catodică se adaugă cu pipeta câteva picături de fenolftaleină iar în zona anodică se pipetează soluție de iodură de potasiu și câteva picături de amidon.

Se închide circuitul electric și se observă fenomenele care au loc la cei doi electrozi.

8.1.2.2. *Procedeu cu catod lichid*

Principiul metodei

În cazul acestui procedeu, potențialul real de descărcare al ionului de sodiu pe catodul de mercur este mai mic decât al

ionului de hidroniu, deci acesta se va descărca, formând cu mercurul un amalgam. Datorită acestui fapt nu este nevoie să se separe spațiul anodic de cel catodic. Amalgamul rezultat este apoi descompus cu apă în afara celulei de electroliză.

Materiale și reactivi

Materiale

celulă de electroliză cu mercur
anod de grafit

Reactivi

clorură de sodiu
fenolftaleină soluție 1%

Mod de lucru

Într-un pahar Berzelius de 250 ml care are pe fund un strat de mercur (catodul) se prepară o soluție diluată de clorură de sodiu. În pahar se introduce o sârmă de fier, protejată cu un tub de sticlă, care face contactul cu mercurul și un anod de grafit. Se închide circuitul electric și se observă fenomenele care au loc la electrozi. După cinci minute de electroliză, se întrerupe curentul electric, se decantează soluția din pahar și se adaugă apă peste amalgamul format. Se adaugă 2 – 3 picături de fenolftaleină și se notează observațiile.

Temă

1. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice corespunzătoare procesului de caustificare și justificați deplasarea echilibrului spre formarea hidroxidului de sodiu odată cu modificarea parametrilor.
2. Determinați randamentul în hidroxid de sodiu.
3. Indicați procesele care au loc la electrozi în cazul electrolizei cu catod solid și cu catod de mercur. Justificați de ce diferă procesele de la catod.
4. Cu ce scop se adaugă fenolftaleina la catod și iodura de potasiu și amidonul la anod în cazul electrolizei cu catod solid.
5. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice secundare care pot avea loc în soluție în cazul electrolizei cu catod solid. De ce trebuie evitate aceste procese secundare.
6. Care sunt avantajele procesului de electroliză cu catod de mercur?

8.2. PREPARAREA AZOTATULUI DE POTASIU

Lucrarea de față prezintă două metode distincte pentru obținerea azotatului de potasiu, una bazată pe separarea substanțelor dintr-un amestec în funcție de variația solubilității în raport cu temperatura (cazul perechilor de săruri reciproce) și alta bazată pe utilizarea schimbătorilor de ioni.

8.2.1. Metoda perechilor de săruri reciproce

Principiul metodei

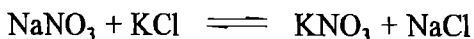
Solubilitatea unei substanțe este proprietatea sa de a se dizolva într-un solvent. Drept măsură a solubilității unei substanțe în condiții date, servește concentrația soluției saturate. De aceea solubilitatea poate fi exprimată numeric în aceleași moduri ca și concentrația. Foarte des, solubilitatea se exprimă și prin numărul de grame de substanță care se dizolvă în 100 g solvent.

Solubilitatea diferitelor substanțe în apă variază în limite foarte largi și este dependentă de temperatură. Această variație se poate reprezenta grafic notând pe ordonată solubilitatea substanței respective iar pe abscisă temperatura. Valorile obținute pentru solubilitate la diferite temperaturi apar pe grafic ca puncte, care unite printr-o linie formează curba de solubilitate. După forma curbei de solubilitate se poate recunoaște dacă la răcirea unei soluții are loc sau nu depunerea de substanță solidă.

Pe solubilitatea diferită a substanțelor se bazează una dintre metodele de separare a substanțelor dintr-un amestec. Un caz în care se poate aplica această metodă este acela al perechilor de săruri reciproce.

Se numesc **perechi de săruri reciproce, perechile de săruri care dizolvate în cantități echivalente formează soluții care conțin același fel și același număr de ioni.**

Un exemplu în acest sens este următorul:



Cunoscând curbele de solubilitate ale componentelor soluției, echilibrul poate fi deplasat în sensul dorit prin răcirea soluției într-un interval de temperatură în care substanța dorită este mai greu solubilă. Pe acest principiu se bazează metoda de obținere a azotatului de potasiu în lucrarea de față.

Materiale și reactivi

Materiale

3 pahare Berzelius 50ml
cilindru gradat 25ml
pâlnie filtrare
eprubete
cristalizor

Reactivi

azotat de sodiu
clorură de potasiu
cupru șpan
acid sulfuric conc.
hexanitrocobaltiat (III) de sodiu

Mod de lucru

Se cântăresc 5 g NaNO_3 și 4,5 g KCl și se amestecă într-un pahar Berzelius de 50 ml perfect uscat.

Știind că solubilitatea acestor săruri este 176 g / 100 ml H_2O pentru NaNO_3 și respectiv 56,2 g / 100 ml H_2O pentru KCl la 100°C , se calculează cantitatea de apă necesară pentru a obține soluție saturată la această temperatură.

Pentru obținerea acestei soluții saturate, se măsoară 20 ml H_2O care se încălzesc la fierbere într-un pahar Berzelius. Separat, se încălzesc ușor paharul cu amestecul celor două săruri, un cilindru gradat și o baghetă. Când apa fierbe se măsoară cu cilindrul cald volumul calculat anterior și se adaugă peste amestecul de săruri, agitând rapid cu bagheta. Soluția astfel obținută la 100°C se răcește treptat.

Urmărind diagrama din fig. 1 care prezintă variația solubilității cu temperatura pentru cele patru săruri, se poate observa modul de separare al azotatului de potasiu.

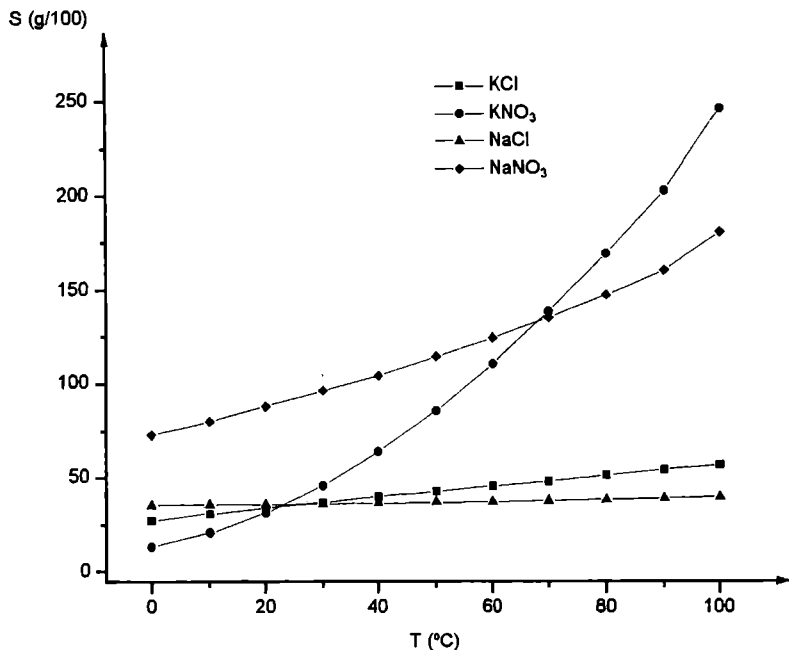


Fig. 1. Diagrama de solubilitate a clorurilor și azotaților de sodiu și potasiu

Răcind soluția între 100 – 68°C, cristalizează NaCl, fiind sarea cea mai greu solubilă în acest interval de temperatură. În intervalul 68 – 32°C cristalizează KCl. Deci, pentru separarea azotatului de potasiu din amestecul de săruri, se filtrează rapid amestecul de cloruri la 35°C pe o pâlnie calitativă încălzită ușor astfel încât temperatura filtratului în timpul operației să ajungă la aproximativ 32°C. Răcind filtratul cristalizează KNO₃, care este mai greu solubil decât NaNO₃. Răcirea se continuă până la temperatura camerei și se filtrează KNO₃, în soluție rămânând NaNO₃.

Temperaturile de 68°C și respectiv 32°C poartă numele de puncte de inversiune sau de transformare, fiind punctele în care cele două perechi își schimbă solubilitatea între ele.

În două eprubete se iau câteva cristale din azotatul de potasiu obținut la a doua filtrare și se efectuează reacții de recunoaștere pentru ionii de potasiu și azotat.

8.2.2. Metoda schimbătorilor de ioni

Principiul metodei

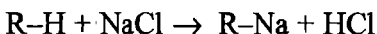
Schimbătorii de ioni sunt substanțe solide, stabile, insolubile, alcătuite dintr-un schelet macromolecular pe care sunt grefate grupe de ioni mobili, care pot fi ușor schimbați cu alți ioni de aceeași fel din soluțiile de electroliți.

Schimbătorii de ioni naturali sau artificiali pot fi grupați în două mari categorii:

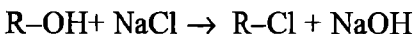
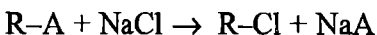
- anorganici (zeoliți, mice hidratate, fluoroapatite, permutiți);
- organici (cărbuni fosili sau sulfonați, schimbători pe bază de celuloză și lignină, substanțe proteice, rășini sintetice).

Reacțiile de schimb ionic se desfășoară în mediu heterogen la interfața solid – lichid existentă între schimbătorul de ioni și soluția electrolitului. Suprafața schimbătorului de ioni fiind poroasă, suprafața de contact solid – lichid este foarte mare și deci procesele de schimb sunt foarte rapide. Procesele de schimb ionic sunt asemănătoare reacțiilor generale de dublu schimb, dar în cazul schimbătorilor de ioni, aceștia rămân insolubili. După natura grupărilor care se schimbă cu mediul, schimbătorii de ioni pot fi anioniți sau cationiți.

Cationiții conțin grupări acide (H, COOH, SO₃H) sau cationi ai diferitelor metale, punând în libertate în procesele de schimb ioni de hidroniu sau alți cationi. Se notează prescurtat RC sau RH, unde C⁺, H⁺ sunt cationii iar R scheletul macromolecular. Procesul de schimb poate fi arătat astfel:



Anioniții se comportă ca baze punând în libertate ioni hidroxil sau anioni. Se notează schematic RA sau R-OH. Un proces de schimb cu un anionit decurge similar cu cel de mai jos:



Industrial se pot utiliza cationiți pentru prepararea azotatului de potasiu utilizând apele reziduale de la prelucrarea carnalitei care conțin $MgCl_2$, KCl și $NaCl$. Pentru aceasta se îndepărtează din această soluție clorura de magneziu și clorura de sodiu. Pentru adaptarea metodei la condițiile de laborator se utilizează o soluție de clorură de potasiu.

Materiale și reactivi

Materiale

coloană cationit
2 pahare Erlenmeyer 250ml
pahar Berzelius 250ml
eprubete

Reactivi

azotat de sodiu soluție 4,2%
clorură de potasiu soluție 5,7%
cationit
acid clorhidric soluție 3%
azotat de argint soluție 1%
cupru șpan
acid sulfuric conc.
hexanitrocobaltiat (III) de sodiu

Mod de lucru

Cationitul de forma RNa , rămas de la sinteza anterioară, se activează cu o soluție de acid clorhidric 3%. Rășina astfel activată, în forna RH , se spală cu apă distilată până la reacție negativă pentru ionul clorură. Pentru aceasta se iau într-o eprubetă câteva picături din apa de spălare ce trece prin coloană în care se adaugă o picătură de soluție de azotat de argint. Se trec apoi încet, prin coloană, 10 ml soluție de clorură de potasiu pentru fixarea ionului de potasiu. În urma acestui proces rășina trece în formă RK . Orice fixare este urmată de o spălare cu apă distilată până la reacție negativă pentru ionul clorură (se verifică cu $AgNO_3$). Se eluează apoi coloana cu 10 ml soluție $NaNO_3$ pentru a scoate din coloană ionii de potasiu. În urma acestui proces rășina trece sub forma RNa . Soluția de azotat de potasiu obținută după ultima eluare se prinde într-un pahar și din aceasta se iau probe de 0,5 ml pentru identificarea ionilor de potasiu și azotat.

Observație. Pentru o bună fixare pe coloană a ionilor de K^+ și un schimb eficient cu ionii Na^+ , soluțiile de KCl și respectiv $NaNO_3$ se trec prin coloană, cu viteză mică, de 3-4 ori.

Temă

1. Se va întocmi schema procesului tehnologic de obținere a KNO_3 prin metoda perechilor de săruri reciproce.
2. Se va întocmi schema procesului tehnologic de obținere a KNO_3 prin metoda schimbătorilor de ioni și se vor scrie ecuațiile reacțiilor corespunzătoare pentru fiecare etapă.
3. Se vor scrie ecuațiile reacțiilor chimice de identificare a ionilor de potasiu și azotat.

8.3. PREPARAREA AZOTITULUI DE POTASIU

Principiul metodei

Azotitul de potasiu se poate prepara industrial trecând gazele obținute la oxidarea catalitică a azotului sau amoniacului printr-o soluție de carbonat sau hidroxid de potasiu.

În stare pură se poate obține din azotit de argint și clorură de potasiu printr-o reacție de dublu schimb. Îndepărtând prin filtrare clorura de argint formată, din soluție se obțin prin evaporare cristalele de azotit de potasiu.

În laborator se poate prepara azotit de potasiu prin descompunerea termică a azotatului de potasiu în prezența unui reducător. În lucrarea de față se va utiliza ca reducător plumbul.

Materiale și reactivi

Materiale

creuzet fier
placă fier
clește metalic
pahar Berzelius 150ml
pahar Erlenmeyer 250ml
pâlnie filtrare
mojar cu pistil
eprubete

Reactivi

azotat de potasiu
plumb
iodură de potasiu sol. 22%
acid acetic sol. 50%
hexanitrocobaltiat (III) de sodiu

Mod de lucru

Se topesc într-un creuzet de fier 0,5 g azotat de potasiu, peste care se adaugă o granulă de plumb. Plumbul este oxidat energetic și de obicei reacția este terminată după 10 minute. Masa obținută, care are aspect de terci de culoare galben (datorită formării modificăției litargă a PbO), se toarnă pe o plăcuță de fier. După răcire se mojarează bine, se extrage repetat cu porțiuni mici de apă fierbinte iar soluțiile obținute se filtrează culegându-se în același pahar.

Din filtratul obținut se iau câte 2 ml în două eprubete și se fac reacții de identificare pentru ionii de potasiu și azotit.

Temă

1. Se va întocmi schema procesului tehnologic de obținere a KNO_2 .
2. Se va justifica alegerea plumbului ca reducător.
3. Se vor scrie ecuațiile reacțiilor de identificare pentru ionii potasiu și azotit.
4. Se va explica diferența de solubilitate dintre $NaK_2[Co(NO_2)_6]$ și $Na_3[Co(NO_2)_6]$.
5. Dați exemple de azotați ai metalelor alcaline care se comportă în același mod la descompunere termică. Există și azotați ai metalelor alcaline pentru care reacția de descompunere termică este diferită? Dacă da, interpretați modul de descompunere.
6. Cum se comportă la descompunere azotații metalelor alcalino-pământoase? De ce?

9. ALAUNI

În prezența sulfatului unui metal alcalin, sulfatii metalelor trivalente devin mult mai stabili separându-se din soluție apoasă sub forma unor sulfatii dubli, dintre care merită să fie menționați alaunii.

Sulfatii dubli de tipul alaunilor corespund formulei generale $M^I M^{III}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($M^I = \text{Na, K, Rb, Cs, NH}_4$; $M^{III} = \text{Al, Cr, Fe, Mn, Ga, In, Ti, V, Co, Rh, Ir}$). Denumirea vine de la cel mai cunoscut membru al seriei, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, denumit de obicei alaun ordinar (piatră acră).

Dintre metalele monovalente nu formează alauni Li, Cu, Ag și Hg_2^{2+} iar dintre cele trivalente Bi și lantanoidele.

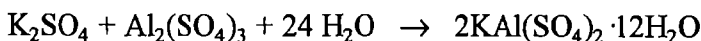
Această clasă de sulfatii dubli izomorfi se caracterizează printr-o rețea cristalină cubică în care apar ca unități structurale $[\text{M}^I(\text{H}_2\text{O})_6]^+$, $[\text{M}^{III}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ și SO_4^{2-} .

Alaunii sunt stabili în stare solidă, în soluție apoasă se comportă ca amestecuri ale celor două componente. Datorită acestui fapt alaunii sunt săruri duble mai degrabă decât sulfatii complecși.

9.1. SINTEZA ALAUNULUI DE POTASIU ȘI ALUMINIU $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Principiul metodei

Sinteza alaunului de potasiu și aluminiu se realizează prin amestecarea soluțiilor saturate, echimoleculare de sulfat de aluminiu și sulfat de potasiu, conform ecuației reacției:



Materiale și reactivi

Materiale

2 pahare Berzelius 150ml
cilindru gradat 25ml
cristalizor
baghete
pâlnie Büchner
vas filtrare vid

Reactivi

sulfat de potasiu
sulfat de aluminiu

Mod de lucru

Se prepară o soluție saturată de sulfat de aluminiu (5 g în 12,5 ml apă fierbinte) și o soluție saturată de sulfat de potasiu (1,75 g în 7,5 ml apă fierbinte). Prin răcirea amestecului format din cele două soluții cristalizează alaunul. Masa cristalină, de culoare albă, se filtrează pe pâlnie Büchner și se spală cu cantități mici de apă răcită la gheață.

9.2. SINTEZA ALAUNULUI DE POTASIU ȘI CROM **$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$**

Principiul metodei

Alaunul de potasiu și crom se poate prepara prin reducerea bicromatului de potasiu în mediu de acid sulfuric.

Materiale și reactivi

Materiale

pahar Berzelius 150ml
cilindru gradat 25ml
pipetă
baghetă
cristalizor
pâlnie Büchner
vas filtrare vid

Reactivi

bicromat de potasiu
acid sulfuric conc.
alcool etilic

Mod de lucru

Se prepară o soluție care conține 2 ml acid sulfuric concentrat și 16 ml apă în care se dizolvă 2,5 g bicromat de potasiu. Soluția rezultată se răcește la gheață și se adaugă cu picătura și sub agitare, continuând răcirea, 2,5 ml alcool etilic absolut. Temperatura soluției nu trebuie să crească foarte mult deoarece peste 60°C se formează sulfat de crom (III). Soluția verde obținută se menține pe gheață, agitând din când în când, până când se formează o masă de cristale de culoare violet. Cristalele obținute se filtrează la vid și se spală cu alcool etilic.

9.3. SINTEZA ALAUNULUI DE AMONIU ȘI FIER $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Principiul metodei

Alaunul de amoniu și fier se poate prepara prin oxidarea sulfatului de fier (II) în mediu de acid sulfuric și adăugarea cantității stoichiometrice de sulfat de amoniu.

Materiale și reactivi

Materiale

pahar Berzelius 150ml
cilindru gradat 25ml
baghetă
pipetă
cristalizer
pâlnie Büchner
vas filtrare vid
eprubete

Reactivi

sulfat de fier (II)
acid sulfuric conc.
acid azotic conc.
hidroxid de amoniu sol. 25%
sulfat de amoniu

Mod de lucru

La 5 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se adaugă 0,5 ml acid sulfuric concentrat și 15 ml apă adusă la fierbere. La soluția fierbinte obținută, se adaugă 1 ml acid azotic concentrat pentru oxidarea Fe(II) la

Fe(III). Se continuă încălzirea soluției până când nu se mai degajă vapori bruni. Se iau din această soluție 1 – 2 picături într-o eprubetă, se diluează cu apă distilată și se verifică dacă oxidarea a fost totală (prin reacții de identificare specifice Fe(II)).

Dacă reacția de identificare se realizează cu hidroxid de amoniu, obținerea unui precipitat de culoare neagră indică prezența Fe(II) iar dacă precipitatul are o culoare brun-roșcată înseamnă că reacția de oxidare a fost totală.

Dacă reacția de identificare se efectuează cu hexacianoferrat (III) de potasiu, apariția unei colorații albastre indică prezența Fe(II).

Dacă oxidarea nu este totală, se mai adaugă 1 ml acid azotic concentrat și se continuă fierberea urmată de o nouă reacție de identificare.

După ce oxidarea este completă, se fierbe soluția până se obține un lichid vâscos, urmărindu-se eliminarea totală a acidului azotic rămas nereacționat. Se diluează soluția până la un volum de 30 ml și se adaugă cantitatea stoichiometrică de sulfat de amoniu solid. Se răcește soluția la ghiță pentru cristalizare, obținându-se cristale de dimensiuni mici. Dacă soluția se lasă să cristalizeze în timp se obțin cristale mari de culoarea ametistului.

Temă

1. Să se scrie ecuația reacției de oxidare a sulfatului de fier (II) la sulfat de fier (III).
2. Să se scrie ecuațiile reacțiilor efectuate pentru verificarea oxidării cu observațiile corespunzătoare.
3. Să se scrie ecuația reacției de obținere a alaunului de fier și amoniu.
4. Se va calcula cantitatea stoichiometrică de sulfat de amoniu necesară obținerii alaunului (se dau $M_{(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})} = 278$; $M_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 132$).

10. COMBINAȚII ALE Pb(IV)

10.1. PREPARAREA TETRAACETATULUI DE PLUMB

Principiul metodei

Tetraacetatul de plumb se poate prepara prin tratarea bioxidului de plumb sau a miniului de plumb cu acid acetic glacial în absența apei.

Materiale și reactivi

Materiale

balon 100ml
dop cu șlif
cilindru gradat 10ml
pâlnie filtrare
pahar Berzelius 150ml
cristalizor
borcan cu dop rodat

Reactivi

miniu de plumb
anhidridă acetică
acid acetic glacial

Mod de lucru

Într-un balon cu fund rotund de 250 ml perfect uscat se introduc 9 ml acid acetic glacial și 1 ml anhidridă acetică peste care se adaugă sub agitare continuă și în porțiuni mici 2 g miniu de plumb ($\text{Pb}^{\text{II}}_2\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4$) uscat în prealabil la etuvă; la sfârșit se închide balonul cu un dop cu șlif.

Se continuă agitarea și se lasă să reacționeze amestecul la temperatura camerei timp de 20 – 30 minute, după care se observă apariția masivă a cristalelor albe de tetraacetat de plumb.

Se mai adaugă în balon 3 ml acid acetic glacial, apoi balonul conținând masa de reacție se încălzește pe baie de apă la 70 – 80°C, sub agitare, până la completa dizolvare a cristalelor.

Soluția fierbinte obținută se filtrează rapid pe filtru cutat, filtratul prinzându-se într-un pahar Berzelius uscat.

Filtratul se răcește la gheață pentru cristalizarea produsului.

Cristalele obținute se filtrează, se spală cu porțiuni mici de acid acetic glacial, se umectează cu circa 2 ml anhidridă acetică și se înfiiolează sau se introduc într-un borcan de sticlă care se parafinează.

Observație: Orice urmă de apă sau depășire a temperaturii menționate determină impurificarea produsului cu dioxid de plumb.

Temă

- 1: Se vor scrie ecuațiile reacțiilor chimice ale proceselor ce au loc.
2. Se va specifica rolul anhidridei acetice.
3. Se vor indica precauțiile ce trebuie luate pentru obținerea tetraacetatului de plumb.
4. Cum explicați apariția PbO_2 în prezența urmelor de apă?

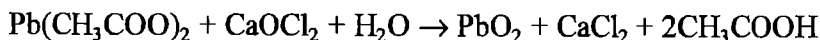
10.2. PREPARAREA DIOXIDULUI DE PLUMB

Principiul metodei

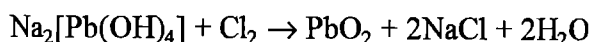
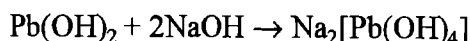
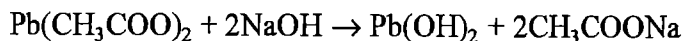
Dioxidul de plumb se poate prepara pe cale uscată și pe cale umedă.

A. Pe cale umedă se utilizează trei metode mai importante:

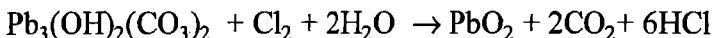
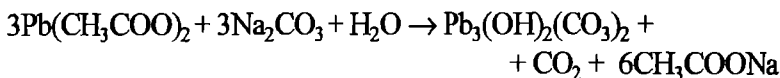
1. Tratarea unei soluții de acetat de plumb cu clorură de var:



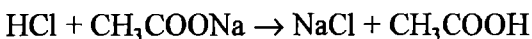
2. Trecerea unui curent de clor printr-o soluție de hidroxoplumbit de sodiu:



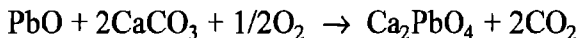
3. Trecerea unui curent de clor printr-o soluție de acetat de plumb (II) în prezența carbonatului de sodiu. Acetatul de plumb (II) formează în soluție în prezența carbonatului de sodiu un carbonat bazic de plumb care prin oxidare trece în bioxid de plumb.



Acidul clorhidric format reacționează cu acetatul de sodiu, astfel încât nu are posibilitatea de a ataca bioxidul de plumb:



B. Pentru obținerea pe cale uscată se calcinează un amestec de oxid de plumb (II) și carbonat de calciu într-un cuptor în care se asigură prezența unei cantități abundente de aer. Se obține o masă de plumbit de calciu care prin tratare cu acid azotic diluat pune în libertate bioxid de plumb:



10.2.1. Obținerea dioxidului de plumb din hidroxoplumbit de sodiu și clor

Principiul metodei

Materiale și reactivi

Materiale

1 pahar Erlenmeyer 100-200 ml
pâlnie Büchner și trompă de vid
sursă de clor

Reactivi

acetat de plumb (II)
hidroxid de sodiu sol. 20%

Mod de lucru

Se dizolvă 10 g de acetat de plumb (II) în 50 ml apă și se tratează la cald cu 50 ml soluție hidroxid de sodiu 20% ($d = 1,22 \text{ g/cm}^3$). Se formează o soluție bazică de hidroxoplumbit de sodiu,

uneori turbure. După răcire se barbotează clor sub agitare continuă. Se ia o probă de 1 ml și se verifică prezența ionilor de plumb (II). Dacă reacția este negativă, se filtrează și se spală precipitatul brun de bioxid de plumb cu apă fierbinte.

Prin această metodă se obține dioxid de plumb cu un randament de 80-90%.

10.2.2. Obținerea dioxidului de plumb din acetat de plumb (II), carbonat de sodiu și clor

Principiul metodei

Materiale și reactivi

Materiale

2 pahare Berzelius 100 ml
1 pâlnie filtrare
1 baghetă
1 balon 100 ml
sursă de clor

Reactivi

acetat de plumb (II)
carbonat de sodiu
acid azotic sol. 25%

Mod de lucru

Se dizolvă separat acetatul de plumb (II) și carbonatul de sodiu în apă, la nevoie se filtrează și se amestecă la fierbere într-un balon. Se obține un carbonat bazic de plumb. În acesta se introduce după răcire un curent de clor. După o oră se ia o probă din acest amestec și se filtrează. Se verifică dacă reacția este completă. Balonul se încălzește pe baie de apă, se decantează lichidul de deasupra precipitatului depus și acesta din urmă se spală cu acid azotic 25% (100 ml acid azotic pentru 100 g acetat de plumb (II)). Carbonatul de plumb nereacționat este astfel descompus. Se lasă să reacționeze două ore, se decantează și se spală rezidiul de bioxid de plumb cu apă.

11. COMBINAȚII ALE METALELOR TRANZIȚIONALE

Combi-naȚiile metalelor tranziȚionale d prezintă proprietăți diferite de cele ale metalelor s și p.

În mare măsură, diferența dintre proprietățile acestora este o consecință a particularităților structurii electronice a acestor elemente. Astfel, dacă în cazul metalelor s, electronii de valență sunt situați numai într-un singur subnivel, ns^{1-2} , în cazul metalelor p aceștia fac parte din două subnivele ale aceluiași nivel energetic, ns^2np^x , pentru metalele tranziționale d, electronii implicați în interacția chimică fac parte din subnivelele ce aparțin unor nivele energetice diferite, $(n-1)d^mns^2$ unde $n=4 \div 6$ iar $m=1 \div 10$.

Un prim aspect al diferenței dintre aceste combinații și cele ale metalelor din grupele principale se referă la numărul diferit al stărilor de oxidare. Astfel, pentru metalele s se cunosc combinații într-o singură stare de oxidare egală ca valoare cu numărul grupei. Metalele p formează compuși în două stări de oxidare care diferă între ele prin două unități. Una este starea de oxidare maximă, egală cu numărul grupei iar cea de a doua este starea de oxidare inferioară. Spre deosebire de aceste metale, metalele tranziționale formează combinații într-un număr mare de stări de oxidare care diferă între ele însă, printr-o singură unitate. Starea de oxidare maximă este și în cazul majorității metalelor tranziționale starea de oxidare de grupă (egală ca valoare cu numărul grupei). Fac excepție de la aceasta metalele tranziționale din grupa cuprului care formează și compuși în stări de oxidare ce depășesc valoric numărul grupei și metalele din grupa a VIII-a B dintre care, numai Os și Ru pot forma combinații în stare de oxidare egală cu numărul grupei, restul formând combinații în stări de oxidare maxime mai mici decât numărul grupei.

Numărul mare de stări de oxidare ale metalelor tranziționale își are explicația în participarea la interacția chimică pe lângă electronii din subnivelele ns și a acelor din (n-1)d, subnivele între care diferențele energetice sunt mici. Astfel, dacă se urmărește numărul de stări de oxidare în care pot funcționa metalele tranziționale din seria 3d în funcție de poziția acestora în serie (de fapt funcție de z) (fig. 2) se constată următoarele:

- numărul și valoarea stărilor de oxidare prezintă o tendință de creștere de la începutul seriei până la mijlocul acesteia (grupa a VII-a B), scăzând apoi spre sfârșitul seriei;
- primul element, scandiu, prezintă o singură stare de oxidare, cea de grupă, deoarece prin trecere în starea de oxidare III tinde să-și realizeze configurația stabilă de octet.

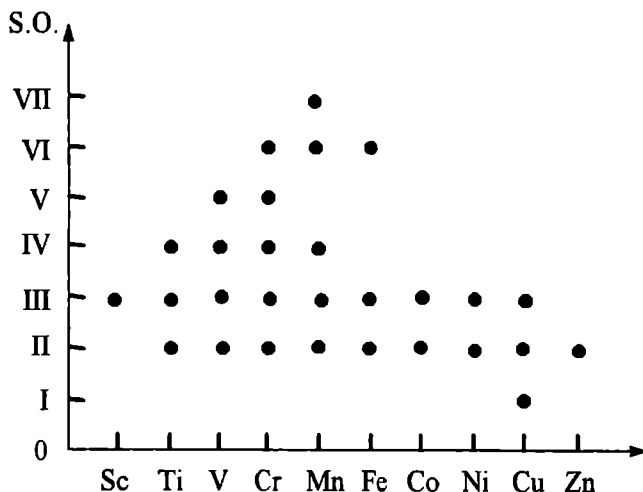


Fig. 2. Stările de oxidare ale metalelor tranziționale din seria 3d

Pentru metalele din seriile 4d și 5d se constată aceleași tendințe de variație privind valoarea și numărul stărilor de oxidare funcție de Z, cu precizarea că valorile cele mai mari ale stărilor de oxidare se înregistrează la grupa a VIII-a b, la elementele Ru și respectiv Os.

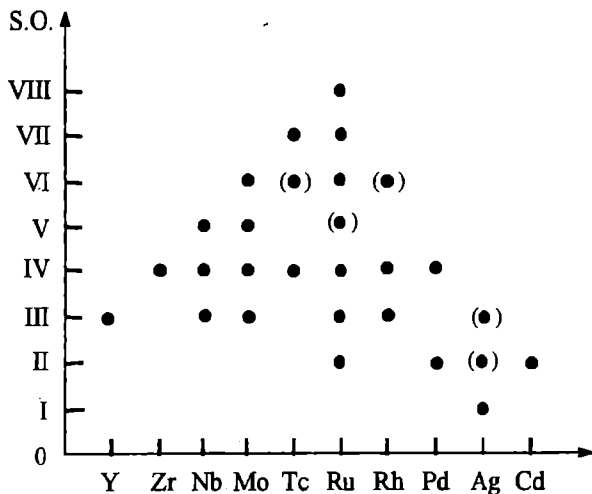


Fig. 3. Stările de oxidare ale metalelor tranziționale din seria 4d

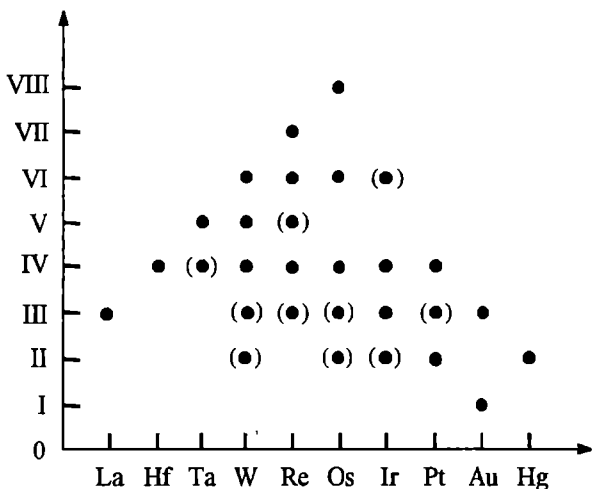


Fig. 4. Stările de oxidare ale metalelor tranziționale din seria 5d

Referitor la variația stabilității combinațiilor în diverse stări de oxidare se observă următoarele:

– stabilitatea combinațiilor în stările de oxidare maxime crește în grupă în trecere de la seria 3d la 5d;

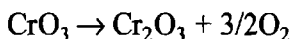
– stabilitatea combinațiilor în stările de oxidare inferioare, II și respectiv III scade în grupe;

– în serii se constată o scădere a stabilității combinațiilor în stări de oxidare maxime pe măsură ce crește z ; această tendință este mai evidentă pentru seria 3d la care preferința pentru stările de oxidare maxime este mai scăzută.

Valabilitatea acestor observații se reflectă în următoarele exemple:

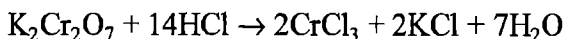
– combinații ale Cr(VI) și respectiv Mn(VII) nu se găsesc în natură sub formă de minerale ceea ce înseamnă că nu sunt combinațiile cele mai stabile pentru aceste metale;

– oxidul CrO_3 nu este produsul reacției directe dintre crom și oxigen, acesta obținându-se prin metode indirecte. Odată obținut, CrO_3 se descompune relativ ușor conform ecuației:



manifestând caracter puternic oxidant.

Același caracter oxidant îl manifestă și cromații și dicromații în reacții ca:



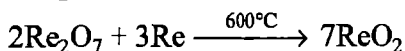
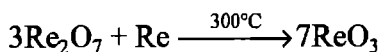
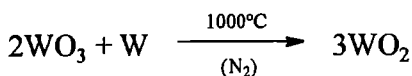
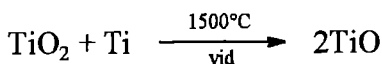
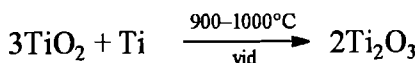
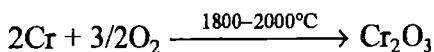
De asemenea, Mn_2O_7 este puțin stabil, se descompune exploziv, fiind un oxidant puternic:



Permanganatii sunt deasemeni oxidanți atât în soluție cât și pe cale uscată. Spre deosebire de aceste combinații, compușii corespunzători ai wolframului și respectiv reniului, metale din seria 5d, nu manifestă caracter oxidant. Astfel, WO_3 și Re_2O_7 reprezintă produșii finali de ardere a metalelor în aer; wolframați cum sunt $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ sau CaWO_4 se găsesc în natură sub formă de minerale, Na_2WO_4 nu are caracter oxidant.

În ce privește cea de-a doua tendință, aceasta este ilustrată de faptul că metale ca: Cr, Mn, Fe, Co, Ni formează combinații stabile în stări de oxidare II sau III ca: Cr_2O_3 , MnCO_3 , FeO , Fe_2O_3 , CoO , NiO etc. Combinațiile în aceste stări de oxidare pentru metalele din seriile 4d și 5d însă, se obțin numai prin reducerea compușilor în stări de oxidare maxime cu reducători

puternici și în mare majoritate conțin și legături metal-metal. Marea majoritate a acestor compuși sunt reducători puternici fiind oxidați de către oxigenul din aer sau în absența acestuia sunt oxidați în prezența apei. Astfel:



Un alt aspect al acestei diferențieri este cel referitor la natura interacției chimice.

Astfel, combinațiile metalelor tranzitionale d prezintă în general un procent de covalență mult mai mare decât combinațiile metalelor s și p. Aceasta poate fi interpretată într-o primă aproximație pe baza efectelor de ecranare scăzute exercitate de electronii din subnivelele d față de sarcina nucleară. Aceasta înseamnă că electronii exteriori sunt supuși în acest caz unei sarcini nucleare efective mai mari, care crește cu creșterea lui Z. Ca efect al acestei sarcini nucleare efective, electronii exteriori ai metalelor tranzitionale d vor fi implicați mai greu în interacția chimică. Aceasta explică reactivitatea chimică mai scăzută a acestor metale. Pe de altă parte, sub influența unei sarcini nucleare efective mari eliminarea electronilor de valență și formarea cationilor este mult mai puțin avnatjoasă comparativ cu împerecherea spinilor electronilor și în consecință cu formarea legăturilor covalente chiar în cazul unor combinații pentru care unele proprietăți cum ar fi structura cristalină adoptată de acestea ar indica prezența unei interacții electrostatice, o serie de alte proprietăți nu concordă în totalitate cu această concluzie. Aceasta este o consecință a suprapunerii peste legătura ionică a unor alte tipuri de legătură, cum este cea covalentă sau chiar metalică.

Aprecieri calitative asupra unor contribuții de legătură covalentă în compuşii considerați ionici se pot face pe baza regulilor lui Fajans. În elaborarea acestor reguli, Fajans a luat în considerație polarizarea învelișurilor electronice ale anionilor sub influența câmpului electric al cationilor care, la limită, duc la transformarea unei legături ionice într-una covalentă. Astfel, cu cât câmpul electric creat de cationi este mai puternic, cu atât învelișul electronic al anionilor va fi mai deplasat spre cationi, speciile anionice și cationice pierzându-și individualitatea, iar legătura chimică devenind mai covalentă.

Să vedem în continuare, în ce condiții crește tăria câmpului electric al cationilor. Acesta va fi cu atât mai puternic cu cât sarcina cationilor va fi mai mare, raza mai mică și penultimul strat electronic mai penetrabil (având o structură diferită de 2 sau 8 electroni). Ori, acestea sunt tocmai caracteristici ale cationilor metalelor tranzitionale. Dacă se reunesc primii doi factori în expresia potențialului ionic reprezentat prin raportul între sarcina și raza cationului ($\varphi = \frac{+n}{r_c}$) înseamnă că o valoare mai mare

pentru aceasta va indica un procent mare de covalență pentru produșii formați. Mai mult decât atât, pentru cationi cu aceeași sarcină și rază, combinațiile formate vor fi mai covalente pentru cationii cu înveliș electronic diferit de cel de dublet sau de octet, înveliș ce asigură o ecranare slabă a câmpului electric generat de cation față de exteriorul acestuia.

În concluzie, din cele menționate rezultă că, combinațiile ce conțin cationi ai metalelor tranzitionale este de așteptat să fie mai covalente decât cele ce conțin cationi ai metalelor s și p cu aceeași sarcină. Pe de altă parte, combinațiile aceluiași metal sunt cu atât mai covalente cu cât starea de oxidare a acestuia într-o combinație dată este mai mare.

Creșterea gradului de covalență în combinațiile metalelor tranzitionale comparativ cu combinațiile similare ale metalelor din grupele principale produc modificări ale unor proprietăți ale acestora. Astfel, o primă influență exercitată de creșterea gradului de covalență se manifestă asupra structurii cristaline, producând

distorsiuni de la prototipurile structurale ionice, care la limită pot determina scăderea numărului de coordinație.

De asemeni, solubilitatea în apă a combinațiilor cu o apreciabilă contribuție de covalență prezintă o tendință de scădere, crescând solubilitatea în solvenți organici.

Caracterul bazic al combinațiilor oxihidrogenate ale metalelor tranziționale este diminuat ca o consecință a creșterii gradului de covalență la legătura chimică; în acest caz apar frecvent hidroxizi cu caracter amfoter sau chiar cu o funcție acidă mai pronunțată decât cea bazică.

Tot ca urmare a tendinței de creștere a caracterului covalent al legăturii chimice, multe combinații ale metalelor tranziționale funcționează ca acizi Lewis și în interacție cu baze Lewis, prezintă capacitatea de a forma un mare număr de combinații complexe.

Proprietățile magnetice ale combinațiilor metalelor tranziționale d sunt diferite de cele ale metalelor din grupele principale. Astfel, marea majoritate a combinațiilor formate de metalele tranziționale d sunt paramagnetice pe când, cele ale metalelor s și p sunt diamagnetice.

Fac excepție de la această comportare combinațiile corespunzătoare stării de oxidare de grupă care sunt diamagnetice precum și combinațiile în stări de oxidare inferioare care conțin și legături metal-metal, care pot fi diamagnetice sau pot prezenta un moment magnetic mai mic decât cel așteptat.

Referitor la culoarea combinațiilor se constată următoarele trăsături generale:

- spre deosebire de combinațiile metalelor s și în parte ale metalelor p care sunt incolore, marea majoritate a combinațiilor metalelor tranziționale d sunt colorate atât în stare solidă cât și în soluție;

- cum componentele acestor combinații sunt incolore, apariția culorii trebuie asociată cu formarea combinațiilor;

- culoarea combinațiilor metalelor tranziționale poate fi generată de tranziții electronice între nivelele d ale ionului metalic, scindate în câmpuri de diverse simetrii; acestea se mai numesc *tranziții d-d*;

– datorită faptului că diferența de energie între nivelele d este relativ mică, benzile $d-d$ sunt situate în domeniul vizibil al spectrului ($12500+25000\text{ cm}^{-1}$);

– o combinație apare cu culoarea albă atunci când reflectă sau permite să treacă toate radiațiile din domeniul vizibil al spectrului și cu culoare neagră când absoarbe toate radiațiile din vizibil. Combinațiile colorate absorb selectiv numai unele dintre radiațiile din spectrul vizibil și apar în culoarea complementară celei absorbite.

În tabelul 2 este prezentat spectrul vizibil împreună cu culorile absorbite și cele complementare.

Tabelul 2. Lungimea de undă absorbită, culoarea absorbită și culoarea complementară

Lungimea de undă absorbită $\lambda(\text{nm})$	Culoarea spectrală absorbită	Culoarea complementară
400-435	violet	galben-verde
435-480	albastru	galben
480-490	albastru-verde	portocaliu
490-500	verde-albastru	roșu
500-560	verde	purpuriu
560-580	galben-verde	violet
580-595	galben	albastru
595-605	portocaliu	albastru-verde
605-760	roșu	verde-albastru

Există totuși și combinații a căror culoare nu poate fi generată de tranziții $d-d$. Acesta este cazul combinațiilor metalelor tranziționale în stări de oxidare de grupă pentru care ionul metalic are configurație d^0 , precum și a celor cu configurație d^{10} (Cu^+ , Ag^+ , Au^+) care ar trebui să fie incolore.

Cu toate acestea, dintre halogenurile metalelor din grupa a IV-a B (Ti, Zr, Hf), TiBr_4 și Ml_4 sunt slab colorate și culoarea scade în intensitate de la TiI_4 la HfI_4 . De asemenea, în cazul halogenurilor de Cu(I) , Ag(I) și Au(I) se constată o intensificare a

culorii în sensul $Cu < Ag < Au$ pentru un halogen dat și în sensul $MF < MCl < MBr < MI$ pentru un ion metalic dat. Aceasta înseamnă că banda de absorbție răspunzătoare de apariția culorii se deplasează treptat spre lungimi de undă mai mari (energii mai mici).

Tranziția electronică care generează culoarea este una de *transfer de sarcină* care poate fi de la metal \rightarrow nemetal sau inversă. Asemenea benzi sunt situate în multe cazuri în ultravioletul apropiat și în acest caz combinațiile sunt incolore. Dacă însă, privim acest transfer de densitate de sarcină ca un proces de oxido-reducere (fără o separare completă de sarcină), atunci, cu cât cei doi componenți participă mai ușor la procesul redox cu atât tranziția se realizează cu o energie mai mică și banda respectivă apare la lungimi de undă mai mari (în vizibil) iar combinațiile apar colorate.

Dacă revenim la exemplele de mai sus, scăderea în intensitate a culorii iodurilor $M I_4$ ($M = Ti, Zr, Hf$) se corelează cu scăderea caracterului oxidant al $M(IV)$ (sau creșterea stabilității acestei stări de oxidare de la $Ti(IV)$ la $Hf(IV)$). Aceasta înseamnă că transferul de sarcină are loc de la anionul I^- la ionul metalic și banda răspunzătoare de acest transfer se deplasează spre ultraviolet.

Asemenea transfer are loc și pentru restul halogenurilor MX_4 ($X = F, Cl, Br, I$) dar cum afinitatea pentru electroni a halogenilor crește în seria $I < Br < Cl < F$, un asemenea transfer se realizează cu energie mai mare, benzile corespunzătoare sunt situate în domeniul ultraviolet al spectrului, halogenurile fiind incolore.

Benzile cu transfer de sarcină au intensitate mult mai mare decât benzile d-d și imprimă o culoare mult mai intensă compușilor respectivi. Aceste benzi au o mare valoare în chimia analitică pentru identificarea anumitor cationi sau pentru determinarea cantitativă a acestora.

Alte exemple de apariție a culorii ca urmare a unor benzi de transfer de sarcină sunt cele ale ionilor MnO_4^- , CrO_4^{2-} sau VO_4^{3-} . În acești oxoanioni $Mn(VII)$, $Cr(VI)$ și respectiv $V(V)$ au configurația d^0 . Totuși ionul MnO_4^- are o bandă intensă în spectrul vizibil la 540-560 nm (18600 cm^{-1}) ceea ce explică culoarea purpurie a acestuia. În cazul CrO_4^{2-} banda de transfer de sarcină răspunzătoare de culoarea galbenă a acestuia apare în

spectru la 375-450 nm (26800 cm^{-1}). Ionul VO_4^{3-} prezintă o bandă de transfer de sarcină la 270 nm (36900 cm^{-1}), în domeniul ultraviolet, fiind incolor.

În acești oxoanioni transferul de sarcină are loc de la un orbital localizat pe atomul de oxigen la un orbital d vacant al metalului.

Asemenea transfer are loc la o energie cu atât mai mică cu cât metalul în starea de oxidare de grupă are caracter mai puternic oxidant, adică primește mai ușor electroni, reducându-se. Cum caracterul oxidant al speciilor respective scade după secvența $\text{Mn(VII)} > \text{Cr(VI)} > \text{V(V)}$ energia tranzițiilor va crește în acest sens și culoarea scade în intensitate de la violet – galben – incolor.

Deoarece caracterul oxidant al metalelor în stare de oxidare de grupă scade în grupă cu creșterea lui n în acest sens va crește energia tranzițiilor de transfer de sarcină, deplasându-se spre ultraviolet și ca urmare, oxoanionii devin incolori.

11.1. COMBINAȚII OXIHIROGENATE ALE METALELOR TRANZIȚIONALE

Hidroxizii reprezintă o clasă importantă de combinații anorganice fiind cunoscuți pentru majoritatea elementelor cu caracter metalic.

Nu se cunosc hidroxizi de la metalele platinice, de la elementele din grupele IVB, VB, VIB (excepție Cr(II) și Mo(II)), VIIB (excepție Mn(II)) precum și de la Cu(I) , Ag(I) , Hg(II) , Sn(IV) și Pb(IV) . La tratarea soluțiilor sărurilor acestor metale cu soluții bazice se separă oxizi hidratați cu un conținut variabil de apă.

În lucrarea de față se va studia obținerea și proprietățile unor hidroxizi ai metalelor tranziționale.

Principiul metodei

Hidroxizii metalelor tranziționale, cu excepția argint(I), cupru(I), mercur(II), crom(III) și fier(III) care formează oxizi hidratați, se pot obține prin tratarea sărurilor solubile ale acestor elemente cu hidroxizi alcalini sau hidroxid de amoniu.

Materiale și reactivi

Materiale

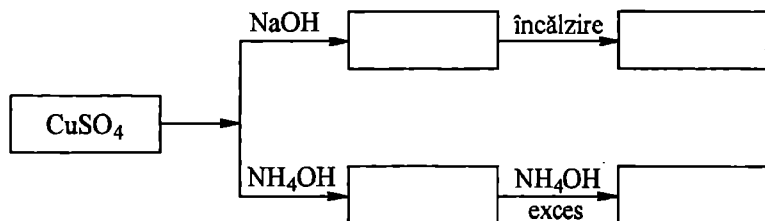
eprubete
clește de lemn

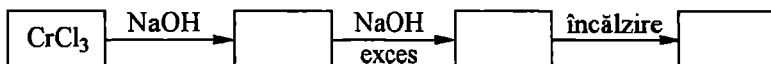
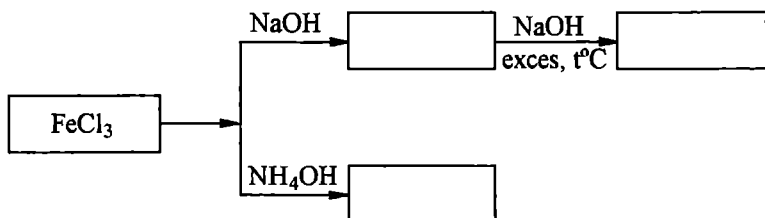
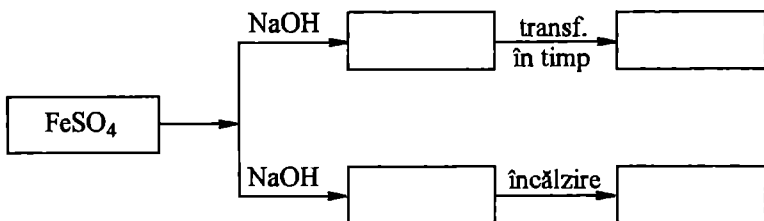
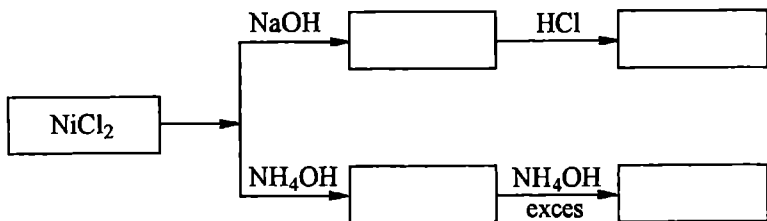
Reactivi

clorură de aluminiu sol. 10%
sulfat de cupru sol. 10%
clorură de cobalt (II) sol. 10%
clorură de crom (III) sol. 10%
sulfat de fier (II) sol. 10%
clorură de fier (III) sol. 10%
clorură de mercur (II) sol. 10%
azotat de argint sol. 1%
hidroxid de sodiu sol. 30%
hidroxid de amoniu sol. 25%
acid clorhidric conc.

Mod de lucru

Se ia în eprubete câte 1ml din soluțiile diluate ale sărurilor menționate în schemă și se efectuează reacțiile indicate:



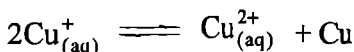


Pentru fiecare etapă din schemă se vor scrie ecuațiile reacțiilor chimice împreună cu observațiile corespunzătoare. Se va ține cont de faptul că speciile care se formează în cazul Fe(III), Cr(III), Hg(II) și Ag(I) nu sunt de tip hidroxid.

11.2. COMBINAȚII DE CUPRU ÎN STĂRI DE OXIDARE INFERIOARE ȘI SUPERIOARE

Cuprul formează două serii importante de combinații în stare de oxidare I și respectiv, II, dar se cunosc un număr redus de combinații și în stare de oxidare III.

Ionul Cu(I) formează în general compuși diamagnetici și incolori; în marea majoritate a combinațiilor legătura are un caracter predominant covalent. Singurii compuși ai Cu(I) care sunt stabili în soluție apoasă sunt compușii simpli greu solubili sau combinațiile complexe. Deoarece energia de hidratare a ionului Cu(II) este mult mai mare decât a Cu(I), sărurile solubile de Cu(I) disproporționează în prezența apei conform ecuației:



Combinațiile cuprului în stare de oxidare trei sunt mai puțin stabile și sunt agenți oxidanți energici.

Lucrarea de față își propune obținerea unor combinații ale cuprului în starea de oxidare I și respectiv III.

11.2.1. Prepararea clorurii de cupru (I) (Metoda Denigés)

Principiul metodei

Această metodă constă în reducerea în soluție a sulfatului de cupru cu cupru metalic în prezența clorurii de sodiu.

Materiale și reactivi

Materiale

balon cu supapă Bunsen
pahar Erlenmeyer 250ml
pâlnie filtrare
cilindru gradat 25ml
pipetă

Reactivi

sulfat de cupru (II)
cupru șpan
clorură de sodiu
acid acetic glacial

Mod de lucru

Într-un balon cu supapă Bunsen se dizolvă 2,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ și 5 g NaCl în 25 ml apă și se adaugă 2,5 g șpan de cupru. Amestecul de reacție se încălzește până la dispariția culorii albastre sau verzi caracteristice combinațiilor cuprului (II). Soluția obținută se filtrează rapid, filtratul prinzându-se în 15 – 20 ml apă acidulată cu 2 – 3 picături acid acetic glacial pentru stabilizarea clorurii de cupru(I) (compus greu solubil de culoare albă).

11.2.2. Prepararea oxidului de cupru (I) folosind ca reducător glucoza

Principiul metodei

Oxidul de cupru(I), Cu_2O , se poate obține prin reacția de reducere a unei combinații solubile de Cu(II) cu reducători slabi (glucoză), în mediu bazic. Reducerea are loc ușor datorită diferenței mici între stabilitatea celor două stări de oxidare ale cuprului.

Materiale și reactivi

Materiale

2 pahare Berzelius 150ml
baghetă
pâlnie Büchner

Reactivi

sulfat de cupru (II)
glucoză sol. 1%
hidroxid de sodiu

Mod de lucru

Se prepară soluția Fehling 1 prin dizolvarea a 0,35 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ în 5 ml apă. Soluția Fehling 2 se obține prin dizolvarea a 1,2 g NaOH și 1,73 g tartrat de sodiu și potasiu în 5 ml apă.

Soluția 1 și soluția 2 se amestecă cu un volum egal de soluție de glucoză 1% (10 ml) și se fierbe amestecul de reacție. Inițial se formează un precipitat galben care la fierbere își modifică culoarea la roșu. Precipitatul roșu obținut se filtrează pe pâlnie Büchner și se spală cu apă. Compusul rezultat este stabil în aer.

11.2.3. Prepararea oxidului de cupru (III)

Principiul metodei

Oxidul de cupru (III) se obține prin oxidarea sărurilor de cupru (II) în mediu alcalin, cu oxidanți puternici. În lucrarea de față se utilizează ca oxidant peroxodisulfatul de potasiu.

Materiale și reactivi

Materiale

eprubete
pipete
cristalizer

Reactivi

sulfat de cupru (II)
peroxodisulfat de potasiu
hidroxid de sodiu

Mod de lucru

În trei eprubete se prepară soluții saturate de sulfat de cupru (II), hidroxid de sodiu și peroxodisulfat de potasiu. Pentru a observa rolul ordinei de adăugare al reactivilor se va lucra în paralel în două eprubete care conțin cantități aproximativ egale din soluția de sulfat de cupru (II). În prima eprubetă se adaugă cu o pipetă soluția de hidroxid de sodiu și apoi soluție de peroxodisulfat de potasiu. În a doua eprubetă ordinea de adăugare este inversă:

I. CuSO_4
 NaOH
 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

II. CuSO_4
 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
 NaOH

Se va observa în care eprubetă apare mai repede un precipitat brun și se va explica de ce. Compusul format este instabil, descompunându-se în mediul de reacție cu formarea unui compus greu solubil de culoare neagră.

11.3. COMBINAȚII ALE VANADIULUI ÎN DIVERSE STĂRI DE OXIDARE

Principiul metodei

Vanadiul se găsește în natură numai sub formă de combinații. În minereuri proprii este în stări de oxidare mari (IV și V); iar în minereurile altor metale pe care le substituie izomorf se găsește în stări de oxidare inferioare (II și III).

Cele mai importante minereuri de vanadiu sunt următoarele:

– patronita (o sulfură complexă care are drept component de bază $V(S_2)_2$);

– vanadinitul $Pb_5[(VO_4)_3Cl]$;

– silicați și aluminosilicați cu conținut mic de vanadiu.

Extragerea vanadiului din aceste minereuri se poate realiza prin topire alcalină oxidantă, în urma căreia vanadiul este trecut sub formă de vanadat de sodiu.

Lucrarea de față are drept scop obținerea și punerea în evidență a stabilității combinațiilor de vanadiu în diverse stări de oxidare. În acest scop se poate pleca de la $NaVO_3$ (obținut prin prelucrarea minereurilor) prin reacții cu reducători de tărie diferită.

Materiale și reactivi

Materiale

2 baloane cu supapă Bunsen
pahar Berzelius 150 ml
cilindru gradat 25 ml
baghetă

Reactivi

vanadat de sodiu
acid clorhidric conc.
acid oxalic
zinc șpan

Mod de lucru

Soluția obținută prin dizolvarea a 0,1 g vanadat de sodiu în 30 ml apă se acidulează cu 6 ml acid clorhidric concentrat; amestecul rezultat se împarte în două porțiuni și se folosește pentru obținerea compuşilor de vanadiu în stări inferioare de oxidare.

După cum se cunoaște, vanadiul, metal tranzițional din grupa VB formează combinații în stări de oxidare cuprinse între II și V. Starea de oxidare cinci are pentru vanadiu aproximativ aceeași stabilitate ca și starea de oxidare patru. Stările de oxidare doi și trei se obțin mai greu și manifestă caracter reducător.

În balonul 1 prevăzut cu supapă Bunsen, se adaugă un vârf spatulă acid oxalic și se încălzește până la apariția unei colorații albastre stabile (caracteristică ionului VO^{2+}).

În balonul 2, prevăzut cu supapă Bunsen, se adaugă câteva granule de zinc și se încălzește. Apare o colorație albastră (caracteristică $V(IV)$) care trece destul de repede în verde (culoare

caracteristică V(III)). Se continuă încălzirea balonului până la apariția culorii violet (caracteristică V(II)). Pentru a ajunge la ultima stare de oxidare este necesar ca în balon să existe în permanență atât zinc cât și acid clorhidric. În acest caz reducerea este efectuată de hidrogenul în stare născândă.

După ce se ajunge la culoarea violet, se scoate dopul balonului, lăsând să aibă loc procesele de oxidare, ordinea de modificare a culorilor fiind inversă.

Temă

1. Se va face o schemă a procesului de extracție a vanadiului din minereuri, de reducere a compușilor obținuți în condițiile menționate și de oxidare a speciilor reduse.
2. Se vor scrie ecuațiile următoarelor reacții:
 - topirea alcalină oxidantă a: $V(S_2)_2$, $VSiO_3$, VSO_4 , $V_2(SO_4)_3$, VO , V_2O_3 , VO_2 ;
 - reducerea $NaVO_3$ cu: $H_2C_2O_4$, Na_2SO_3 , Zn în condițiile menționate;
 - reoxidarea compușilor obținuți inițial prin reducere.
3. Se va modela structura ionilor $[VO(H_2O)_5]^{2+}$, $[V(H_2O)_6]^{n+}$ ($n = 2, 3$).

11.4. COMBINAȚII ALE CROMULUI

Cromul prezintă în compușii săi diverse stări de oxidare (0, I, II, III, IV, V și VI). Compușii cei mai stabili ai cromului corespund stării de oxidare III și deci combinațiile care conțin cromul în stări de oxidare mai mari au caracter oxidant iar cei care conțin cromul în stări de oxidare mai mici au caracter reducător.

Dintre compușii care conțin cromul în stări de oxidare mai mici vom studia acetatul de crom (II) iar pentru cei care conțin cromul în stări de oxidare mai mari anhidrida cromică și compușii peroxocromici. Compușii peroxocromici prezintă un interes deosebit atât din punct de vedere teoretic cât și aplicativ. Aceste combinații sunt oxidanți puternici iar în chimia analitică se utilizează în reacția de identificare a cromului.

11.4.1. Prepararea acetatului de crom (II)

Principiul metodei

Deși sărurile diferiților ioni metalici cu anionul acetat sunt cunoscute de multă vreme, reprezentând frecvent materia primă pentru obținerea altor combinații, problemele structurale pe care acetajii metalelor tranziționale le ridică sunt foarte complicate și au fost rezolvate abia în ultimii ani.

Necesitatea analizei atente și a reformulării acestor compuși a fost determinată de neconcordanța dintre considerarea lor ca simple săruri și o serie de fapte experimentale (proprietățile magnetice și optice, distanțele interatomice metal – metal). Studiile sistematice au condus la evidențierea unor structuri neobișnuite în care ionii acetat funcționează ca liganzi.

Lucrarea de față are drept scop obținerea unuia dintre reprezentanții seriei de acetaji ai metalelor tranziționale și anume acetatul de crom (II).

Reducerea speciilor de crom la Cr(II) se poate realiza numai cu reducători puternici și în absența oxigenului din aer. Combinațiile de Cr(II) stabile sunt numai cele greu solubile, pe când cele solubile se oxidează ușor la Cr(III).

Materiale și reactivi

Materiale

balon cu supapă Bunsen
cilindru gradat 10ml
pahar Berzelius 250ml

Reactivi

bicromat de potasiu
acid clorhidric conc.
acetat de sodiu soluție saturată

Mod de lucru

Se cântăresc 0,5 g bicromat de potasiu și se pun într-un balon cu fund rotund prevăzut cu supapă Bunsen. Se adaugă 10 ml acid clorhidric concentrat și se încălzește amestecul de reacție pe sită cu o falcă mică până încetează degajarea de clor (fără a se pune dopul la balon). La soluția verde obținută (care conține ioni de crom (III)) se adaugă granule de zinc, se adaptează balonului o supapă Bunsen și se reduce Cr(III) la Cr(II) continuând încălzirea.

Sfârșitul reacției este indicat de apariția culorii albastre caracteristice ionului de Cr(II) în soluție. Soluția obținută se decantează în 10 – 20 ml soluție saturată de acetat de sodiu, când apare un precipitat roșu de acetat de crom (II). În prezența unei cantități insuficiente de acetat de sodiu, acetatul de Cr(II) nu precipită apărând doar o soluție de culoare roșie.

Temă

1. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice implicate în obținerea $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
2. Precizați precauțiile necesare în obținerea $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
3. Să se explice de ce nu precipită acetatul de Cr(II) chiar dacă se adaugă o cantitate stoichiometrică de acetat de sodiu, fiind necesar un exces din acest reactiv.

11.4.2. Prepararea anhidridei cromice

Principiul metodei

Anhidrida cromică (CrO_3) se prepară prin acțiunea unui exces de acid sulfuric concentrat asupra unei soluții saturate de bicromat de sodiu sau de potasiu. S-ar putea folosi și un alt acid tare însă H_2SO_4 are calitatea de a funcționa și ca agent de deshidratare, reținând apa care rezultă din reacție și care altfel ar dilua soluția, obținându-se un amestec de acizi policromici solubili.

Materiale și reactivi

Materiale

pahar Berzelius 100ml
cilindru gradat 5ml
pâlnie cu masă filtrantă
vas filtrare vid

Reactivi

bicromat de sodiu
acid sulfuric conc.

Mod de lucru

Pentru obținerea anhidridei cromice se utilizează o cantitate de bicromat de sodiu corespunzătoare la a suta parte din masa

moleculară a acestuia și o cantitate de acid sulfuric corespunzătoare la a suta parte din masa a patru moli de acid sulfuric (densitatea acidului sulfuric 98% este $1,83 \text{ g/cm}^3$).

Bicromatul se dizolvă în cantitatea de apă corespunzătoare obținerii unei soluții saturate la 50°C .

La soluția saturată de bicromat de sodiu, încălzită la $50 - 60^\circ\text{C}$, se adaugă acidul sulfuric concentrat. Apare un precipitat roșu care se filtrează pe pânză cu masă filtrantă.

Se dau $M(\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 261,9$ și solubilitățile acestuia la diverse temperaturi (tab. 3).

Tabelul 3. Solubilitatea $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ în funcție de temperatură

T($^\circ\text{C}$)	40	50	60	70
S($\text{g}/100\text{cm}^3$)	220,5	248,4	283,0	323,8

Temă

1. Scrieți ecuația reacției de obținere a CrO_3 și menționați condițiile ce trebuie respectate pentru obținerea acestei combinații.
2. S-ar putea folosi ca reactant și alt acid în locul acidului sulfuric? De ce se preferă H_2SO_4 ?
3. Ce se întâmplă în cazul în care soluția de bicarbonat nu este saturată? Care sunt compușii ce se formează în acest caz?
4. În funcție de natura legăturii chimice existente în CrO_3 , precizați caracterul acido-bazic al acestui compus.
5. Ce se formează prin reacția dintre CrO_3 și NaOH în soluție? Dar prin tratarea soluției respective cu o cantitate de acid în exces față de cantitatea stoichiometrică?
6. Cu ce oxid al unui nemetal prezintă proprietăți similare CrO_3 ? Care sunt acestea? Care sunt structurile posibile ale CrO_3 ?

11.4.3. Prepararea compușilor peroxocromici

Principiul metodei

Materiale și reactivi

<i>Materiale</i>	<i>Reactivi</i>
pahar Berzelius 50ml	bicromat de potasiu
cilindru gradat 5ml	acid sulfuric sol. 20%
eprubete	eter etilic
pipetă	apă oxigenată sol. 30%
cristalizor	hidroxid de potasiu sol. 12,5%

a) În mediu acid (CrO_5)

Se dizolvă 0,5 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ în 5 ml apă distilată. Soluția se acidulează cu câteva picături de acid sulfuric 20%. Eprubeta cu soluția obținută se răcește bine la gheață și se adaugă 1 – 2 ml eter și 2 – 3 picături apă oxigenată 30% fără a se agita. Compusul extras în stratul eteric, de culoare albastră este $\text{CrO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{OEt}_2$. Prin adăugare treptată cu pipeta a unei soluții de NaOH sau KOH la amestecul de reacție până la pH neutru (în absența eterului) se obține un peroxocompus de culoare violetă, cu compoziția $\text{K}[\text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{OH}]$. Acelaș compus se formează și direct în mediu neutru.

b) În mediu alcalin (K_3CrO_8)

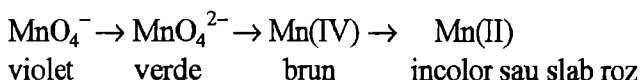
La o soluție care conține 0,5 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ în 1,25 ml apă se adaugă 5 ml de KOH 12,5% și se răcește amestecul într-o baie de gheață. La soluția bine răcită se adaugă în picătură 2,5 ml apă oxigenată 30% și se lasă soluția să stea la gheață până când se separă cristalele roșii de peroxocromat de potasiu. Compusul obținut este $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$.

Temă

1. Să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice de obținere a peroxocompușilor și să se menționeze rolul apei oxigenate.
2. Care este starea de oxidare a cromului în aceste combinații?
3. Prin ce metode se poate pune în evidență starea de oxidare a cromului?
4. Care este formula structurală a acestor specii?

11.5. COMBINAȚII ALE MANGANULUI ÎN DIVERSE STĂRI DE OXIDARE

Manganul este element cu caracter metalic situat în grupa a VII-a B în sistemul periodic și ca toate metalele tranziționale poate forma combinații într-un număr mare de stări de oxidare (0, II, III, IV, VI, VII). În combinațiile carbonilice poate să apară și în stări formale de oxidare -1, +1 și respectiv -2. Starea de oxidare cea mai stabilă este Mn(II). Manganul în stări de oxidare mai mari decât II manifestă caracter oxidant. Natura produșilor de reacție depinde de pH. De asemenea, în mediu bazic, Mn(II) se oxidează parțial în prezența oxigenului din aer la Mn(III) și Mn(IV). Trecerea de la o stare de oxidare la alta este marcată de modificarea culorii, astfel:



Materialle și reactivi

Materialle

eprubete
pipete

Reactivi

permanganat de potasiu soluție saturată
sulfat de mangan (II) sol. 10%
acid sulfuric conc.
hidroxid de sodiu sol. 30%
sulfit de sodiu
apă oxigenată sol. 30%

I. Sisteme Mn (VII)/S(IV)

În trei eprubete care conțin fiecare aproximativ 1 ml soluție KMnO_4 se adaugă:

1. acid sulfuric și sulfit de sodiu;

2. sulfit de sodiu;

3. hidroxid de sodiu și sulfit de sodiu.

– se va observa variația de culoare în fiecare caz;

– se vor scrie ecuațiile reacțiilor chimice;

– se vor formula concluzii privind evoluția sistemului $\text{Mn}^{+7}/\text{S}^{+4}$

în funcție de pH-ul mediului de reacție.

II. Sisteme Mn(VII)/O₂⁻².

În patru eprubete care conțin fiecare aproximativ 1 ml soluție KMnO₄ se adaugă:

1. acid sulfuric și apă oxigenată;
2. apă oxigenată;
3. hidroxid de alcalin și apă oxigenată foarte diluată;
4. soluție de sulfat de mangan.

– se va preciza rolul apei oxigenate în primele trei procese;

– se vor observa variațiile de culoare și se vor scrie ecuațiile corespunzătoare fiecărei reacții;

– se vor compara rezultatele experiențelor din seturile I și II și se vor formula aprecieri privind dependența puterii oxidante a permanganatului de potasiu de pH-ul mediului de reacție.

II. Sisteme Mn(II)/O₂⁻²

În cinci eprubete conținând fiecare aproximativ 1 ml soluție MnSO₄ se adaugă:

1. acid sulfuric și apă oxigenată;

2. apă oxigenată;

3. hidroxid de alcalin și apă oxigenată la rece, în picătură și sub agitare, până la stabilizarea sistemului;

4. hidroxid de alcalin și apă oxigenată la cald;

5. soluție hidroxid alcalin 0,1 M.

– se vor observa variațiile de culoare și se va preciza rolul apei oxigenate;

– se vor scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc în fiecare caz.

Cumulând rezultatele experiențelor din seturile II și III se vor formula schemele redox ale proceselor în care este implicată apa oxigenată la diverse valori de pH.

Temă

1. Care este produsul reacției sărurilor de mangan (II) cu azotat de potasiu în topitură alcalină? Dar cu clorat de potasiu?
2. Cum se comportă MnO₂ față de oxidanți și reducători? Dați exemple, în funcție de pH-ul mediului de reacție.

11. 6. PREPARAREA HEXANITROCOBALTIATULUI (III) DE SODIU $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Principiul metodei

Hexanitrocobaltiatul (III) de sodiu este o combinație complexă utilizată în chimia analitică la identificarea ionului de potasiu. Pentru obținerea acestei combinații se oxidează inițial o sare de Co(II) la Co(III), această stare de oxidare stabilizându-se sub forma combinației complexe în prezența unui azotit. Se știe că în combinațiile simple cobaltul este stabil în stare de oxidare II.

Materiale și reactivi

Materiale

2 pahare Berzelius 150ml
vas barbotare aer
cilindru gradat 5ml
pâlnie filtrare
pahar Erlenmeyer 250ml
pâlnie Büchner
vas filtrare vid

Reactivi

azotat de cobalt (II)
azotit de sodiu
acid acetic sol. 50%
alcool etilic

11.6.1. Metoda oxidării cu aer

Mod de lucru

Se dizolvă la cald 6 g azotit de sodiu în cantitatea minimă de apă. Soluția obținută se răcește la 40 – 50°C și se adaugă 2 g azotat de cobalt (II). La acest amestec se adaugă agitând continuu 2 ml soluție de acid acetic 50%, la nișă. După ce încetează degajarea de gaz, se trece prin soluție timp de 30 minute un curent puternic de aer. Dacă azotitul de sodiu este impurificat cu azotit de potasiu, soluția de culoare galben-portocaliu obținută se tulbură după un timp (datorită formării $\text{NaK}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, precipitat de culoare galbenă). În acest caz, se filtrează soluția tulbure pe un filtru cutat, în filtrat trecând hexanitrocobaltiatul (III) de sodiu, solubil, iar reziduiul rămas pe hârtia de filtru conține hexanitrocobaltiatul (III) de sodiu și potasiu și sărurile de cobalt (II) neoxidate. Se spală reziduul de 2 – 3 ori cu câte 2 -3 ml apă caldă pentru extragerea hexanitrocobaltiatul (III) de sodiu

reținut în precipitat. În filtratul galben-portocaliu, bine răcit se adaugă sub agitare continuă alcool etilic 96% până la precipitarea totală a combinației complexe. Dacă filtratul se lasă la evaporare lentă în timp cristalizează hexanitrocobaltiatul (III) de sodiu. Compusul greu solubil, obținut prin precipitare cu alcool, se filtrează pe pâlnie Büchner, se spală de 2 – 3 ori cu cantități mici de alcool și se usucă la aer.

11.6.2. Metoda oxidării cu perhidrol

Materiale și reactivi

Materiale

2 pahare Berzelius 150ml
cilindru gradat 5ml
pâlnie filtrare
pahar Erlenmeyer 250ml
pâlnie Büchner
vas filtrare vid

Reactivi

azotat de cobalt (II)
azotit de sodiu
acid acetic sol. 50%
alcool etilic
apă oxigenată sol. 30%

Mod de lucru

Oxidarea cobaltului de la Co(II) la Co(III) se poate realiza și cu perhidrol la rece. Soluția obținută prin amestecarea azotitului de sodiu, azotatului de cobalt (II) și acidului acetic în aceleași rapoarte ca la metoda oxidării cu aer, se răcește la gheață și se adaugă aproximativ 1 ml perhidrol. Se lasă un timp la temperatura camerei, pentru definitivarea oxidării, după care se elimină excesul de perhidrol prin încălzirea soluției pe baie de apă. Soluția răcită se prelucrează în continuare ca la prima metodă.

Temă

1. Scrieți ecuațiile reacțiilor de obținere a $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ prin cele două metode.
2. De ce sarea de sodiu este solubilă în apă iar cea de sodiu și potasiu este greu solubilă?
3. Cunoscând configurațiile electronice ale Co(II) și Co(III) ce diferențe pot apare între cele două specii?

11.7. OBȚINEREA UNEI PASTE MAGNETICE

Principiul metodei

Pe lângă oxizii simpli de forma A_xB_y , elementele cu caracter metalic formează o varietate mare de oxizi de forma $A_xB_yO_z$, specii cunoscute sub numele de oxizi micști.

Pentru un număr mare de oxizi micști structura cristalină poate fi privită ca un ansamblu de ioni O^{2-} într-un aranjament compact în care ionii pozitivi cu volum mic ocupă interstițiile rețelei, unii având preferință pentru golurile octaedrice iar alții pentru cele tetraedrice..

Lucrarea de față își propune obținerea unui oxid mixt din clasa spinelilor, cunoscut sub numele de magnetit, care conține în golurile rețelei ioni de Fe(II) și Fe(III). Acest oxid mixt se obține prin precipitare în mediu bazic dintr-un amestec de săruri de Fe(II) și Fe(III) aflate în raport stoechiometric.

Materiale și reactivi

Materiale

pahar Berzelius 600ml
cilindru gradat 100ml
baghetă
magnet
eprubetă

Reactivi

alaun de amoniu și fier
sulfat de fier (II)
hidroxid de sodiu sol. 25%
clorură de bariu

Mod de lucru

Se dizolvă la cald în 90 ml apă, 5 g alaun de fier și amoniu și 1,4 g sulfat de fier(II). După răcirea soluției se adaugă în jet, sub agitare continuă, 10 ml soluție amoniac până când precipitatul negru se aglomerează într-o masă compactă (este posibil să nu fie necesară întreaga cantitate de amoniac, excesul provocând apariția unui precipitat brun roșcat de $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$).

Se lasă precipitatul să se depună, se decantează soluția și se spală de mai multe ori cu apă, prin decanare, până la reacție negativă pentru ionii sulfat. Se verifică proprietățile magnetice ale suspensiei obținute. Pasta magnetică astfel obținută se păstrează, ușor umedă în borcan.

Temă

1. Având în vedere cantitatea de reactanți (compuși ce conțin fier) stabiliți raportul de combinare Fe(II) : Fe(III) în compusul format considerând că reacția este totală.
2. Scrieți ecuația reacției de obținere a magnetitului.
3. Cunoscând faptul că magnetitul adoptă rețea de tip spinel invers, indicați tipul de gol ocupat de Fe(II) și Fe(III).

11.8. OBTINEREA DE OXIZI MICȘTI AI COBALTULUI (II)

Cobaltul (II) formează un număr mare de oxizi micști. Doi dintre aceștia, care au aplicații în chimia analitică vor fi obținuți în lucrarea de față.

1. Obținerea albastrului Thenard

Sărurile de aluminiu calcinate cu hidroxid de sodiu și stropite cu o soluție de sare de cobalt formează o masă albastră de oxid mixt. (CoAl_2O_4) cunoscut sub numele de albastru Thenard.

2. Obținerea verdelui Rinman

Sărurile de zinc calcinate cu hidroxid de sodiu formează o masă galbenă la cald și albă la rece (ZnO). Dacă se stropește această masă cu o soluție de sare de cobalt și se calcinează din nou, masa se colorează în verde (culoare specifică CoZnO_2).

Reacțiile se vor efectua pe un ciob de porțelan care se introduce direct în flacăra.

12. PERICOLE DE ACCIDENTARE ÎN LABORATOARELE DE CHIMIE

Pericolele de accidentare și îmbolnăvire profesională (riscuri) specifice laboratoarelor de chimie sunt generate, în principal, de reactivii și aparatura utilizată precum și de incompatibilitatea dintre diverse substanțe.

12.1. REACTIVII

Reactivii chimici reprezintă totalitatea substanțelor care se utilizează în laboratoarele de chimie. În cele mai multe cazuri, reactivii sunt substanțe ale căror proprietăți sunt cunoscute, dar, în laboratoarele de chimie, în special în cele destinate cercetării, se manipulează deseori și substanțe noi, uneori complet necunoscute.

Din punctul de vedere al securității muncii, respectiv al pericolului principal pe care îl prezintă, reactivii se pot clasifica astfel:

- reactivi toxici;
- reactivi caustici;
- reactivi inflamabili;
- reactivi explozivi;
- reactivi radioactivi.

12.1.1. Reactivi toxici

Reactivii toxici sunt acele substanțe care, pătrunzând în organism, au o acțiune dăunătoare, tulburând funcțiunile acestuia și provocând intoxicații. În funcție de concentrația substanței pătrunse în organism, reactivii utilizați în laboratoarele de chimie pot provoca intoxicații acute sau cronice.

Intoxicațiile acute (accidente de muncă) se produc atunci când reactivii toxici pătrund în organism în cantitate mare și într-un interval scurt de timp și se caracterizează prin tulburări interne și imediate ale organismului. Intoxicațiile cronice se datoresc pătrunderii în organism a unor cantități relativ mici de reactivi toxici, dar într-un interval mare de timp, când substanța toxică se acumulează și provoacă tulburări de durată ale organismului.

Reactivii toxici pot pătrunde în organism pe trei căi:

- pe cale respiratorie (inhalare);
- prin piele (cutanat);
- prin tubul digestiv (ingerare).

Pătrunderea reactivilor toxici pe cale respiratorie reprezintă cazul cel mai frecvent de intoxicație în laboratoarele de chimie și cu consecințele cele mai grave, deoarece absorbirea lor la nivelul celular și molecular se face mai rapid. Pe cale respiratorie pătrund în organism reactivii sub formă de gaze, vapori, fum, ceață, aerosoli sau praf.

Pătrunderea reactivilor prin piele are loc în special în cazul substanțelor lichide.

Ingerarea reactivilor toxici are caracter izolat și se produce de obicei din neglijență (prin introducerea substanței toxice în gură odată cu alimentele, la pipetări cu gura etc.).

Acțiunea reactivilor toxici asupra organismului poate să fie locală, ei acționând asupra anumitor organe sau sisteme (ex. benzenul acționează asupra sistemului nervos central) sau generală, fiind atacate toate țesăturile și organele (ex. acidul cianhidric, hidrogenul sulfurat). Nu se poate face însă o delimitare precisă între acțiunea locală și cea generală, deoarece majoritatea substanțelor toxice au în același timp o acțiune generală și una locală.

Reactivii toxici anorganici, în special cei sub formă de gaze sau vapori atacă în primul rând căile respiratorii superioare, mucoasele, sistemul nervos central și tractul gastrointestinal. Acțiunea lor este preponderent locală, fiecare substanță având în același timp o acțiune specifică. Reactivii organici au o acțiune toxică mult mai generală decât cei anorganici, producând modificări la nivelul întregului organism.

Acțiunea toxică a reactivilor este în strânsă legătură cu structura lor chimică. Această dependență este mai ușor de urmărit în cazul reactivilor organici. Astfel, la hidrocarburi toxicitatea crește odată cu creșterea numărului de atomi de carbon din moleculă. La hidrocarburile alifactice, introducerea legăturilor nesaturate în moleculă are ca urmare sporirea efectului toxic, iar ramificarea catenei conduce la scăderea toxicității. Dacă în molecula unei substanțe organice toxice se înlocuiește hidrogenul cu oxigen, sulf sau gruparea oxidril, toxicitatea crește brusc. De asemenea, introducerea grupărilor nitro- și amino- într-un nucleu aromatic are ca efect mărirea toxicității substanței respective.

Acțiunea toxică a reactivilor asupra organismului este potențată de acțiunea altor noxe. Astfel, temperatura ridicată mărește acțiunea substanțelor toxice, pe de o parte datorită creșterii volatilității acestora, iar pe de altă parte datorită accelerării circulației sanguine și facilitării absorbției prin piele. Umiditatea mare a aerului influențează, de asemenea, toxicitatea, întrucât la umidități relativ mari substanța toxică pătrunde mai ușor prin piele.

Printre reactivii toxici cei mai utilizați în laboratoarele de chimie se numără: cianurile alcaline, arsenul și compușii lui, mercurul și compușii lui, fenolul, crezoli, sărurile solubile de bariu, compușii plumbului, acidul cromic, brucina, sulfatul de metil, stricnina, sulfura de carbon, amoniacul, fosforul alb.

12.1.2. Reactivi caustici

Se numesc caustice acele substanțe care în contactul cu organismul provoacă arsuri. Arsurile chimice se caracterizează prin leziuni ale epidermei și țesutului conjunctiv, de intensitate diferită, în funcție de natura, concentrația și durata contactului cu substanța caustică.

În zona de contact cu substanța caustică se produce plaga de arsură, caracterizată prin modificări structurale și funcționale ale vaselor, țesuturilor și celulelor. Aceste modificări pot să fie reversibile sau nu. Leziunile ireversibile merg până la instituirea unei zone de necroză, datorită coagulării sângelui. Carbonizarea nu se întâlnește decât rar în arsurile chimice, fiind provocată de substanțele deosebit de caustice (acid sulfuric oleum, acid azotic concentrat etc.) sau fiind asociată cu arsuri termice.

În contact cu țesăturile, reactivii caustici provoacă deshidratarea acestora datorită higroscopicității lor, precum și degradarea proteinelor tisulare. De asemenea, substanțele caustice degradează enzimele celulare, esențiale în majoritatea proceselor vitale pentru organism.

Acțiunea reactivilor caustici asupra epidermei și țesăturilor se datorează unor reacții chimice exoterme; cantitatea de căldură degajată în aceste reacții poate să producă uneori și arsuri termice.

După localizarea lor în organism, arsurile chimice pot fi: cutanate, oculare, arsuri ale căilor respiratorii, arsuri ale tubului digestiv sau arsuri ale altor organe.

În laboratoarele de chimie, cele mai frecvente sunt arsurile cutanate, iar cele mai grave prin urmările lor, arsurile căilor respiratorii și ale tubului digestiv.

Dintre reactivii caustici cei mai utilizați în laboratoare, amintim:

- acid azotic concentrat
- acid sulfuric oleum
- acid clorhidric concentrat
- acid clorsulfonic
- acid fluorhidric anhidru
- acid formic concentrat
- anhidridă acetică
- azotat de argint
- apă oxigenată concentrată
- brom
- hidroxizi alcalini concentrați
- sulfuri alcaline concentrate

12.1.3. Reactivi explozivi

Un mare număr de reactivi utilizați în laboratoarele de chimie sunt substanțe inflamabile, care, dacă nu sunt manipulate în mod corespunzător, pot să provoace incendii.

Inflamarea este o ardere de scurtă durată a amestecului de vapori ai unei substanțe cu oxigenul din aer, datorată creșterii locale a temperaturii prin contact cu o sursă externă de căldură. Aprecierea inflamabilității unei substanțe se face pe baza punctului de inflamabilitate (Pi) care reprezintă temperatura

minimă la care vaporii unei substanțe formează cu aerul un amestec inflamabil. În funcție de punctul de inflamabilitate, reactivii pot fi grupați în următoarele categorii:

- lichide inflamabile: $P_i < 28^\circ\text{C}$ (ex. benzen, eter etilic, sulfură de carbon, acetonă etc.)

- lichide ușor inflamabile: $28^\circ\text{C} > P_i < 45^\circ\text{C}$ (ex. petrol, gazolină, terebentină, alcool metilic etc.)

- lichide combustibile: $P_i > 45^\circ\text{C}$ (ex. fenol, anilină, acizi grași etc.).

Prezentăm mai jos lista principalilor reactivi inflamabili utilizați în laboratoarele de chimie:

- acetonă
- alcool metilic
- acetat de amidon
- alcool etilic
- acetat de butil
- acetat de etil
- sulfură de carbon
- benzen
- toluen
- xilen
- eter etilic
- petrol

De asemenea, prezintă pericol de aprindere pulberile metalice (magneziu, aluminiu, fier), potasiul și sodiul în contact cu apa și fosforul alb în contact cu aerul.

11.1.4. Reactivi explozivi

Reactivii explozivi sunt cei care generează prin descompunerea lor, gaze ce pot fi puse în libertate cu ușurință. Astfel de substanțe sunt: acidul percloric și perclorații, acidul picric și sărurile sale, coloranții, nitroderivații, peroxizii, azo- și diazo-derivații, azidele etc.

Pe lângă substanțele amintite, un număr mare de gaze formează cu aerul amestecuri explozive, caracterizate prin limite de explozie (superioare și inferioare). Limitele de explozie reprezintă cantitatea de substanță, exprimată în procente, care formează cu aerul un amestec exploziv.

În tabelul (3) se prezintă principalele substanțe care formează amestecuri explozive precum și limitele lor de explozie.

**Tabelul 3. Substanțe care formează cu aerul amestecuri explozive.
Limite de explozie**

Nr. crt.	Denumirea substanței	Limite de explozie,procente volume	
		inferioară	superioară
1	Acetat de amil	1,00	10,00
2	Acetat de butil	1,40	15,00
3	Acetat de de etil	2,20	11,40
4	Acetat de metil	3,10	16,00
5	Acetilenă	1,50	82,00
6	Acetonă	1,00	15,30
7	Acid cianhidric	5,60	41,00
8	Acroleină	2,85	30,50
9	Alcool etilic	2,60	18,90
10	Alcool metilic	6,00	36,50
11	Amoniac	16,00	27,00
12	Benzen	1,35	9,50
13	Benzină solvent	0,70	6,00
14	Butan	1,60	8,50
15	Etan	3,00	15,00
16	Eter etilic	1,20	51,00
17	Formaldehidă	7,00	73,00
18	Furfurol	2,00	85,00
19	Hidrogen	4,00	75,00
20	Hidrogen sulfurat	4,30	75,50
21	Metan	5,00	16,00
22	Petrol lampant	0,70	7,50
23	Sulfură de carbon	1,00	81,30
24	Toluen	1,20	7,00
25	Xilen	1,00	7,60

O sursă importantă de accidente o constituie utilizarea necorespunzătoare a aparaturii de laborator. Din punctul de vedere al riscurilor pe care le implică, aparatura din laboratoarele de chimie poate fi împărțită în trei categorii:

- aparatură acționată electric;
- utilaje sub presiune;
- sticlărie de laborator.

12.2 STICLĂRIA DE LABORATOR

Vasele din sticlă reprezintă o parte însemnată din dotarea unui laborator de chimie. Dacă sticla din care sunt confecționate acestea nu este de bună calitate și dacă nu se respectă anumite reguli de lucru, sticlăria de laborator poate să constituie cauza unor accidente. Sticlăria de proastă calitate se sparge chiar spontan, în timpul păstrării în dulapuri, și cu atât mai ușor în timpul întrebuințării, provocând incendii, explozii, răni.

Principalele cauze care pot produce accidente sunt:

- calitatea slabă a sticlei din punct de vedere al rezistenței termice, mecanice și chimice (tensiuni interne, zgârieturi, crăpături, bule de aer incluse în masa sticlei, fire de sticlă, valuri etc.);
- manipulare, transport și depozitare necorespunzătoare;
- utilizarea unor dopuri de dimensiuni neadecvate;
- variații bruște de temperatură (încălzirea la flacără directă, turnarea unor lichide calde sau foarte reci, așezarea pe obiecte calde sau foarte reci etc.);
- nespălarea la timp a vaselor de substanțe care se întăresc;
- spălarea sticlăriei cu nisip;
- grăbirea golirii vaselor din sticlă prin aplicarea unei presiuni;
- întrebuințarea vaselor din sticlă la efectuarea unor operații care în mod normal se fac în aparatură din metal.

12.3 REACȚII PERICULOASE. INCOMPATIBILITĂȚI TIPICE

Numeroase reacții chimice pot scăpa uneori de sub control, fiind însoțite de degajări mari de căldură, de gaze și terminându-se în multe cazuri cu explozii sau împrôșcări de lichide fierbinți sau corosive. Scăparea de sub control a reacțiilor poate fi cauzată de dozarea necorespunzătoare a reactanților, lipsa agitării amestecului de reacție, lipsa aparaturii de măsură și control, supraîncălziri locale etc.

Printre reacțiile cele mai periculoase din acest punct de vedere se numără oxidările în stare lichidă, reducerile cu polisulfuri metalice alcaline, hidrogenările sub presiune, reacțiile de esterificare. De asemenea, deosebit de periculoase sunt reacțiile care se produc la

contactul sodiului cu apa, a fosforului alb și compușilor de alchilaluminiiu cu aerul, a acidului sulfuric oleum cu apa și în general la contactul dintre două substanțe incompatibile.

În laboratoarele de chimie sunt frecvente accidentele datorate incompatibilității unor substanțe. La contactul dintre două substanțe incompatibile pot să aibă loc explozii, să se formeze substanțe toxice ori caustice. Astfel, explozii se pot produce la contactul azotaților și azotiților cu substanțe organice în anumite condiții de temperatură și presiune, sau la contactul acetonei cu peroxizi. Eterul etilic, acidul acetic, pulberile metalice etc., în contact cu aerul, în anumite condiții, pot da naștere la incendiu. Reacția dintre clorați, perclorați sau hipocloriți cu substanțele reductoare degajă clor iar sulfurile alcaline cu acizii pun în libertate hidrogen sulfurat, substanțe deosebit de toxice.

În tabelul (4) se prezintă principalele substanțe incompatibile utilizate în laboratoarele de chimie, menționându-se efectul reacției dintre ele și factorii care provoacă sau accelerează acest efect.

Tabelul 4. Incompatibilități tipice

Substanța	Incompatibilitatea	Efectul și periculozitatea	Factorii ce provoacă sau accelerează
1	2	3	4
Bromuri alcaline	acizi tari	acid bromhidric	contact
Clorați-perclorați	apă-alkalii	acid clorhidric	contact
Acid clorhidric (soluție)	substanțe reducătoare	clor	contact
Hipocloriți	acizi tari	clor	contact
Sulfuri alcaline	acizi	clor	contact
Azotiți, azotați	oxidanți	oxizi de azot	contact
Derivați clorurați ai fosforului	apă, oxidanți	acid clorhidric	contact
Acid azotic	substanțe organice lichide inflamabile	incendiu	contact
Azotați alcalini	substanțe organice	explozie	interacțiune
Aluminiiu pulbere	hidrogen sulfurat	explozie	temperatură

1	2	3	4
Amoniac	clor	explozie	lovie
Azotat de amoniu	substanțe organice	explozie	scânteie
Permanganat de amoniu	substanțe organice	incendiu	încălzire
Hidrogen	clor	incendiu, explozie	lumină
Peroxizi	substanțe organice, pulberi metalice	incendiu, explozie	reacție
Metale alcaline	apă	incendiu, explozie	reacție
Permanganat de potasiu	hidrocarburi, solvenți	incendiu, explozie	căldură
Sulf	peroxid - clorați	incendiu, explozie	reacție
Sulfură de carbon	oxidanți, pulberi, oleum	incendiu, explozie	reacție
Alcooli	aer	explozie	reacție
Cărbune pulbere	oxidanți puternici, peroxizi	explozie	reacție
Acid acetic	peroxizi, oxidanți tari, acid azotic	explozie	reacție
Fosfor galben	oxidanți, sulf	explozie	lumină
Fluor	hidrogen	explozie	căldură
Clor	hidrogen, metan, acetilenă	explozie	reacție
Zinc pulbere	aer	explozie	scânteie
Eter etilic	oxigen, oxidanți, clor, peroxizi	explozie	reacție

12.4 MANIPULAREA REACTIVILOR ȘI STICLĂRIEI DE LABORATOR

12.4.1. Manipularea reactivilor toxici

Pentru evitarea intoxicațiilor, la manipularea reactivilor toxici trebuie să se țină seama de următoarele reguli generale de protecție a muncii:

- ◆ în laboratoare se vor păstra numai cantitățile strict necesare de reactivi toxici. Rezervele de reactivi se vor păstra în magazine centrale, de unde se vor elibera numai pe baza aprobării șefului de laborator;
- ◆ toți recipientii care conțin reactivi toxici trebuie să poarte în mod obligatoriu semnul convențional de avertizare;
- ◆ este interzisă manipularea vaselor, cu reactivi toxici, deschise; deschiderea acestora se va face numai sub nișă prevăzută cu aspirație corespunzătoare;
- ◆ instalațiile în care se lucrează cu reactivi toxici sau în care se obțin produse toxice, se amplasează în întregime sub nișă; aceste instalații trebuie să fie etanșe și verificate înainte de utilizare; substanțele toxice care rezultă în urma reacțiilor sau care rămân în exces vor fi, în mod obligatoriu, captate și neutralizate;
- ◆ resturile de reactivi toxici lichizi, după utilizare, se varsă numai în chiuvete prevăzute cu tiraj;
- ◆ operațiile periculoase cu substanțe toxice (extracție, separare și purificare) se vor executa sub nișă sau în încăperi separate, prevăzute cu instalații de ventilație, cu gazanalizoare specifice și cu comandă din exterior;
- ◆ pipetarea reactivilor toxici lichizi se va face cu ajutorul perelor din cauciuc sau cu pipete speciale, fiind interzisă pipetarea prin aspirare directă cu gura;
- ◆ operațiile de dizolvare, în care pot lua naștere substanțe toxice (ex. dizolvarea metalelor în acizi), se vor efectua numai sub nișă;
- ◆ deșeurile de reactivi toxici se vor neutraliza înainte de a fi aruncate;
- ◆ la manipularea reactivilor toxici se vor avea în vedere incompatibilitățile dintre diverse substanțe;
- ◆ reactivii care nu sunt toxici, dar care în timpul unor reacții pot pune în libertate substanțe toxice, se vor supune aceluiași regim ca și reactivii toxici.

12.4.2. *Manipularea reactivilor caustici și corosivi*

În laborator se vor păstra numai cantitățile necesare pentru scopuri imediate, în flacoane depozitate în dulapuri metalice. Acizii se vor păstra în flacoane de sticlă cu dop rodat iar hidroxizii, în flacoane cu dop din cauciuc.

Pentru prevenirea arsurilor chimice la manipularea reactivilor caustici și corosivi, se vor avea în vedere următoarele reguli:

- ◆ la turnarea în vase a lichidelor care reacționează energetic cu apa, vasele trebuie să fie perfect uscate pentru a evita împrôșcările. Turnarea se va face în mod obligatoriu prin pâlnie;
- ◆ diluarea acidului sulfuric oleum se va face cu acid mai puțin concentrat; diluarea acidului sulfuric cu apă se va face prin turnarea acestuia în apă și nu invers. Turnarea se va face în vase rezistente la căldură, în cantități mici și sub continuă agitare;
- ◆ la manipularea reactivilor caustici și corosivi, vasele din sticlă trebuie ținute cât mai departe de corp, chiar dacă se utilizează ochelari de protecție;
- ◆ pipetarea reactivilor caustici și corosivi se va face prin folosirea pipetelor cu bulă de siguranță, cu tub sau pară de cauciuc;
- ◆ la manipularea reactivilor caustici și corosivi se va evita contactul acestora cu epiderma, întrucât pot provoca răni grave (arsuri chimice).

La manipularea sodiului și potasiului metallic se vor utiliza, în mod obligatoriu, mănuși de protecție. Păstrarea acestor metale se va face în vase cu petrol iar tăierea lor se va face numai pe hârtie de filtru uscată, ținându-se bucata de metal cu cleștele sau penseta. La experiențele în care aceste metale trebuie să vină în contact cu apa, se vor utiliza cantități foarte mici de metal (2-3 grame). Resturile de sodiu sau potasiu rămase se vor distruge prin dizolvare în alcool.

12.4.3. *Manipularea reactivilor inflamabili*

În laborator se vor păstra numai cantitățile strict necesare de lichide inflamabile.

Încălzirea lichidelor inflamabile se va face numai pe baia de aburi sau de ulei, utilizându-se un condensator de reflux. Încălzirea în vase deschise, la foc direct sau pe rezistențe electrice este interzisă, întrucât poate provoca aprinderea lichidului. Alegerea condensatorilor de reflux, la încălzire, se va face în funcție de temperatura de fierbere a componentului cel mai volatil din amestecul care se încălzește. Băile de abur sau ulei utilizate se

vor încălzi cu încălzitoare electrice etanșe, antiexplozive. Pentru a se evita autoaprinderea uleiului din băi, încălzirea acestora se va face la o temperatură cu circa 50°C mai mică decât punctul de inflamabilitate al uleiului respectiv. Încălzirea lichidelor inflamabile se face de regulă în vase metalice.

Manipularea lichidelor inflamabile se va face de regulă sub o nișă prevăzută cu ventilație mecanică; ventilatoarele de la nișă trebuie să fie în construcție antiexplozivă. Până la efectuarea experiențelor, flacoanele cu lichide inflamabile trebuie păstrate în apă cu gheață sau în frigidere speciale (la care nu există posibilitate producerii scânteilor la acționarea termostatului). Deschiderea flacoanelor sau a recipientilor cu capace metalice se va face numai cu scule care nu produc scânteii.

Dacă la manipularea lichidelor inflamabile s-a vărsat o cantitate mai mare de lichid, se vor stinge imediat lămpile, se va întrerupe alimentarea încălzitoarelor electrice și se va aerisi încăperea. Lichidul vărsat se va șterge cu o cârpă din care, apoi, prin stoarcere, lichidul se colectează într-un vas cu dop.

Dacă s-a aprins o cantitate mică de lichid inflamabil se va proceda astfel: se sting becurile de gaze și se acoperă flacăra cu o pătură umedă sau cu nisip; dacă totuși incendiul nu se stinge se vor folosi stingătoarele cu spumă. Paralel cu operațiile de stingere se vor scoate din încăperea vasele cu substanțe periculoase.

Distrușgerea resturilor de lichide inflamabile este o măsură importantă în prevenirea incendiilor. Lichidele inflamabile miscibile cu apa (alcool metilic, alcool etilic, acetonă etc.) pot fi aruncate la canal, dar numai dacă sunt diluate cu cel puțin 10 volume de apă. Lichidele nemiscibile cu apa (hidrocarburi aromatice, esteri, eteri etc.) nu se aruncă la canal, deoarece prin evaporare pot da naștere la amestecuri explozive. Resturile acestor lichide se vor aduna în flacoane care se vor goli periodic în spații virane.

Dintre substanțele solide utilizate în laboratoarele de chimie, cel mai mare pericol de incendiu îl prezintă fosforul alb, care se autoaprinde în contact cu aerul și metalele alcaline (sodiul și potasiul), care se aprind în contact cu apa. La manipularea acestor substanțe trebuie luate măsuri deosebite.

Fosforul alb se va păstra în laborator exclusiv în apă, în cantități strict necesare și numai în perioada de timp cât se lucrează cu el. Cantitățile de rezervă se vor păstra în magazie, în încăperi separate, în vase pline cu apă. Borcanele în care se

găsește fosfor se așează într-un vas metalic, dimensionat în așa fel ca în caz de spargere a borcanului, fosforul să rămână totuși acoperit cu apă.

Tăierea bucăților de fosfor se va face, de asemenea sub apă, iar manipularea lor, cu ajutorul cleștilor; este strict interzisă luarea bucăților de fosfor cu mâna. Înainte de scoaterea bucăților tăiate, dintr-un loc cald, se va adăuga apă rece în vasul în care a avut loc operația. Uscarea bucăților de fosfor se va face prin tamponare cu hârtie de filtru iar resturile rămase pe hârtie se vor aprinde sub nișă.

Bucățile mai mari de fosfor rămase se vor colecta într-un borcan cu apă, urmând ca la sfârșitul lucrării să fie spălate cu apă distilată și reintroduse în vasul în care se păstrează fosforul, pentru a fi reutilizate.

La manipularea sodiului și potasiului se vor aplica aceleași măsuri ca și în cazul fosforului, cu precizarea faptului că acestea se vor păstra în petrol.

Printre substanțele explozive des utilizate în laboratoarele de chimie se numără nitrații și azotații, clorații și perclorații. De asemenea, în anumite condiții, substanțele inflamabile pot genera explozii. Manipularea acestor substanțe trebuie să se facă în stare umedă, în cantități cât mai mici cu putință, evitându-se apropierea de surse de căldură, lovirea, frecarea sau agitarea lor. În jurul aparatelor și utilajelor în care se lucrează cu substanțe explozive, se vor așeza în mod obligatoriu ecrane de protecție. La locurile de muncă unde se lucrează cu substanțe explozive trebuie să se afișeze vizibil, lista acestor materiale precum și instrucțiunile specifice de utilizare și manipulare a lor.

12.4.4. *Manipularea sticlăriei de laborator*

Sticlăria de laborator, la recepție și înainte de utilizare, trebuie verificată bucată cu bucată. Vasele care prezintă zgârieturi, crăpături, tensiuni interne sau alte defecțiuni, se vor restitui magaziei sau se vor întrebuița exclusiv pentru operații nepericuloase. Este recomandabil ca fiecare laborator să posede un aparat pentru determinarea tensiunilor interne ale sticlei.

La utilizarea sticlăriei trebuie să se respecte anumite reguli elementare de manipulare, în scopul prevenirii accidentelor.

Dopurile din cauciuc sau plută trebuie potrivite (prin pilire sau la polizor), înainte de introducere în gâtul vaselor de sticlă.

Ele trebuie să intre prin presare ușoară în gâtul vaselor. În momentul introducerii dopului, vasul trebuie să fie ținut de gât și nu de fund.

Încălzirea vaselor de sticlă se face progresiv, fie pe băi (de apă, ulei, nisip), fie pe o sită acoperită cu azbest pe toată porțiunea de contact dintre sită și vasul de sticlă. La încălzirea pe flacără directă a vaselor mici din sticlă (baloane, eprubete etc.), se va lucra la început cu flacără mică, care se va mări treptat. Pe tot parcursul încălzirii, vasul trebuie agitat. Baloanele cu fund rotund sunt mult mai rezistente la încălzire decât cele cu fundul plat.

Pentru a se evita supraîncălziri locale la fierberea lichidelor în vase din sticlă, în interiorul acestora se vor introduce bucățele de porțelan poros, care asigură o fierbere progresivă și liniștită a lichidelor.

La încălzirea unui lichid în eprubetă, gura eprubetei nu trebuie să fie îndreptată spre vreo persoană, pentru a se evita eventualele împrăștiări cu lichid. La fierberea lichidelor care conțin substanțe solide, trebuie să se lucreze cu deosebită atenție. Substanțele solide au tendința de a se depune pe fundul vaselor de sticlă, împiedicând transmiterea căldurii de la sticlă la lichid și provocând astfel supraîncălziri, respectiv spargerea vaselor. Din această cauză, suspensiile trebuie agitate tot timpul încălzirii, cu ajutorul baghetelor, printr-o mișcare circulară.

Introducerea substanțelor solide (pulberi metalice, gheață etc.) în vasele de sticlă se va face prin lăsarea acestor substanțe să alunece lent de-a lungul pereților vaselor și nu prin presare.

Transportul vaselor din sticlă se face astfel încât să fie asigurate împotriva spargerilor. Paharele și alte vase mici din sticlă trebuie ținute cu toată palma și nu apucate sau ținute de margine. Recipientii sau vasele cu gâtul lung se țin de fund cu o mână și cu cealaltă mână, de gât. Transportul pe distanțe mai lungi se va face numai în cutii sau coșuri amenajate corespunzător.

Spălarea vaselor de sticlă trebuie să se facă imediat după terminarea lucrului, pentru ca resturile de substanțe să nu se lipească puternic de sticlă. Spălarea se face cu lichide în care impuritățile respective sunt solubile. Astfel, pentru spălare se utilizează amestec cromic sau alt amestec oxidant. Este interzisă spălarea vaselor din sticlă cu nisip sau alte materiale solide care pot zgâria pereții vaselor. De asemenea, spălarea cu acid azotic concentrat se va folosi numai în cazuri excepționale.

12.5. MICROFIȘE TOXICOLOGICE PENTRU REACTIVII UTILIZAȚI

12.5.1. ACID CLORHIDRIC

1. Constante fizice

- stare de agregare: gaz incolor cu miros înțepător
- masa moleculară: 36,5 Da
- densitate: 1,27 g/cm³
- punct de lichefiere: -83°C (la 760 mm Hg)
- punct de solidificare: -112°C

În laborator se folosește sub formă de soluții de diverse concentrații.

2. Riscuri

a) *Intoxicații*

Intoxicația acută se produce la inhalarea acidului clorhidric gazos în concentrații mari și poate provoca congestie pulmonară. Inhalat în concentrații mici provoacă iritarea căilor respiratorii, senzație de asfixiere și tuse.

Intoxicația cronică se produce la inhalarea prelungită de acid clorhidric și poate produce bronșite cronice, tulburări în echilibrul ionic (acidoză), tulburări circulatorii și respiratorii, leziuni viscerale, renale și hepatice.

CMA: 10 mg/m³ aer.

b) *Arsuri chimice*

Acidul clorhidric gazos este puternic caustic, producând iritarea mucoaselor, conjunctivite, opacifierea corneei, dermatite ulceroase, perforarea septului nazal și leziuni ale pielii.

c) *Incendii și explozii*

În contact cu metalele acidul clorhidric degajă hidrogen, care poate fi o sursă de incendiu și explozie.

12.5.2. ACID FLUORHIDRIC

1. Constante fizice

– stare de agregare: gaz incolor cu miros iritant. Se folosește atât în stare pură (anhidru) cât și sub formă de soluție apoasă.

– masa moleculară: 20,01 Da

– densitate: 0,713 g/cm³

– punct de topire: 83,1°C

– punct de fierbere: 19,4°C (la 760 mm Hg)

2. Riscuri

a) *Intoxicații*

Intoxicația acută se manifestă, la concentrații reduse, prin iritarea ochilor și mucoasei nazale, iar la concentrații mari, prin leziuni bronhice care pot duce la edem pulmonar.

Intoxicația cronică, datorată expunerii prelungite la acid fluorhidric, se manifestă prin depozitarea de fluor în oase, ceea ce duce la modificări în structura scheletului (fluoroză). Intoxicația cronică este însoțită de ulceratii până la perforarea mucoasei nazale, de pierderea mirosului și de răgușeală.

CMA: 1 mg/m³ aer.

b) *Arsuri chimice*

Acidul fluorhidric produce arsuri în contact cu pielea, atacând ireversibil suprafața acesteia (acționează ca o otravă protoplasmatică). Contactul prelungit provoacă căderea unghiilor și dinților.

c) *Incendii și explozii*

Acidul fluorhidric în contact cu metalele, pune în libertate hidrogen, care poate constitui o sursă de incendiu sau explozie.

12.5.3. ACID AZOTIC

1. Constante fizice

– stare de agregare: în stare pură este un lichid incolor cu miros sufocant

– masa moleculară: 63,02 Da

– densitate: 1,502 g/cm³

– punct de topire: -42°C

– punct de fierbere: 86°C (la 760 mm Hg)

În laborator se folosește sub formă de soluții de diverse concentrații.

2. Riscuri

a) *Intoxicații*

Intoxicația acută se produce la inhalarea masivă a vaporilor de acid azotic și conduce la iritarea căilor respiratorii superioare, senzație de asfixiere, tuse, lăcrimarea ochilor și edem pulmonar acut.

Intoxicația cronică se manifestă prin tuse, bronșite, conjunctivite, dureri de cap, amețeli și somnolență.

CMA: 10 mg/m³ aer.

b) *Arsuri chimice*

Contactul epidermei cu acid azotic concentrat provoacă arsuri grave, leziunile fiind colorate în galben caracteristic (reacția xantoproteică). Soluțiile diluate pot provoca eczeme.

c) *Incendii și explozii*

Acidul azotic fiind puternic oxidant, poate provoca incendii și explozii când vine în contact cu compuși organici.

12.5.4. ACID SULFURIC

1. Constante fizice

– stare de agregare: în stare pură este un lichid uleios, incolor și inodor

– masa moleculară: 98,08 Da

– densitate: 1,84 g/cm³

– punct de topire: 10,4°C

– punct de fierbere: 338°C (la 760 mm Hg)

În laborator se folosește sub formă de soluții de diverse concentrații.

2. Riscuri

a) *Intoxicații*

Expunerea în timp îndelungat la vapori de acid sulfuric determină apariția unor afecțiuni ale mucoasei bucale, ale căilor respiratorii superioare și ale dinților (intoxicația cronică)

Efectele sunt: iritarea căilor respiratorii, guturai, tuse, inflamații ale bronhiilor și plămânilor.

În cazul când acidul sulfuric conține ca impurități compuși ai arsenului, acestea pot constitui o sursă de intoxicație acută prin formarea de hidrogen arseniat în contact cu metalele.

CMA: 1 mg/m³ aer.

b) *Arsuri chimice*

Substanța este foarte caustică, putând provoca următoarele afecțiuni:

– leziuni cutanate, care apar cu oarecare întârziere și se vindecă după circa 5-6 săptămâni. Prin contact repetat al acidului sulfuric cu pielea, pot să apară dermatoze;

– leziuni oculare, care pot duce chiar la pierderea vederii. Efectul caustic este potențat de creșterea temperaturii.

c) *Incendii și explozii*

Acidul sulfuric nu este inflamabil și nici exploziv. În contact cu metalele însă degajă hidrogen, gaz inflamabil care în amestec cu aerul în proporții de 4-75% poate provoca explozii. De asemenea, pot fi provocate explozii prin contactul acidului sulfuric cu pulberi metalice, carburi, permanganati, clorați, perclorați și azotați.

12.5.5. HIDROXID DE SODIU

1. Constante fizice

– stare de agregare: în stare pură este o substanță solidă, albă, cristalină, higroscopică. Se utilizează sub formă de cristale sau soluție apoasă.

– masa moleculară: 40,01 Da

– densitate: 2,13 g/cm³

– punct de topire: 318,4°C

– punct de fierbere: 1390°C (la 760 mm Hg)

2. Riscuri

a) *Intoxicații*

Soda caustică ingerată generează leziuni grave pe mucoasele tubului digestiv, producând dureri retrosternale și epigastrice. Intoxicația cronică se manifestă prin dezechilibru ionic (alcaloza), tulburări nervoase și alterări ale parenchimului unor organe.

CMA: 1 mg/m³ aer

b) *Arsuri chimice*

Hidroxidul de sodiu, atât în stare solidă cât și în soluții concentrate, atacă puternic pielea și, în general, toate țesuturile. Leziunile au un aspect translucid și moale la pipăit, deoarece hidroxidul dizolvă proteinele din piele formând proteinați alcalini solubili.

12.5.6. AMONIAK

1. Constante fizice

- stare de agregare: gaz incolor cu miros înțepător
 - masa moleculară: 17,03 Da
 - densitate: 0,597 g/cm³
 - punct de fierbere: -33,4° C (la 760 mm Hg)
- În laborator se folosește sub formă de soluție 25%.

2. Riscuri

a) *Intoxicații*

Intoxicația acută se manifestă prin senzație de asfixiere, accese puternice de tuse, stare de delir, nesiguranță în mers și tulburări de circulație. La inhalarea unor concentrații mari survine moartea prin insuficiență cardiacă și edem pulmonar. Concentrații de 0,45 – 0,50% volume în aer determină intoxicația acută. Expuneri de circa 5 minute în concentrații de 0,5 – 1% volume amoniac în aer pot provoca moartea. Ingerarea soluțiilor de amoniac este însoțită de fenomene dureroase, intoleranță gastrică, eriteme și edemul glotei.

Intoxicația cronică se manifestă prin răgușeli, laringite și iritarea conjunctivei.

CMA: 25 mg/m³ aer.

b) *Arsuri chimice*

Contactul cutanat cu soluții de amoniac provoacă iritarea pielii sau, la concentrații mai mari, se produc arsuri cu formare de vezicule.

c) *Incendii și explozii*

Amoniacul este un gaz puțin inflamabil (temperatura de autoaprindere 651°C). Între limitele 16,5 – 28,8% volume de amoniac în aer se formează amestecuri explozive.

12.5.7. CLOR

1. Constante fizice

– stare de agregare: gaz de culoare galben-verzuie, cu miros puternic, sufocant;

– masa moleculară: 70,91 Da

– densitate: 2,49 g/cm³

– punct de lichefiere: -34°C (la 760 mm Hg)

– punct de solidificare: -102,°C

2. Riscuri

a) *Intoxicații*

Intoxicația acută cuprinde trei stadii și anume: ochi, nas și faringe, urmată de constricția dureroasă a faringelui și toracelui însoțită de apnee. Mucoasele nazale și oculare sunt puternic iritate, apar accese de tuse repetate, senzație de arsură retrosternală și jenă inspiratorie. La concentrații mari se produce edem pulmonar și moarte fulgerătoare.

Intoxicația cronică cu clor produce o colorație verzuie a pielii, îmbolnăvirea bronhiilor, slăbirea generală a organismului și îmbătrânire prematură.

CMA: 1 mg/m³ aer

b) *Arsuri chimice*

Clorul are acțiune iritantă și caustică locală. În prezența apei (chiar ca umiditate atmosferică) dă naștere la acid clorhidric care măraște leziunile locale. Clorul are efect coroziv asupra membranei plămânului, făcând-o permeabilă la apă și permițând plasmei sanguine să treacă în alveolele pulmonare.

c) *Incendii și explozii*

În condiții normale clorul nu prezintă pericol de incendiu și explozie; acest pericol poate să apară dacă clorul vine în contact cu hidrogenul, metanul sau acetilena cu care este incompatibil.

12.5.8. MERCUR

1. Constante fizice

- stare de agregare: lichid cu luciu metalic caracteristic
- masa atomică: 80 Da
- densitate: $13,55 \text{ g/cm}^3$
- punct de topire: $-38,89^\circ\text{C}$
- punct de fierbere: $356,9^\circ\text{C}$ (la 760 mm Hg)

2. Riscuri

a) *Intoxicații*

Intoxicația acută este accidentală și se manifestă prin iritarea și chiar distrugerea țesutului, febră, tuse și sufocări.

Intoxicația cronică, datorată expunerii îndelungate la vapori de mercur, se manifestă prin inflamații ale gingiilor, oboseală, afecțiuni ale sistemului nervos care determină un tremurat caracteristic și un dezechilibru psihic.

CMA: $0,15 \text{ mg/m}^3$ aer.

12.5.9. CLORURA DE MERCUR

1. Constante fizice

- stare de agregare: solid cristalin de culoare albă
- masa atomică: 200,59 Da
- densitate: 19,3 g/cm³
- punct de topire: 242°C
- punct de fierbere: 357°C (la 760 mm Hg)

2. Riscuri

a) *Intoxicații*

Compușii mercurului sunt otrăvuri puternice care se absorb la nivelul tractului gastro intestinal, prin piele și plămâni. Trec ușor în sânge și se acumulează în ficat, rinichi, spină, oase și atacă sistemul nervos central.

Clorura de mercur în cantități mici determină slăbire, tremur, vorbire incoerentă, dereglări mintale și tulburări de vedere. În cantități mari produce paralizie, convulsii și chiar moarte.

12.5.9. CLORURA DE BARIU

1. Constante fizice

- stare de agregare: solid cristalin de culoare albă
- masa atomică: 208,25 Da
- densitate: 3,86 g/cm³
- punct de topire: 665-960°C

2. Riscuri

a) *Intoxicații*

Clorura de bariu, fiind un compus solubil, este foarte toxic.

Intoxicația acută se manifestă prin producerea infarctului miocardic.

CMA: 0,51 mg/m³ aer.

12.5.10. ALCOOL METILIC

1. Constante fizice

- stare de agregare: lichid incolor cu miros caracteristic.
- masa moleculară: 32,04 Da
- densitate: 0,7928 g/cm³
- indice de refracție: 1,3240
- punct de topire: -97,8°C
- punct de fierbere: 64,7°C (la 760 mm Hg)

2. Riscuri

a) *Intoxicații*

Metanolul este un toxic cumulativ cu eliminare foarte lentă. Pătrunde în organism prin inhalare, cutanat, sau prin ingestie. Vaporii de alcool metilic provoacă iritarea mucoaselor nazale și oculare, amețeli, dureri de cap și tulburări digestive. Inhalarea unor concentrații mari poate să ducă la orbire.

Intoxicația acută se caracterizează prin polinevrite, nevrite bulbare iar în final se poate ajunge la moarte prin paralizie respiratorie.

Intoxicația cronică cu alcool metilic se caracterizează prin îngustarea concentrică a câmpului vizual, fotofobie și vedere neclară.

CMA: 150 mg/m³ aer.

b) *Incendii și explozii*

Alcoolul metilic este un lichid inflamabil (temperatura de aprindere 12°C în vas închis și 16°C în vas deschis. Vaporii de metanol formează cu aerul amestecuri exploxive în limite foarte largi (6-36,5% volume). Temperatura de autoaprindere este de 464°C.

12.5.11. ETER ETILIC

1. Constante fizice

- stare de agregare: lichid incolor cu miros pătrunzător.
- masa moleculară: 74,12 Da
- densitate: 0,708 g/cm³
- punct de topire: -116,2°C
- punct de fierbere: 34,6°C (la 760 mm Hg)

2. Riscuri

a) *Intoxicații*

Eterul etilic, deși nu este considerat un solvent foarte toxic, poate să producă tulburări ale întregului organism în cazul expunerii la concentrații mari și repetate.

Contactul cu epiderma poate provoca dermatoze și inflamații ale mucoaselor.

Inhalat, acționează ca un narcotic puternic, cu acțiune depresivă asupra centrilor nervoși. Stadiile succesive ale intoxicației acute sunt: excitație, irascibilitate, euforie urmată de somnolență și pierderea cunoștinței. După circa 15-20 ore apar: cefalee, grațuri, lipsă de poftă de mâncare și complicații respiratorii.

Intoxicația cronică afectează în special digestia și nutriția, dar are repercusiuni și asupra funcției renale, hematopoetice și a sistemului nervos.

CMA: 500 mg/m³ aer (vapori).

b) *Incendii și explozii*

Eterul etilic este un produs foarte inflamabil (punct de aprindere - 45°C în vase închise) care formează cu aerul amestecuri explozive între limitele 1,85-36,5% volume.

BIBLIOGRAFIE

1. **Maria Brezeanu, Elena Cristurean, Ariana Antoniu, Dana Marinescu și M. Andruh**, "*Chimia metalelor*", Ed. Academiei Române, București, 1990.
2. **A. Antoniu, E. Cristurean, D. Marinescu, M. Teodorescu și N. Vlădescu**, „*Caiet de lucrări practice - Chimie anorganică partea I*”, Centrul de multiplicare al Universității București, 1969.
3. **A. Antoniu, E. Cristurean, D. Marinescu, M. Teodorescu și N. Vlădescu**, „*Caiet de lucrări practice - Chimie anorganică partea a II*”-a, Centrul de multiplicare al Universității București, 1969.
4. * * * "*Inorganic Syntheses*", ed. Wiley Interscience, Vol. 1-30.
5. * * * "*Encyclopedia of Inorganic Chemistry*", ed. R. Bruce-King, John Wiley and sons, New York, Vol. 1-8, 1994.
6. * * * "*Comprehensive Inorganic Chemistry*", ed. Pergamon Press, Oxford, New York, Sydney, Toronto, Vol. 1-5, 1975.
7. * * * "*Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie*" ed. Verlag Chemie. GMBH, Weinheim/Bergstr, Germany, 1965.
8. **A. B. P. Lever**, "*Inorganic Electronic Spectroscopy*", Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, London, New York, 1984.
9. **S. Pece**, "*Tehnica securității muncii în laboratoarele de chimie*", M.I.Ch., București, 1981.
10. **A. Proca și G. Stănescu**, "*Substanțe și produse utilizate în industria chimică*", M.I.Ch., București, 1984.
11. * * * "*Norme departamentale de protecția muncii*" M.I.Ch., București, 1982.

CUPRINS

1. PROPRIETĂȚI GENERALE ALE ELEMENTELOR CU CARACTER METALIC.....	3
2. OBȚINEREA ȘI PURIFICAREA UNOR METALE.....	5
2.1. Obținerea cromului prin reducere chimică pe cale uscată	6
2.2. Rafinarea electrolitică a cuprului	8
3. OBȚINEREA UNOR ALIAJE	10
3.1. Aliajul lichid de sodiu și potasiu	11
3.2. Amalgame	12
4. EXTRAGEREA UNOR COMBINAȚII ALE METALELOR DIN MINEREURI	16
4.1. Extragerea aluminei din bauxită	16
4.2. Obținerea sulfatului de aluminiu din caolin	17
5. VALORIFICAREA UNOR COMPONENTE UTILE DIN DEȘEURI	20
5.1. Valorificarea cuprului din deșeuri	20
5.2. Valorificarea unor deșeuri care conțin argint.....	24
6. COMBINAȚII ALE BORULUI.....	32
6.1. Extragerea acidului boric din minereuri indigene	32
6.2. Obținerea borului din anhidrida borică	35
6.4. Obținerea tetrafluorboratului de potasiu	37
7. ALOTROPIE ȘI POLIMORFISM.....	45
7.1. Obținerea iodurii de mercur (II).....	45
7.2. Obținerea tetraiodomercuriatului (II) de cupru (I)	46
7.3. Determinarea punctelor de transformare	47
8. OBȚINEREA UNOR COMBINAȚII ALE METALELOR ALCALINE	49
8.1. Obținerea hidroxidului de sodiu	49
8.2. Prepararea azotatului de potasiu.....	56
8.3. Prepararea azotitului de potasiu	61
9. ALAUNI	63
9.1. Sinteza alaunului de potasiu și aluminiu $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	63
9.2. Sinteza alaunului de potasiu și crom $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	64
9.3. Sinteza alaunului de amoniu și fier $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	65
10. COMBINAȚII ALE Pb(IV).....	67
10.1. Prepararea tetraacetatului de plumb	67
10.2. Prepararea dioxidului de plumb	68

11. COMBINAȚII ALE METALELOR TRANZIȚIONALE	71
11.1. Combinații oxihidrogenate ale metalelor tranziționale	80
11.2. Combinații de cupru în stări de oxidare inferioare și superioare.....	83
11.3. Combinații ale vanadiului în diverse stări oxidare	85
11.4. Combinații ale cromului.....	87
11.5. Combinații ale manganului în diverse stări de oxidare	92
11.6. Prepararea hexanitrocobaltiatului (III) de sodiu Na ₃ [Co(NO ₂) ₆] H ₂ O	94
11.7. Obținerea unei paste magnetice	96
11.8. Obținerea de oxizi micși ai cobaltului (II)	97
12. PERICOLE DE ACCIDENTARE IN LABORATOARELE DE CHIMIE	98
12.1. Reactivii	98
12.2 Sticlărie de laborator	104
12.3 Reacții periculoase. Incompatibilități tipice	104
12.4 Manipularea reactivilor și sticlăriei de laborator	106
12.5. Microfișe toxicologice pentru reactivi utilizați.....	112
12.5.1. Acid clorhidric.....	112
12.5.2. Acid fluorhidric	113
12.5.3. Acid azotic	114
12.5.4. Acid sulfuric.....	115
12.5.5. Hidroxid de sodiu	116
12.5.6. Amoniac	117
12.5.7. Clor	118
12.5.8. Mercur.....	119
12.5.9. Clorura de mercur	120
12.5.9. Clorura de bariu.....	121
12.5.10. Alcool metilic.....	122
12.5.11. Eter etilic.....	123
BIBLIOGRAFIE.....	125

VERIFICAT
2017

Tiparul s-a executat sub cda 493/1998
la Tipografia Editurii Universității din București

ISBN: 973 – 575 – 277 – 8

Lei 10000

