

**UNIVERSITATEA DE STAT DE MEDICINĂ ȘI FARMACIE
„NICOLAE TESTEMIȚANU”**

GRIGORE BUDU, SILVIA MELNIC

**CHIMIE ANALITICĂ
CALITATIVĂ**

Chișinău 2022

CZU 543(075.8)

B 88

Aprobat la ședința: Consiliul de Management al Calității (proces verbal nr. 2 din 28.10.2021)

Autori:

Grigore Budu,

doctor în științe chimice, conferențiar universitar;

Silvia Melnic,

doctor în științe chimice, conferențiar universitar.

Recenzenți:

Vladimir Valica,

doctor habilitat în științe farmaceutice,
profesor universitar.

Constantin Cheptănanu, doctor în științe chimice,
conferențiar universitar.

Redactor

În redacția autorului Grigore Budu

DESCRIEREA CIP A CAMEREI NAȚIONALE A CĂRȚII

Budu, Grigore.

Chimie analitică calitativă / Grigore Budu, Silvia Melnic;
Universitatea de Stat de Medicină și Farmacie "Nicolae Testemițanu".
– Chișinău: Medicina, 2022 (Print-Caro). – 208 p.: fig., tab.

În red. aut. – Bibliogr.: p. 208 (21 tit.). – 100 ex.

ISBN 978-9975-64-345-0.

ISBN 978-9975-64-345-0

© CEP *Medicina*, 2022

© Grigore Budu, Silvia Melnic, 2022

Tipar executat la tipografia "Print Caro", str. Columna, 170

CUPRINS

Contents

PREFAȚĂ	7
1. GENERALITĂȚI	8
1.1. Reacții analitice și reactivi analitici.....	8
1.2. Condițiile de efectuare și sensibilitatea reacțiilor analitice	10
1.3. Analiza fracționată și analiza sistematică	11
1.4. Macro-, micro-, semimicro- și ultramicroanaliză	12
1.5. Tehnica efectuării operațiilor de bază în analiza chimică calitativă	12
1.6. Clasificarea analitică a cationilor.....	14
1.7. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții.....	15
ANALIZA CATIONILOR	17
2. ANALIZA CATIONILOR DIN GRUPA I ANALITICĂ	17
2.1. Caracteristica primei grupe analitice	17
2.2. Reacțiile de identificare ale cationului de potasiu (K^+)	17
2.3. Reacțiile de identificare ale cationului de sodiu (Na^+)	20
2.4. Reacțiile de identificare ale cationului de litiu (Li^+).....	22
2.5. Reacțiile de identificare ale cationului de amoniu (NH_4^+).....	23
2.6. Analiza amestecului de cationi din grupa I analitică	26
2.7. Lucrare de laborator	29
2.8. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții.....	29
3. ANALIZA CATIONILOR DIN GRUPA II ANALITICĂ	32
3.1. Caracteristica grupei II analitice de cationi	32
3.2. Reacțiile analitice comune și selective ale cationilor din grupa II analitică.....	32
3.3. Reacțiile analitice de identificare ale cationilor din grupa II analitică	38
3.3.1. Reacțiile de identificare ale cationului de argint (Ag^+)	38
3.3.2. Reacțiile de identificare ale cationului de mercur (I) (Hg_2^{2+}).....	40
3.3.3. Reacțiile de identificare ale cationului de plumb (Pb^{2+})	42
3.4. Analiza amestecului de cationi din grupa II analitică.....	43
3.5. Lucrare de laborator	45
3.6. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții.....	46
4. ANALIZA CATIONILOR DIN GRUPA III ANALITICĂ	48
4.1. Caracteristica grupei III analitice de cationi.....	48
4.2. Reacțiile analitice comune ale cationilor din grupa III analitică	48
4.3. Reacțiile analitice de identificare ale cationilor din grupa III analitică ...	49
4.3.1. Reacțiile de identificare ale cationului de bariu (Ba^{2+})	49
4.3.2. Reacțiile de identificare ale cationului de stronțiu (Sr^{2+}).....	51

4.3.3. Reacțiile de identificare ale cationului de calciu (Ca^{2+}).....	51
4.4. Analiza amestecului de cationi din grupa III analitică	54
4.5. Lucrare de laborator	56
4.6. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții.....	57
5. ANALIZA AMESTECULUI DE CATIONI DIN GRUPELE I - III	
ANALITICE	59
5.1. Mersul analizei amestecului de cationi din grupele I-III analitice (soluția de analizat nu conține precipitat)	59
5.2. Mersul analizei amestecului de cationi din grupele I-III analitice (soluția de analizat conține precipitat)	61
5.3. Lucrare de laborator	62
5.4. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții.....	63
6. ANALIZA CATIONILOR DIN GRUPA IV ANALITICĂ.....	65
6.1. Caracteristica grupei IV analitice de cationi.....	65
6.2. Reacțiile analitice comune și selective ale cationilor din grupa IV analitică	65
6.3. Reacțiile de identificare ale cationilor din grupa IV analitică	71
6.3.1. Reacțiile de identificare ale cationului de aluminiu (Al^{3+}).....	71
6.3.2. Reacțiile de identificare ale cationului de staniu(II) (Sn^{2+}).....	74
6.3.3. Reacțiile de identificare ale cationului staniu (IV) ($\text{Sn}(\text{IV})$).....	76
6.3.4. Reacțiile de identificare ale cationului de zinc (Zn^{2+}).....	77
6.3.5. Reacțiile de identificare ale cationului de crom (Cr^{3+}).....	80
6.3.6. Reacțiile de identificare ale cationului de arsen (III) (As (III)).....	82
6.3.7. Reacțiile de identificare ale cationului de arsen (V) ($\text{As}(\text{V})$)	85
6.4. Analiza amestecului de cationi din grupa IV analitică (mersul analizei)	88
6.5. Lucrare de laborator	90
6.6. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții.....	91
7. ANALIZA CATIONILOR DIN GRUPA V ANALITICĂ	93
7.1. Caracteristica grupei V analitice de cationi.....	93
7.2. Reacțiile analitice comune și selective ale cationilor	93
din grupa V analitică.....	93
7.3. Reacțiile de identificare ale cationilor din grupa V analitică.....	97
7.3.1. Reacțiile de identificare ale cationului de fier (II) (Fe^{2+})	97
7.3.2. Reacțiile de identificare ale cationului de fier (III) (Fe^{3+}).....	99
7.3.3. Reacțiile de identificare ale cationului de mangan (II) (Mn^{2+})	100
7.3.4. Reacțiile de identificare ale cationului de bismut (Bi^{3+})	102

7.3.5. Reacțiile de identificare ale cationului de magneziu (Mg^{2+}).....	104
7.3.6. Reacțiile de identificare ale cationului de stibiu (Sb (III) și Sb (V))	106
7.4. Analiza amestecului de cationi din grupa V analitică (mersul analizei)	109
7.5. Lucrare de laborator	111
7.6. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții.....	111
8. ANALIZA CATIONILOR DIN GRUPA VI ANALITICĂ.....	113
8.1. Caracteristica grupei VI analitice de cationi.....	113
8.2. Reacțiile analitice comune și selective ale cationilor din grupa VI analitică	113
8.3. Reacțiile de identificare ale cationilor din grupa VI analitică	116
8.3.1. Reacțiile de identificare ale cationului de cupru (Cu^{2+})	116
8.3.2. Reacțiile de identificare ale cationului de mercur (II) (Hg^{2+})	119
8.3.3. Reacțiile de identificare ale cationului de nichel (Ni^{2+})	121
8.3.4. Reacțiile de identificare ale cationului de cobalt (Co^{2+})	123
8.3.5. Reacțiile de identificare ale cationului de cadmiu (Cd^{2+})	125
8.4. Analiza amestecului de cationi din grupa VI analitică (mersul analizei)	126
8.5. Lucrare de laborator	127
8.6. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții.....	128
9. ANALIZA AMESTECULUI DE CATIONI DIN GRUPELE IV-VI ANALITICE	130
9.1. Observații preliminare	130
9.2. Cercetări preliminare	130
9.3. Mersul analizei sistematice a amestecului de cationi din grupele IV-VI analitice	131
9.4. Lucrare de laborator	133
9.5. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții.....	133
ANALIZA ANIONILOR.....	135
10. CLASIFICAREA ANIONILOR. REACTIVI DE GRUPĂ	135
11. ANALIZA ANIONILOR DIN GRUPA I ANALITICĂ	136
11.1. Reacțiile de identificare ale sulfat anionului (SO_4^{2-})	136
11.2. Reacțiile de identificare ale sulfat anionului (SO_3^{2-})	137
11.3. Reacțiile de identificare ale tiosulfat anionului ($S_2O_3^{2-}$).....	140
11.4. Reacțiile de identificare ale carbonat anionului (CO_3^{2-}).....	143
11.5. Reacțiile de identificare ale oxalat anionului ($C_2O_4^{2-}$).....	144
11.6. Reacțiile de identificare ale fosfat anionului (PO_4^{3-})	145
11.7. Reacțiile de identificare ale tetraborat anionului ($B_4O_7^{2-}$)	147

11.8. Reacțiile de identificare ale arsenat anionului (AsO_4^{3-}).....	149
11.9. Reacțiile de identificare ale cromat anionului (CrO_4^{2-}).....	149
11.10. Reacțiile de identificare ale bromat anionului (BrO_3^-).....	149
11.11. Lucrare de laborator.....	150
11.12. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții.....	150
12. ANALIZA ANIONILOR DIN GRUPA II ANALITICĂ.....	152
12.1. Reacțiile de identificare ale anionului clorură (Cl^-).....	152
12.2. Reacțiile de identificare ale anionului bromură (Br^-).....	154
12.3. Reacțiile de identificare ale anionului iodură (I^-).....	155
12.4. Reacțiile de identificare ale anionului cianură (CN^-).....	157
12.5. Reacțiile de identificare ale anionului tiocianură (SCN^-).....	160
12.6. Reacțiile de identificare ale anionului sulfură (S^{2-}).....	161
12.7. Reacțiile de identificare ale anionului iodat (IO_3^-).....	163
12.8. Lucrare de laborator.....	164
12.9. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții.....	164
13. ANALIZA ANIONILOR DIN GRUPA III ANALITICĂ.....	165
13.1. Reacțiile de identificare ale nitrat (azotat) anionului (NO_3^-).....	165
13.2. Reacțiile de identificare ale nitrit (azotit) anionului (NO_2^-).....	168
13.3. Reacțiile de identificare ale acetat anionului (CH_3COO^-).....	170
13.4. Lucrare de laborator.....	172
13.5. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții.....	172
14. ANALIZA AMESTECULUI DE ANIONI DIN GRUPELE	
I - III ANALITICE.....	173
14.1. Încercări preliminare.....	173
14.2. Identificarea anionilor.....	175
14.3. Lucrare de laborator.....	180
14.4. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții.....	180
15. ANALIZA UNUI AMESTEC DE SUBSTANȚE SOLIDE.....	182
15.1. Pregătirea substanței pentru analiză și luarea probei.....	182
15.2. Analiza preliminară.....	182
15.3. Dizolvarea substanței de analizat.....	188
15.4. Analiza cationilor.....	191
15.5. Analiza anionilor.....	191
15.6. Lucrare de laborator.....	191
15.7. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții.....	200
Anexa 1.....	203
Anexa 2.....	204
BIBLIOGRAFIE.....	208

PREFAȚĂ

Chimia analitică este știința despre metodele și procedeele de determinare calitativă și cantitativă a compoziției chimice a substanțelor sau a amestecurilor lor. Ea se împarte în două părți – analiza calitativă și analiza cantitativă. Analiza calitativă permite să se stabilească, din ce fel de elemente chimice, grupe de atomi, ioni sau molecule este formată substanța de analizat sau amestecul de substanțe. Rolul analizei cantitative este de a stabili relațiile cantitative ale părților componente ale compusului dat sau a unui amestec de substanțe. Cercetarea compoziției chimice a substanțelor începe întotdeauna cu analiza calitativă, deoarece alegerea justă a metodelor de analiză cantitativă depinde de compoziția calitativă a substanțelor de analizat. Prin urmare analiza calitativă precedă analiza cantitativă. Deosebim metode de analiză chimică și instrumentală (fizice și fizico-chimice).

Manualul în cauză include materialul didactic necesar pentru însușirea metodelor chimice de analiză calitativă. Se are în vedere, în primul rând metodele de identificare și izolare a substanțelor anorganice. Metodele de analiză chimică a substanțelor organice sunt studiate în cursul de chimie organică și în cursul special „Metode fizico-chimice de analiză”.

Chimia analitică (calitativă și cantitativă) are o importanță științifică și practică extrem de mare. Menționăm în primul rând rolul foarte mare în dezvoltarea a însăși științei chimice (descoperirea elementelor chimice noi, argumentarea legilor de bază ale chimiei, stabilirea formulelor chimice a diferitor compuși etc.)

În prezent orice produs alimentar, farmaceutic etc. și însuși procesul de producție se controlează cu ajutorul analizei chimice (control chimico-analitic). Metodele de analiză chimică se aplică pe larg în laboratoarele farmaceutice, fiziologice și biochimice la determinarea compoziției chimice ale diferitor organe, țesături, substanțe medicamentoase, cât și la studierea schimbului de substanțe în organismul omului. În medicină pe baza analizei chimice a urinei, conținutului stomacului, sângelui se obțin date care ușurează diagnosticarea bolilor și dau posibilitatea de a urmări evoluția lor.

Recent în majoritatea universităților care au în program studierea chimiei analitice calitative, metodele chimice de analiză calitativă a substanțelor anorganice se studiază luând la bază sistemul acido-bazic de analiză a cationilor. În limba română lipsește un manual de acest fel.

Sperăm că prezentul manual ”Chimie analitică calitativă” va fi de folos atât studenților facultății Farmacie, cât și pentru cei de la alte facultăți de la alte universități unde se studiază chimia analitică calitativă.

1. GENERALITĂȚI

1.1. Reacții analitice și reactivi analitici

Pentru identificarea substanțelor din orice sistem chimic, este necesar ca acestea sau părțile lor componente să manifeste proprietăți chimice, sau fizice, prin care ionii sau substanțele se deosebesc.

Printre proprietățile fizice și chimice ale substanțelor cele mai importante, din punct de vedere analitic, sunt: solubilitatea în anumiți solvenți, culoarea combinațiilor, mirosul, sublimarea etc. Astfel de proprietăți se numesc **proprietăți analitice**. Aceste însușiri analitice sunt utilizate nu numai la identificarea, ci și la separarea substanțelor de analizat.

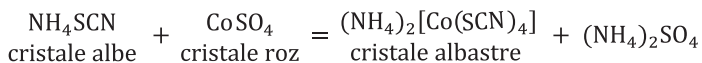
În cazul când substanța de analizat nu posedă asemenea însușiri analitice, se efectuează o reacție chimică a unui reactiv cu substanța dată sau componenții ei, în urma căreia se obțin produse cu anumite însușiri analitice (de exemplu: un gaz cu miros caracteristic sau de anumită culoare, un precipitat, o combinație complexă colorată etc.). Astfel de reacții chimice se numesc **reacții analitice**. Deci, reacții analitice sunt reacțiile chimice însoțite de producerea anumitor efecte analitice (formare de precipitat, schimbarea culorii, eliminarea de gaz etc.), iar substanțele chimice care provoacă aceste reacții se numesc **reactivi analitici**.

În funcție de modul de executare, reacțiile analitice se împart în două grupe mari:

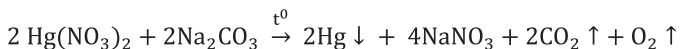
- reacții efectuate pe cale uscată;
- reacții efectuate pe cale umedă sau în soluții.

Reacțiile pe cale uscată se execută cu substanța solidă de analizat care se supune la diferite încercări: se încălzește, se topește cu alte substanțe, se calcinează pe cărbune etc. De exemplu, dacă substanța dată colorează flacăra incoloră a becului de gaz într-o culoare galbenă-aprins, atunci aceasta indică prezența sodiului în substanța de analizat. Dacă la topirea substanței de analizat cu borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) se obține o bilă sticloasă, de culoare verde, atunci aceasta indică prezența cromului în substanța de analizat. Din reacții pe cale uscată mai fac parte:

- reacțiile ce au loc la pisarea substanțelor de analizat cu reactivi solizi (reacția propusă de savantul rus F. Flavițki):



- reacțiile de descompunere sau sublimare (la încălzirea unui amestec de azotat de mercur (II) cu carbonat de sodiu are loc descompunerea sării de mercur și pe pereții reci ai eprubetei se depun picături mici de mercur metalic):



Reacțiile pe cale uscată în analiza calitativă se utilizează mai des pentru încercările preliminare ale substanțelor.

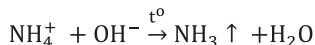
Reacțiile pe cale umedă se efectuează în soluții. Aceste reacții pot fi reacții acido-bazice, redox, de precipitare, cu formare de complecși etc. Ele sunt cel mai frecvent utilizate în analiza chimică calitativă. Substanța de analizat la început se dizolvă într-un solvent potrivit, iar apoi soluția obținută se tratează cu soluții de reactivi respectivi. În calitate de solvenți sunt folosiți de obicei apa distilată și acizii (HCl, HNO₃ etc.), mai rar alte lichide ca apa regală (un amestec din 3 volume de acid clorhidric concentrat și 1 volum de acid azotic concentrat), soluții de baze alcaline etc.

Majoritatea substanțelor anorganice în soluții disociază în ioni. Prin urmare, reacțiile lor cu reactivii analitici sunt reacții dintre ioni și deci, în urma analizei, se identifică nu elementele ca atare, ci ionii.

Deosebim:

- reactivi specifici (respectiv reacții specifice);
- reactivi selectivi (respectiv reacții selective);
- reactivi comuni (respectiv reacții comune).

Reactivii specifici se utilizează pentru identificarea unor ioni în prezența altora. De exemplu, la acțiunea unei baze alcaline cu o soluție a unei sări de amoniu se elimină un gaz cu miros caracteristic:



Prezența altor cationi nu poate duce la obținerea aceluiași efect analitic. Deci, baza alcalină este un reactiv specific pentru cationul de amoniu, iar reacția respectivă este reacție specifică pentru identificarea lui.

Reactivii selectivi, în anumite condiții, reacționează cu un număr limitat de ioni (componenti), dând produși asemănători. Exemple: iodurile alcaline sunt reactivii selectivi pentru cationii Ag⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Hg₂²⁺ și Bi³⁺

(în toate cazurile se formează precipitate, însă cu însușiri analitice diferite); acidul clorhidric reprezintă un reactiv selectiv pentru cationii Ag^+ , Hg_2^{2+} și Pb^{2+} (se formează precipitate, însă cu proprietăți diferite). Reactivii selectivi se utilizează atât pentru identificarea, cât și pentru separarea componentelor.

Reactivii comuni reacționează cu un număr mare de ioni, dând produși asemănători. Exemple: bazele alcaline (reactivi comuni pentru o multitudine de cationi ce se sedimentează în formă de hidroxizi), carbonații alcalini, fosfații alcalini etc. Reactivii comuni sunt utilizați mai des pentru separare.

Reactivii selectivi sau comuni care se utilizează pentru separarea unei grupe analitice de ioni în cadrul unei metode concrete de analiză sistematică a amestecului de ioni sunt numiți **reactivi de grupă**. Exemple: H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ în metoda sulfhidrică; HCl , H_2SO_4 , NaOH în metoda acido-bazică.

Reacțiile analitice (specifice, selective și unele comune) care se utilizează pentru identificarea ionilor se numesc **reacții de identificare**, iar acele reacții care sunt recomandate de Farmacopeea de Stat pentru identificarea ionilor din substanțe medicamentoase sunt numite **reacții farmaceutice**.

1.2. Condițiile de efectuare și sensibilitatea reacțiilor analitice

Orice reacție chimică poate să decurgă în anumite condiții, și anume: condiții de mediu (acid, bazic, neutru), condiții de temperatură (unele reacții trebuie efectuate la rece, iar altele la cald), în prezenta unor reactivi care favorizează decurgerea reacției în direcția dorită etc.

Reacțiile folosite în analiză trebuie să fie sensibile. Cu cât este mai mică cantitatea de substanță de analizat care poate fi identificată cu reactivul dat, cu atât este mai sensibilă reacția respectivă. Cantitativ sensibilitatea unei reacții analitice se caracterizează prin mai multe noțiuni:

- limita de recunoaștere (sau de identificare) L_r , μg ;
- concentrația limită C_{lim} , g/ml ;
- diluția limită W , ml ;
- indicele de sensibilitate pD .

Limita de recunoaștere este masa minimă de substanță (ion), care mai poate fi identificată cu reactivul dat în condiții determinate de natura reacției date.

Concentrația limită este cea mai mică concentrație a componentei de analizat, la care reacția dată mai poate avea un rezultat pozitiv și reprezintă raportul dintre o unitate de masă (1 g) de substanță de analizat și masa, g, sau volumul, ml, solventului. De exemplu: $C_{lim} = 1:10000$ înseamnă că 1 g de substanță se află în 10000 ml apă.

Diluția limită este volumul de soluție apoasă care conține 1 g de substanță de analizat.

Matematic noțiunile indicate mai sus sunt legate între ele prin relația:

$$L_r = C_{lim} \cdot V_{min} \cdot 10^6 = \frac{1}{W} \cdot V_{min} \cdot 10^6$$

unde V_{min} este volumul minimal al soluției de analizat (mai des volumul unei picături), ml.

Indicele de sensibilitate este legat cu concentrația limită și diluția limită astfel:

$$pD = -lg C_{lim} = -lg \frac{1}{W} = lg W$$

1.3. Analiza fracționată și analiza sistematică

Analiza calitativă a substanțelor anorganice poate fi efectuată cu ajutorul metodelor de analiză fracționată și sistematică.

Esența metodei de analiză fracționată constă în identificarea ionilor cu ajutorul reacțiilor specifice în probe separate ale soluției de analizat în orice succesiune. Analiza fracționată înlesnește detectarea ionului dat în prezența altora. Pentru aceasta se folosesc reactivi specifici foarte sensibili. Asemenea reacții specifice în practica de analiză calitativă sunt limitate. De aceea, în cele mai multe cazuri, ionii dintr-un amestec se identifică prin metoda sistematică.

Efectuarea reacțiilor analitice într-o anumită succesiune, astfel încât identificarea fiecărui ion să fie precedată de înlăturarea tuturor ionilor care împiedică această identificare, se numește **analiză sistematică**.

Principiul acestei metode constă în separarea din amestecul de analizat, cu ajutorul reactivilor comuni sau selectivi, a anumitor grupe de ioni, care, la rândul lor, se separă în grupe și mai mici, până când vom obține ioni complet separați sau așa grupe mici de ioni, unde identificarea fiecărui ion cu ajutorul reacțiilor corespunzătoare nu este împiedicată.

1.4. Macro-, micro-, semimicro- și ultramicroanaliză

În funcție de cantitatea de substanță luată pentru analiză deosebim următoarele metode:

- macroanaliza,
- microanaliza,
- semimicroanaliza,
- ultramicroanaliza.

În **macroanaliză (gram-metodă)** pentru cercetare se iau 0,5-1 g de substanță solidă, în 10-15 ml soluție. Reacțiile analitice se efectuează în eprubete și se lucrează cu 1-2 ml de soluție. În **microanaliză (miligram-metodă)** pentru cercetare se iau 0,001-0,01 g de substanță solidă în 0,1-0,5 ml soluție. În acest caz sunt folosite reacțiile sensibile și se execută pe o hârtie de filtru, sticlă port-obiect sau placă de porțelan, luând câte 1-2 picături de soluție a substanței de analizat și de reactiv corespunzător. Această metodă, numită **metoda de picurare**, a fost propusă de savantul rus N. Tananaev. Rezultatul analizei se stabilește după culoarea petei pe hârtie de filtru și după caracterul colorației soluției sau precipitatului obținut pe placă. Adesea cristalele obținute pe sticla port-obiect se examinează la microscop. Forma cristalelor indică prezenta ionului dat în soluția de analizat. Această variantă a microanalizei se numește **metoda microcristaloscopică**.

Semimicroanaliza (centigram-metoda) ocupă un loc intermediar între macro- și microanaliză. Pentru cercetare se iau de 10-20 ori mai puțină substanță (0,01-0,1 g) decât în macroanaliză. Se folosesc aceleași reacții analitice ca și în macroanaliză, dar acestea se efectuează în eprubete mai mici.

În **ultramicroanaliză** pentru cercetare se iau mai puțin de 1 mg de substanță solidă sau un volum de soluție mai mic de 10^{-3} ml. În acest caz se folosesc dispozitive speciale, operațiile se urmăresc deseori prin lupă sau la microscop.

În lucrările de laborator mai des se utilizează semimicroanaliza și microanaliza.

1.5. Tehnica efectuării operațiilor de bază în analiza chimică calitativă

Încălzirea. Încălzirea eprubetelor cu soluție **direct în flacăra becului de gaz este interzisă**. Dacă reacția decurge la încălzire, atunci eprubeta cu soluție (sau cu soluție și precipitat) se introduce într-o baie de apă.

Evaporarea. Evaporarea cu scopul concentrării sau până la obținerea unui reziduu uscat se efectuează într-o ceașcă de porțelan pe o baie de nisip sub nișă. Numai după răcire restul solid se trece din ceașcă în eprubetă, spălând ceașca cu o cantitate minimă de apă sau acid.

Sedimentarea. La efectuarea procesului de sedimentare volumul inițial al soluției din eprubete nu trebuie să fie mai mare de 2 ml. Se creează condițiile necesare (aciditate, reactiv de mascare, temperatură) și apoi se adaugă cu picătura reactivul de sedimentare, amestecând conținutul eprubetei cu o baghetă de sticlă. Dacă se are ca scop separarea și înlăturarea ionilor, atunci numaidecât se verifică plenitudinea sedimentării. Pentru aceasta, după centrifugare, la soluția limpede care se găsește deasupra precipitatului, numită centrifugat, se adaugă atent cu pipeta 1-2 picături reactiv de sedimentare. Dacă soluția rămâne limpede, atunci sedimentarea e completă; dacă însă centrifugatul se tulbură, atunci se repetă procesul de sedimentare și după centrifugare iar se verifică plenitudinea sedimentării. Precipitatul și centrifugatul, după separare, se studiază aparte.

Centrifugarea. Pentru a separa precipitatul format de soluție, în semimicrometoda de analiză se folosește centrifugarea, care se bazează pe accelerarea sedimentării particulelor fazei solide sub influența forței centrifuge ce se dezvoltă la rotirea rapidă a centrifugei. În duliile centrifugei electrice se instalează două eprubete de centrifugare. În una se găsește soluția de analizat, iar în cealaltă apă (în calitate de contragreutate). Centrifuga se acoperă cu capacul și se conectează cu sursa de curent electric. Peste 2-3 min centrifuga se deconectează și **numai după oprirea ei completă** se ia capacul și se scot eprubetele. Soluția limpede (centrifugat) se separă de precipitat cu ajutorul unei pipete, iar precipitatul se spală și apoi se analizează.

Spălarea precipitatului se efectuează în vederea înlăturării impurităților reținute de precipitat din soluția de analizat. În calitate de lichid de spălare de obicei se utilizează apa distilată (spălarea precipitatelor cristaline) sau soluția unui electrolit-coagulator (spălarea precipitatelor amorf). După separarea centrifugatului, la precipitat se adaugă 1-2 ml lichid de spălare (sau apă), se agită cu o baghetă, se centrifughează iarăși și se separă. Spălarea precipitatului se repetă de câteva ori. Pentru a analiza precipitatul separat, el se dizolvă într-o cantitate cât mai mic posibilă de agent de dizolvare (mai des soluția unui acid).

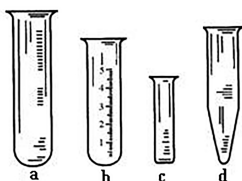


Fig. 1. Eprubete: a, b, c - cilindrice; d – conică (de centrifugare)

În analiza cationilor și anionilor anorganici, cel mai des sunt utilizate reacții care decurg în soluții apoase între ionii determinați și reactiv. În acest caz, în funcție de tehnica de reacție deosebim reacțiile în eprubetă, reacțiile de picurare și reacțiile microcristaloscopice.

Când se efectuează reacția într-o eprubetă, se adaugă câteva picături de substanțe care reacționează și se observă efectul extern al reacției. Dacă este necesar, amestecul se agită prin mișcarea ușoară a eprubetei sau cu ajutorul unei baghete de sticlă. În analiza chimică se folosesc eprubete cilindrice sau conice (de centrifugare) (fig. 1), spălate bine cu apă de la robinet, folosind detergent, și clătite cu o cantitate mică (1-2 ml) de apă distilată.

Efectuarea reacțiilor microcristaloscopice. Pe o lamelă de sticlă (sticlă port-obiect) se ia o picătură de soluție de analizat și se adaugă o picătură de soluție sau un cristal mic de reactiv. Peste un timp oarecare apar cristale de o anumită culoare și formă. Mai cu seamă este caracteristică forma cristalelor. Exemple: ionul de potasiu formează cu reactivul $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ cristale cubice negre; ionul de sodiu formează cu reactivul $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$ cristale octaedrice, sau tetraedrice. Pentru examinarea formei cristalelor se folosește microscopul.

Efectuarea reacțiilor de picurare. Se efectuează ca și reacțiile microcristaloscopice, însă în calitate de port-obiect se utilizează plăci speciale de porțelan cu adâncituri sau hârtie de filtru. Efectul analitic - formarea unei substanțe colorate.

1.6. Clasificarea analitică a cationilor

Metoda sistematică de analiză a cationilor presupune separarea tuturor cationilor în grupe după comportarea lor față de unii reactivi comuni sau selectivi, care în acest caz se numesc reactivi de grupă. Cu ajutorul reactivilor de grupă dintr-o soluție ce conține un număr mare de cationi, aceștia pot fi separați sub formă de grupe, numite grupe analitice de cationi. Grupa

analitică a cationilor este o astfel de grupă care în anumite condiții se separă (prin precipitare, dizolvare, complexare etc.) din amestecul comun cu ajutorul reactivului de grupă.

În dependență de faptul care reactivi de grupă se folosesc în analiza sistematică a amestecului de cationi, au fost elaborate mai multe clasificări ale cationilor (sulfhidrică, amoniacalo-fosfată, acido-bazică etc.).

Clasificarea cationilor pe grupe, adoptată în prezenta lucrare se bazează pe utilizarea următorilor reactivi de grupă: acidul clorhidric, acidul sulfuric, baza alcalină, soluția amoniacală și alte substanțe cu proprietăți de bază sau acid. Astfel de clasificare se numește clasificare acido-bazică a cationilor, conform căreia toți cationii se repartizează în șase grupe analitice.

Grupa I: K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ și a. Această grupă de cationi nu are reactiv de grupă.

Grupa II: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} și a. Reactivul de grupă este soluția diluată de acid clorhidric. Clorurile acestor cationi sunt insolubile în apă și acizi.

Grupa III: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} și a. Reactivul de grupă este soluția diluată de acid sulfuric. Sulfatii acestor cationi sunt insolubili în apă, acid și bază.

Grupa IV: Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , $Sn(IV)$, $As(III)$, $As(V)$ și a. Reactivul de grupă este un exces de hidroxid de sodiu (soluția cu concentrația de 4 mol/l). Hidroxizii acestor cationi sunt solubili în exces de bază alcalină, formând hidroxocomplecși (fenomenul de amfoteritate).

Grupa V: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , $Sb(III)$, $Sb(V)$, Mg^{2+} și a. Reactivul de grupă este un exces de bază alcalină sau de soluție amoniacală concentrată. Hidroxizii acestor cationi sunt insolubili în exces de bază alcalină și de amoniac.

Grupa VI: Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} și a. Reactivul de grupă este un exces de soluție amoniacală concentrată. Hidroxizii acestor cationi sunt solubili în exces de amoniac.

1.7. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții

I. Găsiți răspunsul la următoarele subiecte:

1. În ce constă esența analizei calitative?
2. Ce proprietăți fizice sau chimice se utilizează pentru identificarea substanțelor?
3. Pe ce se bazează metodele de analiză chimică?
4. Clasificați metodele de analiză calitativă în funcție de masa substanței de analizat.

5. Cum se numesc metodele de analiză calitativă dacă reacțiile sunt efectuate în soluții și dacă reactivii sunt în stare solidă?
6. Ce tipuri de reacții sunt utilizate în analiza chimică?
7. Ce se numește efect analitic?
8. Ce prezintă reactivii (reacțiile) comuni, selectivi și specifici? Dați exemple.
9. Ce este limită de recunoaștere?
10. Enumerați modalitățile de creștere a sensibilității reacției.
11. Care sunt bazele metodelor de analiză fracționată și sistematică?
12. Explicați esența reacțiilor microcristaloscopice.
13. Pentru ce se utilizează centrifugarea? Cum se numește soluția limpede deasupra precipitatului după această operație?
14. De ce se efectuează testul pentru verificarea plenitudinii sedimentării? Care este tehnica acestei operațiuni?

ANALIZA CATIONILOR

2. ANALIZA CATIONILOR DIN GRUPA I ANALITICĂ

2.1. Caracteristica primei grupe analitice

Grupa I analitică cuprinde cationii de potasiu K^+ , sodiu Na^+ , litiu Li^+ , amoniu NH_4^+ , ș.a. Majoritatea compușilor cationilor din grupa I analitică sunt solubili în apă. Un reactiv comun cu ajutorul căruia s-ar putea sedimenta și separa cationii grupei I analitice nu există. Hidroxizii de potasiu, sodiu și litiu sunt baze tari. Sărurile de potasiu, sodiu și litiu ale acizilor slabi hidrolizează în apă și soluțiile lor au un mediu bazic, iar sărurile acestor cationi ai acizilor tari nu hidrolizează în apă și soluțiile lor sunt neutre. Sărurile de amoniu ale acizilor tari hidrolizează în apă și soluțiile lor posedă un mediu acid. Spre deosebire de sărurile de potasiu, sodiu și litiu sărurile de amoniu se descompun la temperaturi înalte. Această proprietate a sărurilor de amoniu se utilizează la analiza chimică pentru înlăturarea lor din amestecul de analizat.

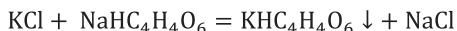
2.2. Reacțiile de identificare ale cationului de potasiu (K^+)

Potasiul este un element cu rol fundamental pentru organism, deoarece intervine în toate procesele metabolice și ajută la buna funcționare a mușchiului cardiac, precum și a creierului. Conținutul total de potasiu din organismul unui adult de 70 kg este de 150 g. Potasiul joacă un rol important în conducerea nervoasă, contracția musculară, echilibrul acido-bazic, presiunea osmotică, anabolismul proteic și formarea glicogenului. De asemenea, un nivel optim de potasiu menține concentrația optimă și funcțiile fiziologice ale magneziului.

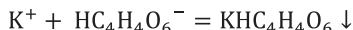
Substanțele medicamentoase care conțin potasiu și pot fi analizate calitativ utilizând reacțiile de identificare a cationului de potasiu sunt: KCl , KBr , KI , K_2CO_3 , CH_3COOK , aspartat de potasiu și a.

2.2.1. Reacția cu hidrogenotartratul de sodiu $NaHC_4H_4O_6$ (farmacopeică)

Această sare formează cu sărurile solubile ale cationului de potasiu un precipitat alb cristalin, solubil în apă fierbinte, acizi minerali și baze alcaline, dar insolubil în acid acetic.



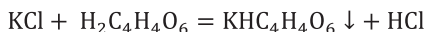
sau în forma ionică:



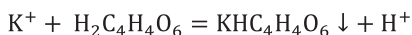
Efectuarea reacției. Într-o eprubetă conică se introduc 4-5 picături de soluție a unei sări de potasiu și același volum de soluție de reactiv. Pereții interiori ai eprubetei se freacă cu o baghetă de sticlă, răcind, în același timp, eprubeta cu apa din robinet. Se observă formarea precipitatului alb.

Condițiile de efectuare a reacției: a) pH = 5-7; b) la rece; c) lipsa cationului NH_4^+ și a cationilor din grupele analitice superioare (de regulă ei formează precipitate cu același aspect analitic); d) concentrația suficientă a ionilor de potasiu în soluția de analizat.

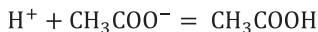
2.2.2. Reacția cu acidul tartric $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$



sau în forma ionică:



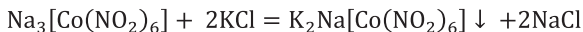
Modul și condițiile de efectuare a reacției sunt aceleași ca și în cazul reacției cu hidrogenotartratul de sodiu. Dar, deoarece în urma acestei reacții se obțin acizi minerali, care pot dizolva precipitatul, reacția se efectuează în prezența acetatului de sodiu. Astfel acizii minerali se înlocuiesc cu acidul acetic:



2.2.3. Reacția cu hexanitrocobaltatul (III) de sodiu

$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (farmacopeică)

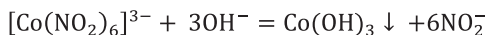
Hexanitrocobaltatul (III) de sodiu în soluție neutră sau puțin acidă formează cu ionul de potasiu un precipitat galben cristalin al sării duble $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$:



sau în formă ionică:



Condițiile de efectuare a reacției: a) pH = 4-7. În nici un caz pH-ul nu trebuie să depășească valoarea 7, fiindcă în mediu bazic reactivul reacționează cu ionii de hidroxid, formând un precipitat brun $\text{Co}(\text{OH})_3$:

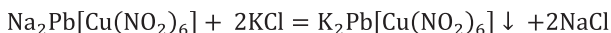


b) lipsa cationului NH_4^+ și a cationilor din grupele analitice superioare; c) de utilizat reactivul proaspăt preparat, deoarece cu timpul acesta se descompune; d) pereții eprubetei se freacă cu o baghetă de sticlă (astfel se reține formarea soluțiilor suprasaturate).

Această reacție de identificare a ionilor K^+ este mai sensibilă decât reacția cu hidrogenotartratul de sodiu sau acidul tartric.

2.2.4. Reacția microcristaloscopică cu hexanitocupruatul (II) de sodiu și plumb $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$

Acest reactiv numit hexanitocupruatul(II) de sodiu și plumb, în mediu neutru, formează cu sărurile de potasiu cristale caracteristice de culoare neagră și forma cubică (fig.2):



sau în forma ionică:

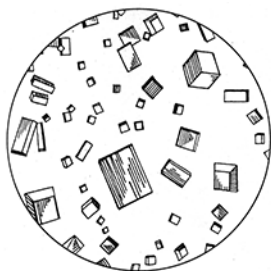
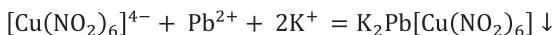


Fig. 2 Cristale cubice de $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$

Efectuarea reacției. Pe o sticlă port-obiect se aplică o picătură de soluție de analizat și se evaporizează aproape până la sec pe capacul unei băi de apă. Alături de această picătură se aplică o picătură de soluție de reactiv. Cu ajutorul unei baghete de sticlă reactivul se amestecă cu reziduul uscat. Peste 2-3 minute cristalele formate se cercetează la microscop.

Condițiile de efectuare a reacției: a) pH = 7; b) la rece; c) lipsa cationului NH_4^+ , care formează analogic cu reactivul menționat cristale negre.

2.2.5. Reacția de colorare a flăcării (*farmacopeică*)

Sărurile de potasiu, introduse pe o sârmă de platină în flacăra incoloră a unui bec de gaz, colorează această flăcăre în violet. Prezența doar a unor urme neînsemnate de sodiu (care colorează flacăra în galben) maschează culoarea violetă. Se recomandă ca flacăra să fie privită printr-o sticlă albastră (sau printr-o soluție de indigo), care reține razele galbene ale sodiului.

Efectuarea reacției. O sârmă subtire de platină, sudată într-o baghetă de sticlă și cu capătul îndoit sub formă de ureche se introduce într-o soluție concentrată de HCl și apoi în zona oxidantă a flăcării becului de gaz. Sârma se căleşte până când colorația dispăre (în așa fel ea se curăță de impurități). Apoi sârma încălzită se atinge de praful mărunț al unei sări de potasiu sau se înmoaie în soluția sării de potasiu și se introduce în zona inferioară a flăcării. Se observă schimbarea culorii flăcării în violet. Sârma de platină poate fi înlocuită cu un bețișor de grafit sau oxid de magneziu.

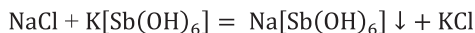
2.3. Reacțiile de identificare ale cationului de sodiu (Na^+)

Sodiul este unul dintre elementele cele mai abundente din corpul uman. La un adult, în organism există 92 de grame de sodiu, distribuite în sânge (40% din totalul sodiului din organism se află în lichidul extracelular), în țesutul osos, în țesutul conjunctiv și în cel cartilaginios. Sodiul joacă o varietate de roluri fundamentale în organism. Este esențial pentru echilibrul fluidelor, reglarea corespunzătoare a echilibrului acido-bazic al corpului, și este un mecanism activ de transport. Sodiul, alături de potasiul, este responsabil pentru echilibrarea stimulării nervoase și a contracției musculare.

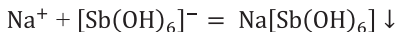
Substanțele medicamentoase care conțin sodiu și pot fi analizate calitativ utilizând reacțiile de identificare a cationului de sodiu sunt: NaCl , NaBr , NaI , Na_2SO_4 , NaNO_2 , NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2HPO_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ (benzoatul de sodiu), $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COONa}$ (salicilatul de sodiu) și a.

2.3.1. Reacția cu hexahidroxostibiatal (V) de potasiu $K[\text{Sb}(\text{OH})_6]$

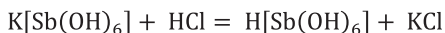
În mediul neutru sau slab bazic acest reactiv formează cu ionul de sodiu precipitat alb cristalin:



sau în formă ionică:



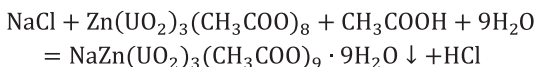
Condițiile de efectuare a reacției: a) concentrația suficientă a ionului Na^+ (reacția este puțin sensibilă); b) la rece; c) pereții eprubetei se freacă cu o baghetă de sticlă; d) mediu neutru sau slab bazic, în nici un caz soluția de analizat nu trebuie să conțină acizi liberi, deoarece aceștia descompun reactivul, formând un precipitat alb amorf al acidului metastibic:



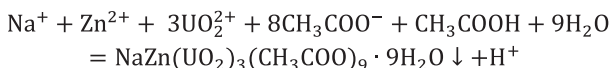
e) lipsa în soluția de analizat a ionilor de amoniu, litiu și a cationilor din grupele analitice superioare. Sărurile de amoniu conduc la formarea acidului HSbO_3 (precipitat alb amorf), iar ceilalți cationi formează precipitate, de exemplu $\text{Li}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

2.3.2. Reacția microcristaloscopică cu acetatul dublu de zinc și uranil $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$ (farmaceutică)

Acest reactiv în mediul neutru sau în prezența acidului acetic formează cu ionii de sodiu un precipitat cristalin verde-gălbui de acetat de zinc, uranil și sodiu. Forma cristalelor este tetraedrică sau octaedrică (fig. 3).



sau în forma ionică:



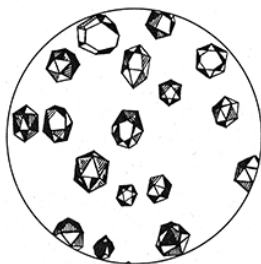


Fig. 3. Cristalele $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$

Efectuarea reacției. Pe un port-obiect se aplică o picătură de sare de sodiu, se vaporizează până la uscat, alături se lasă o picătură de reactiv, care se unește cu reziduul cu ajutorul unei baghete de sticlă. Peste câteva minute la microscop se observă cristalele obținute.

Această reacție este specifică și mai sensibilă decât prima. Cationii primei grupe analitice și o mare parte din cationii grupelor superioare (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} etc.) nu împiedică identificării ionului Na^+ cu ajutorul reactivului menționat, dacă concentrația ionilor străini nu este prea mare.

2.3.3. Reacția de colorare a flăcării (farmacopeică)

Sărurile de sodiu colorează flacăra în coloră a becului de gaz în galben. Reacția este foarte caracteristică și sensibilă.

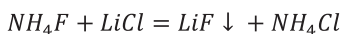
2.4. Reacțiile de identificare ale cationului de litiu (Li^+)

Litiul este un element care lipsește din organismul uman în mod normal. Este utilizat în tratamentul fazelor maniacale și depresive de tulburare bipolară, precum și în tulburarea depresivă unipolară pentru a preveni episoadele depresive viitoare.

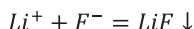
Substanțele medicamentoase care conțin litiu și pot fi analizate calitativ utilizând reacțiile de identificare a cationului de litiu sunt: Li_2CO_3 , citratul de litiu, nicotinatul de litiu etc.

2.4.1. Reacția cu fluorură de amoniu NH_4F

Fluorura de amoniu formează cu sărurile de litiu un precipitat alb amorf:



sau în forma ionică:

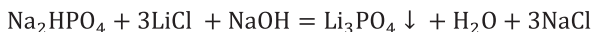


Condițiile de efectuare a reacției: a) mediu alcalin; b) prezența amoniacului; c) pH = 9-10; d) amestecul se încălzește; e) lipsa cationilor grupelor superioare.

Această reacție se utilizează atât pentru identificarea, cât și pentru separarea ionului Li^+ de ceilalți cationi din grupa I analitică.

2.4.2. Reacția cu hidrogenofosfatul de sodiu Na_2HPO_4

Hidrogenofosfații în mediu alcalin (pH > 10) formează cu sărurile solubile de litiu un precipitat alb:



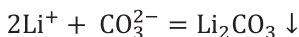
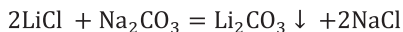
sau în formă ionică:



Cationii grupelor analitice superioare împiedică identificarea ionului Li^+ cu acest reactiv.

2.4.3. Reacția cu carbonatul de sodiu (sau potasiu) Na_2CO_3 (K_2CO_3)

Ionul Li^+ formează precipitat alb Li_2CO_3 cu reactivii menționați:



Carbonatul de litiu este relativ solubil în apă. De aceea precipitatul se formează numai din soluții concentrate în mediu bazic. Majoritatea cationilor din alte grupe analitice de asemenea sunt sedimentați cu acești reactivi.

2.4.4. Reacția de colorare a flăcării

Sărurile de litiu colorează flacăra incoloră a becului de gaz în roșu-carmine. La prezența sărurilor de sodiu flacăra trebuie privită printr-o sticlă de cobalt (albastră) sau printr-o soluție de indigo, opacă pentru razele galbene ale sodiului.

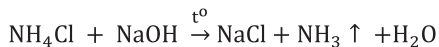
2.5. Reacțiile de identificare ale cationului de amoniu (NH_4^+)

Substanțele medicamentoase care conțin amoniu și pot fi analizate calitativ utilizând reacțiile de identificare a cationului de amoniu sunt: NH_4Cl , NH_4I , NH_4Br și a. Clorura de amoniu este un diuretic slab, care atrage eliminarea unei cantități sporite de apă; se folosește și pentru acidifierea

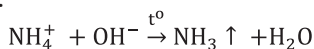
urinei. Iodura de amoniu stimulează direct și reflex secreția bronhică, fiind indicată în bronșite cronice, astm bronhic.

2.5.1. Reacția cu bazele alcaline (*farmacopeică*)

Bazele alcaline descompun la încălzire sărurile de amoniu cu degajare de amoniac:



sau în forma ionică:



Amoniacul degajat poate fi recunoscut: a) după mirosul caracteristic; b) după schimbarea culorii hârtiei indicatoare universale umezite cu apă (sau hârtiei roșii de turnesol umezite ce se înalbastrește la prezența amoniacului); c) după înnegrirea hârtiei de filtru umezite cu o soluție de azotat de mercur(I).

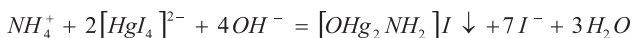
Reacția poate fi efectuată într-o eprubetă sau pe o sticlă de ceas. În ultimul caz se procedează astfel: de suprafața internă a unei sticle de ceas se lipește o fâșie de hârtie de turnesol umezită și cu ea se acoperă altă sticlă de ceas pe care se află un amestec de soluție de sare de amoniac și bază alcalină. Camera de gaze obținută în acest fel se ține câteva minute deasupra unei băi de apă. Înalbastrirea hârtiei indică prezența ionului NH_4^+ . În locul hârtiei de turnesol se poate lua una de fenolftaleină sau hârtie de filtru îmbibată cu soluție de azotat de mercur(I). Reacția este specifică.

2.5.2. Reacția cu tetraiodomercuratul(II) de potasiu $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ (*farmacopeică*)

Sărurile de amoniu reacționează cu tetraiodomercuratul(II) de potasiu în mediu alcalin (reactivul Nessler), formând un precipitat roșu-brun caracteristic; în prezența urmelor de ioni NH_4^+ soluția se colorează în galben.



sau în forma ionică:



Identificarea unor cantități mici de ioni de amoniu poate fi efectuată într-o cameră de gaze cum este descris mai sus, numai că în loc de hârtie de turnesol se ia una de filtru umezită cu soluție de reactiv Nessler. Amoniacul

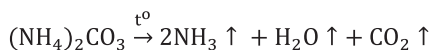
degajat la încălzire colorează hârtia într-o culoare brună-roșiatică. Reacția efectuată în asemenea mod este foarte sensibilă și devine specifică.

2.5.3. Metodele de înlăturare a sărurilor de amoniu

Sărurile de amoniu împiedică identificarea ionilor de potasiu și sodiu. De aceea identificarea ionilor menționați se efectuează cu reactivii respectivi numai după înlăturarea sărurilor de amoniu. Sunt elaborate mai multe metode de înlăturare a ionului de amoniu. Mai des sunt utilizate următoarele: a) descompunerea termică; b) fixarea ionului de amoniu în hexametilentetramină; c) oxidarea ionului de amoniu până la azot liber.

a) Descompunerea termică a sărurilor de amoniu

Sărurile de amoniu se descompun la calcinare cu formare de produși de reacție volatili. De exemplu:



În cazul sărurilor de amoniu ale acizilor nevolatili ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$) înlăturarea primelor are loc la o temperatură mult mai înaltă (600 °C).



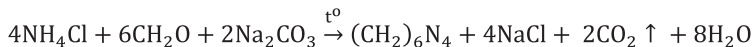
Efectuarea descompunerii termice a sărurilor de amoniu. Soluția din care urmează să fie eliminate sărurile de amoniu se toarnă într-o ceașcă sau creuzet de porțelan și se vaporizează până la uscat. Conținutul ceștii se amestecă mereu astfel încât să nu sară stropi. După vaporizare reziduul uscat se umezește cu acid clorhidric concentrat și se prelungește calcinarea până la degajarea completă a fumului alb (vaporizarea soluției, cât și calcinarea reziduului uscat se efectuează numaidecât în nișa de ventilație). Umezirea sărurilor de amoniu uscate cu HCl concentrat favorizează descompunerea lor termică, deoarece în acest caz sărurile acizilor nevolatili se transformă în sarea volatilă a acidului clorhidric – clorura de amoniu.

Când fumul nu se mai degajă, ceașca se răcește și reziduul uscat se dizolvă într-o cantitate mică de apă. Soluția obținută iar se vaporizează și se calcinează. În așa mod se obține o eliminare mai eficientă a sărurilor de amoniu. După un control al înlăturării complete a sărurilor de amoniu (proba cu reactivul Nessler), reziduul uscat se dizolvă într-o cantitate mică

de apă, soluția obținută se filtrează și se identifică, în porții aparte, ionii de sodiu și potasiu cu reactivii respectivi.

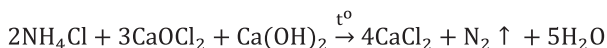
b) Fixarea ionului NH_4^+ în hexametilentetramină

La câteva picături ale soluției de analizat, ce conține sare de amoniu, se adaugă un volum egal de soluție de formalină (soluție cu partea de masă a aldehidei formice egală cu 40 %) și un volum dublu de soluție de Na_2CO_3 (sau K_2CO_3) până la mediul alcalin ($\text{pH} = 9$). La încălzire se formează hexametilentetraamină solubilă în apă:

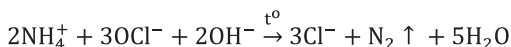


c) Oxidarea ionului de amoniu până la azot liber

Clorura de var dezagreghează sărurile de amoniu:



sau în formă ionică:



Efectuarea procesului de oxidare: la 5-10 picături de soluție de analizat se adaugă 0,5 g clorură de var și 1-2 ml de apă. Conținutul eprubetei se amestecă bine cu o baghetă de sticlă până la încetarea eliminării de gaz (N_2), după care se mai adaugă puțină clorură de var. Dacă după agitare nu se mai elimină gaz, înlăturarea sărurilor de amoniu este completă.

2.6. Analiza amestecului de cationi din grupa I analitică

Cercetări preliminare

a) Determinarea pH-ului soluției de analizat. Analiza amestecului de cationi din grupa I începe cu determinarea pH-ului soluției. În acest scop cu o baghetă de sticlă se ia o picătură de soluție de analizat și se trece pe o hârtie indicatoare universală. Mediul slab acid al soluției denotă prezența sărurilor de amoniu ale acizilor tari, iar mediul slab bazic poate fi determinat de prezența sărurilor metalelor alcaline ale acizilor slabi.

b) Identificarea ionului NH_4^+

Într-o eprubetă se iau 5-7 picături soluție de analizat, se adaugă soluție hidroxid de potasiu sau sodiu și se încălzește pe o baie de apă. Dacă în soluția de analizat sunt prezente sărurile de amoniu, din eprubetă se va elimina amoniac, care poate fi recunoscut după mirosul caracteristic sau prin una din metodele descrise mai sus.

Paralel se identifică ionul NH_4^+ cu ajutorul reactivului Nessler.

c) Identificarea ionului Li^+

La o porțiune de soluție de analizat (3-4 picături) se adaugă o cantitate echivalentă de fluorură de amoniu și amoniac, până când mediul devine bazic ($\text{pH} = 9 - 10$) și se încălzește câteva minute pe baia de apă. În prezența ionului Li^+ se formează un precipitat alb LiF .

d) Identificarea ionului Na^+

Pe un port-obiect se aplică o picătură de soluție de analizat, se vaporizează până la uscat, alături se lasă o picătură de acetatul dublu de zinc și uranil, care se unește cu reziduul cu ajutorul unei baghete de sticlă. Dacă în soluția de analizat sunt prezenți cationii de sodiu, peste câteva minute la microscop se observă cristalele caracteristice de culoare verde gălbuie.

În cazul când prin cercetări preliminare în soluția de analizat au fost găsiți cationii NH_4^+ și Li^+ , ei trebuie să fie înlăturați, fiindcă primul împiedică depistarea ionilor K^+ și Na^+ , iar ultimul împiedică identificarea ionului Na^+ .

Analiza sistematică

e) Separarea ionului Li^+ . O porțiune de soluție de analizat (10-15 picături) se tratează cu o cantitate echivalentă de fluorură de amoniu și amoniac (până la $\text{pH} = 9-10$), după care se încălzește pe baia de apă (5-7 min). Precipitatul LiF se înlătură prin centrifugare și se verifică plenitudinea sedimentării. Dacă sedimentarea nu e completă, procesul se repetă.

f) Înlăturarea ionului NH_4^+ . Într-o ceașcă sau creuzet de porțelan se toarnă filtratul (centrifugatul) obținut după separarea precipitatului LiF , se încălzește până la uscat și se calcinează până când nu se mai degajă fumul alb al sărurilor de amoniu.

Pentru a verifica dacă sărurile de amoniu au fost complet înlăturate, o porțiune din conținutul creuzetului (după răcire), cu ajutorul unei baghete de sticlă, se trece într-o eprubetă, se dizolvă în apă și se încearcă cu reactivul Nessler. Dacă ionul de amoniu nu este înlăturat complet, atunci reziduul uscat se stropește cu acid clorhidric concentrat și operația de vaporizare și calcinare se repetă.

După ce ne-am convins că ionul NH_4^+ este complet eliminat, rămășița uscată se dizolvă într-un volum cât mai mic de apă distilată (10-15 picături) fierbinte. Soluția obținută se analizează cum e descris mai jos. Pot fi utilizate și alte metode de înlăturare a ionului NH_4^+ .

g) Identificarea ionului K^+ . La 1-2 picături de soluție obținută după înlăturarea ionilor Li^+ și NH_4^+ se adaugă 3-4 picături soluție de hexanitrocobaltat(III) de sodiu. Formarea unui precipitat galben cristalin indică prezența ionului K^+ .

Pentru identificarea ionului K^+ mai poate fi folosită reacția cu hidrogenotartaratul de sodiu sau reacția microcristaloscopică cu $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$.

h) Identificarea ionului Na^+ . Într-o porțiune aparte din soluția obținută după înlăturarea ionilor Li^+ și NH_4^+ se identifică ionul Na^+ prin reacția cu $K[Sb(OH)_6]$.

Pentru verificarea rezultatelor obținute, se recomandă a se efectua suplimentar reacțiile de colorare a flăcării (pentru cationii Li^+ , K^+ și Na^+).

În *fig. 4* este reprezentată schema analizei sistematice a amestecului de cationi din grupa I.

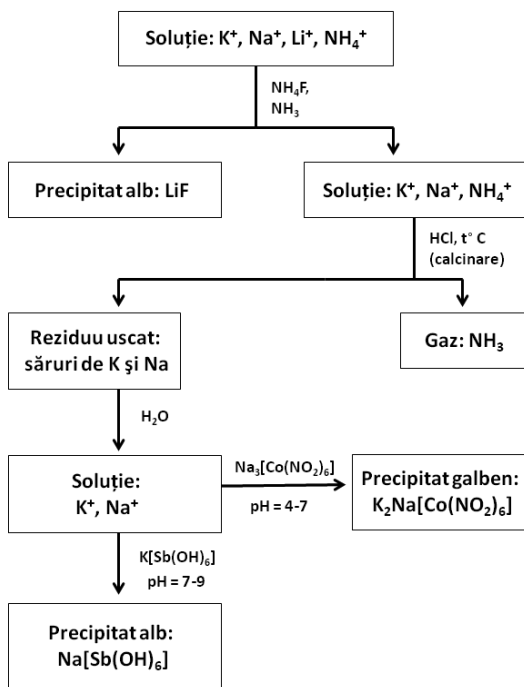


Fig. 4 Schema analizei sistematice a amestecului de cationi din grupa I analitică

2.7. Lucrare de laborator

1. De efectuat reacțiile analitice ale cationilor din prima grupă analitică. Darea de seamă se face conform tabelului 1.

Tabelul 1

Reacțiile analitice (de identificare) ale cationilor din prima grupă analitică

Cationul	Reactivul	Condițiile de efectuare a reacției	Ecuția reacției	Efectul analitic
K^+	$NaHC_4H_4O_6$ hidrogenotratratul de sodiu	a) Concentrația suficientă a ionilor; b) La rece; c) pH = 4-7; d) Lipsa cationilor NH_4^+ și a celor din grupele superioare.	$K^+ + HC_4H_4O_6^- \rightarrow KHC_4H_4O_6 \downarrow$	Precipitat alb cristalin, solubil în apă fierbinte și acizi minerali
K^+

2. De efectuat analiza unei soluții în care e posibil prezența unor cationi din prima grupă analitică.

Darea de seamă se face după următorul model:

1. Cercetări preliminare:

- a) Identificarea ionului NH_4^+ ;
- b) Identificarea ionului Li^+ ;

2. Analiza sistematică

- a) Separarea ionului Li^+ ;
- b) Separarea ionului NH_4^+ ;
- c) Identificarea ionilor K^+ și Na^+ ;
- d) Concluzii

2.8. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții.

I. Studiați următoarele subiecte:

1. Caracteristica generală a grupei I analitice de cationi.

2. Reacțiile de identificare a cationilor de potasiu, sodiu, litiu, amoniu.
3. Reacțiile farmaceutice a cationilor din grupa I analitică.
4. Metodele de înlăturare a ionului de amoniu.
5. Analiza amestecului de cationi din grupa I analitică.
6. Numiți substanțele medicamentoase care conțin cationi din grupa I analitică.

II. Exerciții

1. Scrieți ecuațiile reacțiilor de identificare a cationilor de potasiu cu acidul tartric și cu hidrogenotartratul de sodiu. Indicați condițiile de efectuare a reacțiilor.
2. De ce ar trebui să se realizeze identificarea cationului de potasiu cu hidrogenotartratul de sodiu într-un mediu neutru sau slab acid? Scrieți ecuația reacției?
3. Care sunt condițiile de efectuare a reacției cationilor de potasiu cu $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Scrieți ecuația reacției.
4. Descrieți reacția microcristaloscopică a ionilor de potasiu cu $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$. Scrieți ecuația reacției. Desenați forma cristalelor.
5. De ce este necesară separarea cationului de amoniu înainte de identificarea cationului de K^+ ?
6. Descrieți reacțiile de colorare a flăcării incolore a becului de gaz la introducerea în ea a sărurilor de potasiu, sodiu și litiu.
7. Descrieți reacția microcristaloscopică a ionilor de sodiu cu acetatul dublu de zinc și uranil. Care sunt condițiile de efectuare a reacției? Scrieți ecuația reacției.
8. Scrieți ecuația reacției analitice de identificare a ionilor de sodiu cu hexahidroxostibiatul(V) de potasiu. Indicați condițiile de efectuare a reacției.
9. De ce precipitarea cationului de sodiu cu $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ trebuie efectuată într-un mediu neutru sau slab bazic și nu într-un mediu acid sau alcalin?
10. Ce reacție specifică poate fi aplicată pentru identificarea cationului de sodiu în prezența cationilor de K^+ și NH_4^+ ? Care este efectul analitic pentru această reacție?

11. Cum se identifică ioni de K^+ în prezența ionilor de Na^+ fără a apela la reactivi?
12. Cu ajutorul cărei reacții se pot identifica ionii de amoniu în prezența cationilor grupelor superioare?
13. Ce reacție calitativă se utilizează pentru identificarea cantităților mici de cationi de amoniu? Confirmați răspunsul prin ecuația reacției.
14. Care este diferența dintre reactivul Nessler și tetraiodomercuratul de potasiu?
15. Cum pot fi identificați ionii de potasiu și amoniu în prezența concomitentă?
16. Cum se pot înlătura ionii de amoniu din soluție? Confirmați răspunsul prin ecuații ale reacțiilor chimice.
17. Scrieți ecuațiile reacțiilor care au loc în timpul calcinării sărurilor de amoniu: clorură, nitrat, nitrit, sulfat.
18. Ce reacție poate fi utilizată pentru identificarea și separarea din amestec a ionilor de litiu? Scrieți ecuația reacției respective. Indicați condițiile de efectuare a reacției respective.
19. Cum pot fi identificați ionii de litiu și sodiu în prezența concomitentă?
20. Propuneți mersul analizei amestecurilor de cationi: a) Li^+ , NH_4^+ , Na^+ ; b) Li^+ , K^+ , Na^+ ; c) NH_4^+ , K^+ , Na^+ .
21. Ce reacții pot confirma autenticitatea medicamentelor care conțin potasiu?
22. Ce reacții pot confirma autenticitatea medicamentelor care conțin sodiu?
23. Ce reacții pot confirma autenticitatea medicamentelor care conțin litiu?
24. Ce reacții pot confirma autenticitatea medicamentelor care conțin NH_4^+ ?

3. ANALIZA CATIONILOR DIN GRUPA II ANALITICĂ

3.1. Caracteristica grupei II analitice de cationi

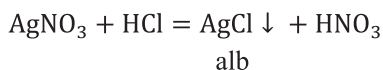
Grupa II analitică include cationii Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} . Toți acești cationi reacționează cu cloruri, formând precipitate cu proprietăți specifice. În calitate de reactiv de grupă se utilizează soluția diluată a acidului clorhidric. La sedimentarea grupei a doua de cationi cu acid clorhidric nu se recomandă de adăugat un exces considerabil de reactiv deoarece se pot forma combinații complexe solubile $\text{H}[\text{AgCl}_2]$, $\text{H}_2[\text{PbCl}_4]$. Majoritatea sărurilor formate de acești cationi sunt insolubile în apă. Se dizolvă în apă numai azotații și acetatii.

3.2. Reacțiile analitice comune și selective ale cationilor din grupa II analitică

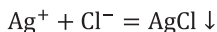
3.2.1. Reacțiile cationilor din grupa a doua cu reactivul de grupă – soluția diluată de HCl

La acțiunea acidului clorhidric diluat ($c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/l}$) cu soluțiile sărurilor de Ag^+ , Hg_2^{2+} și Pb^{2+} se formează precipitate albe de cloruri insolubile în acizi minerali:

a) Reacțiile ionului de argint (Ag^+):



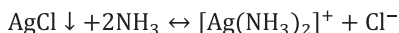
sau în forma ionică:



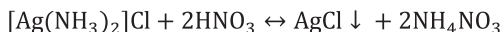
O particularitate caracteristică a clorurii de argint este solubilitatea în soluție de amoniac cu formare de combinație complexă incoloră:



sau în forma ionică:



La tratarea soluției obținute cu acid azotic (până la un mediu acid) din nou se formează precipitatul alb AgCl (tulbureală):

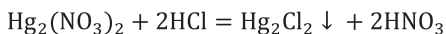


sau în forma ionică:

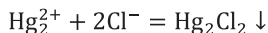


Clorura de argint se dizolvă și în soluțiile de carbonat de amoniu (cu $\omega((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) = 10\%$), tiosulfat de sodiu și cianură de potasiu cu formare de complecși: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

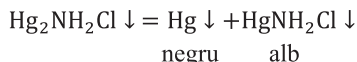
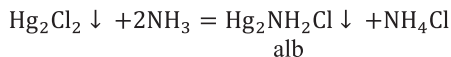
b) Reacțiile ionului de mercur(I) (Hg_2^{2+}):



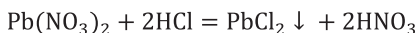
sau în forma ionică:



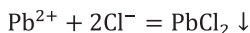
Precipitatul alb Hg_2Cl_2 se înnegrește la tratarea lui cu soluție de amoniac:



c) Reacțiile ionului de plumb (Pb^{2+}):



sau în forma ionică

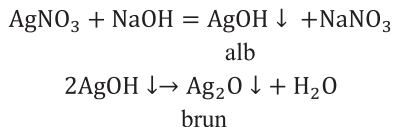


Clorura de plumb e un precipitat alb, parțial solubil în apă. Solubilitatea clorurii de plumb crește considerabil în apă fierbinte.

3.2.2. Reacțiile cationilor din grupa II analitică cu bazele alcaline

Cationii de argint, mercur(I) și plumb reacționează cu bazele alcaline, formând precipitate de oxizi sau hidroxizi solubili în acizi:

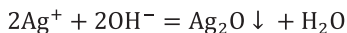
a) Reacțiile ionului de argint (Ag^+):



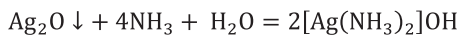
Reacția sumară:



sau în forma ionică:



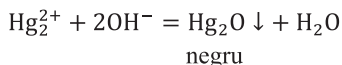
Precipitatul brun Ag_2O se dizolvă în soluție de amoniac cu formarea unui complex:



b) Reacțiile ionului de mercur(I) (Hg_2^{2+}):

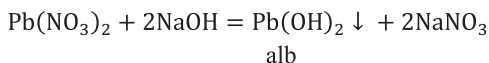


sau în forma ionică:

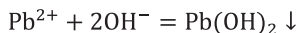


Precipitatul negru Hg_2O este insolubil în soluție amoniacală.

c) Reacțiile ionului de plumb (Pb^{2+}):



sau în forma ionică:



Precipitatul alb $Pb(OH)_2$ e insolubil în soluția amoniacală, dar se solubilizează în exces de bază alcalină, formând hidroxocomplexul $Na_2[Pb(OH)_4]$.



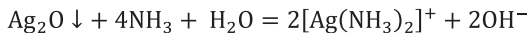
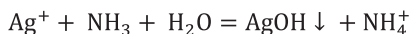
sau în formă ionică:



3.2.3. Reacțiile cationilor din grupa II analitică cu soluția amoniacală

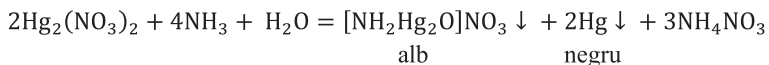
a) Reacțiile ionului de argint (Ag^+):

Sărurile de argint reacționează cu soluția de amoniac, formând un precipitat brun de oxid de argint, solubil în exces de reactiv.

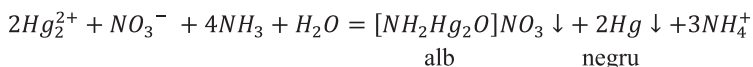


b) Reacțiile ionului de mercur(I) (Hg_2^{2+}):

Sărurile de mercur (I) formează la interacțiunea cu soluția de amoniac un reziduu negru de mercur metalic și un compus amidic al mercurului:



sau în forma ionică:

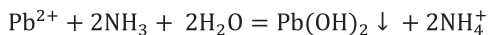


c) Reacțiile ionului de plumb (Pb^{2+}):

Sărurile de plumb reacționează cu soluția de amoniac, formând un precipitat alb $Pb(OH)_2$, insolubil în exces de reactiv.

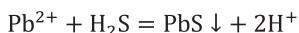
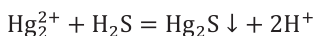
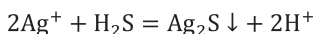


sau în forma ionică:

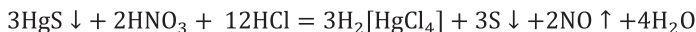
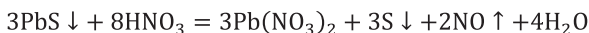


3.2.4. Reacțiile cationilor din grupa II analitică cu H_2S sau $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

Sulfura de hidrogen și sulfura de amoniu (sau sodiu) sedimentează cationii de argint, mercur(I) și plumb în formă de precipitate negre:



Sulfurile de argint și plumb se dizolvă în acid azotic, iar HgS numai în apă regală. În ambele cazuri ionul S^{2-} se oxidează la sulf elementar.

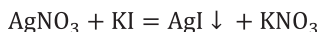


Din această cauză precipitarea cationilor din grupa a doua cu H_2S nu se recomandă de efectuat în soluție acidulată cu acid azotic.

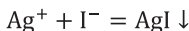
3.2.5. Reacțiile cationilor din grupa II analitică cu KI

a) Reacțiile ionului de argint (Ag^+)

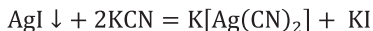
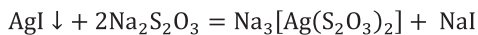
Iodura de potasiu formează cu sărurile de argint precipitat galben-deschis, insolubil în soluție amoniacală, carbonat de amoniu, acid azotic.



sau în forma ionică:

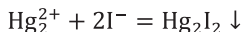


Precipitatul AgI se dizolvă în soluții de tiosulfat de sodiu și cianura de potasiu, formând compuși coordinativi:



b) Reacțiile ionului de mercur (I) (Hg_2^{2+}):

Iodura de potasiu formează cu sărurile de mercur (I) precipitatul verde Hg_2I_2 :



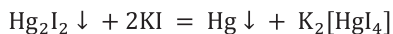
Precipitatul ușor se descompune până la mercur metalic de culoare neagră și HgI_2 de culoare roșie. De aceea efectul analitic al acestei reacții de fapt este un precipitat verde-murdar.



În exces de reactiv precipitatul se înnegește complet datorită dizolvării iodurii de mercur (II) cu formare de tetraiodomercurat (II) de potasiu.

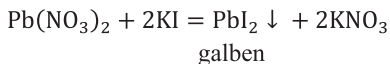


Aducem ecuația reacției globale a transformării precipitatului Hg_2I_2 :

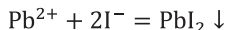


c) Reacțiile ionului de plumb (Pb^{2+}):

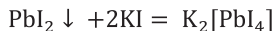
Iodurile alcaline (KI, NaI) precipită ionul Pb^{2+} în forma de iodură de plumb de culoare galbenă:



sau în forma ionică:



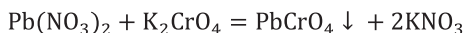
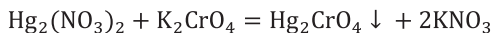
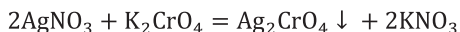
Precipitatul se dizolvă în apă fierbinte și în exces de reactiv cu formarea complexului tetraiodoplumbatului de potasiu:



Iodura de plumb se mai dizolvă în exces de HCl și bază alcalină, formând combinațiile complexe $\text{H}_2[\text{PbCl}_4]$ și $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$.

3.2.6. Reacțiile cationilor din grupa II analitică cu K_2CrO_4

Cromatul de potasiu formează cu ionii Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} precipitate Ag_2CrO_4 – de culoare roșie-caramelie, Hg_2CrO_4 – de culoare roșie-aprins, $PbCrO_4$ – de culoare galbenă.



Cationii din grupa II analitică mai pot fi precipitați cu Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 și alți reactivi, formând carbonați și fosfați.

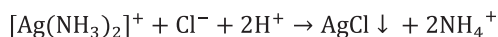
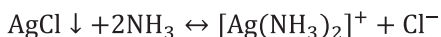
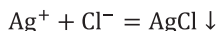
3.3. Reacțiile analitice de identificare ale cationilor din grupa II analitică

3.3.1. Reacțiile de identificare ale cationului de argint (Ag^+)

Argintul și derivații săi sunt substanțe cu efect astringent, antiseptic și bactericid. Nitratul de argint se folosește sub formă de soluție apoasă și de unguent. În concentrații mai mici de 1 % favorizează epitelizarea plăgilor; în concentrație de 1 % are efect astringent; în concentrații mai mari 10 % are efect caustic. Proteinatul de Ag este o soluție coloidală de argint care se folosește în concentrație de 1-2 % pe mucoase.

3.3.1.1. Reacția cu soluția diluată a acidului clorhidric (farmacopeică)

Efectuarea reacției. La 4-5 picături soluție de azotat de argint se adaugă 5-6 picături soluție de HCl. Precipitatul alb $AgCl$ se separă prin centrifugare și se adaugă la el soluție amoniacală. Se observă dizolvarea precipitatului. La soluția obținută se adaugă câteva picături de acid azotic până la reacția acidă. Se observă iar formarea precipitatului alb.

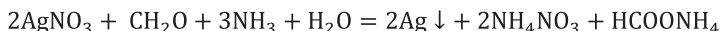


Ecuatiile în forma moleculară sunt prezentate în compartimentul 3.2.1 al acestui capitol.

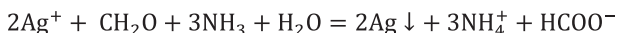
Această reacție poate fi utilizată nu numai pentru identificarea ionului de argint. Dar și pentru separarea lui de ceilalți cationi din grupa II analitică.

3.3.1.2. Reacția de reducere cu aldehida formică CH_2O (farmacopeică)

Aldehida formică reduce în mediu amoniacal sărurile de argint la argint metalic (reacția „oglinzii de argint”):



sau în formă ionică

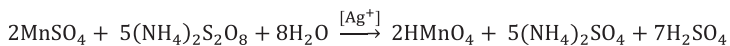


Efectuarea reacției. Într-o eprubetă absolut curată, spălată în prealabil cu amestec cromic și cu apă distilată, se introduc 3-5 picături soluție de sare de argint și 4-6 picături de soluție amoniacală (pH= 8-9). Apoi se adaugă câteva picături de soluție diluată de aldehidă formică și eprubeta se cufundă în apă caldă (încălzirea puternică este dăunătoare). Pe pereții ei se depune o oglindă strălucitoare de argint metalic.

Reducerea ionului de Ag^+ poate fi efectuată și cu glucoză, clorură de staniu(II), acid ascorbic și alți reducători.

3.3.1.3. Reacția catalitică

Ionul Ag^+ , prin acțiunea lui catalitică, favorizează oxidarea ionului Mn^{2+} în MnO_4^- cu persulfat de amoniu. Soluția în acest caz se colorează în roșu-zmeuriu. În lipsa ionului Ag^+ reacția de oxidare nu are loc și colorația nu apare.



Efectuarea reacției. Se iau într-o eprubetă 5-6 picături soluție de persulfat de amoniu, se adaugă o picătură de soluție de H_2SO_4 sau HNO_3 (nicidecum HCl), 1-2 picături de H_3PO_4 concentrat (ionii MnO_4^- în acest caz sunt mai stabili, nu atât de ușor se descompun) și 1-2 picături soluție de analizat care ar putea conține ionul Ag^+ , apoi se încălzește. În amestecul încălzit se introduce cu ajutorul unei baghete de sticlă o cantitate minimă

de soluție de sulfat de mangan(II) sau azotat de mangan (II) și se amestecă. Obținerea unei soluții de culoare roșie-zmeurie indică prezența ionului Ag^+ , care a catalizat procesul de oxidare a ionului Mn^{2+} în MnO_4^- .

Reacția este foarte sensibilă și înlesnește identificarea cantității infime de ioni Ag^+ .

Această reacție poate fi utilizată și la identificarea ionului Mn^{2+} .

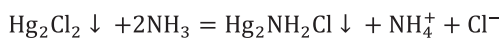
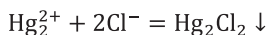
De reținut că în lipsa ionului Ag^+ sau când ionul Mn^{2+} este în exces în loc de MnO_4^- se obține precipitatul brun $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

3.3.2. Reacțiile de identificare ale cationului de mercur (I) (Hg_2^{2+})

Toate sărurile de mercur sunt otrăvitoare și acest lucru necesită o atenție deosebită atunci când se manipulează. Deși toate sărurile de mercur sunt toxice, multe dintre ele sunt utilizate în medicină. Calomel Hg_2Cl_2 este un laxativ bine cunoscut. În zilele noastre, majoritatea compușilor anorganici ai mercurului sunt înlocuiți treptat din medicamente cu compuși organici ai mercurului, care sunt incapabili de ionizare ușoară și, prin urmare, sunt mai puțin toxici și mai puțin iritanți pentru țesuturi. Antisepticele organice pe bază de compuși de mercur sunt chiar potrivite pentru tratarea membranelor mucoase. Ele dau nu mai puțin efect terapeutic decât compușii anorganici.

3.3.2.1. Reacția cu soluția diluată a acidului clorhidric

Efectuarea reacției. La 4-5 picături de soluție de azotat de mercur (I) se adaugă același volum de soluție de HCl. Precipitatul alb Hg_2Cl_2 se separă prin centrifugare și se adaugă la el soluție amoniacală. Se formează clorura de monomercuramoniu $[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl}$ de culoare albă și mercur metalic negru fărâmițat fin, care condiționează înnegrirea precipitatului.

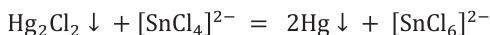
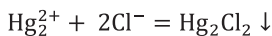


Ecuatiile în formă moleculară sunt prezentate în compartimentul 3.2.1b al acestui capitol.

3.3.2.2. Reacția de reducere cu SnCl_2

Clorura de staniu reduce cationii Hg_2^{2+} până la mercur metalic, precipitat negru. Inițial se formează precipitatul alb Hg_2Cl_2 care se înnegrește în

urma procesului de reducere la mercur metalic.

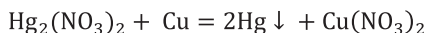


Efectuarea reacției. La 2-3 picături de soluție a unei sări de mercur monovalent se adaugă cu picătura soluție de reactiv. Se observă apariția precipitatului și schimbarea culorii lui.

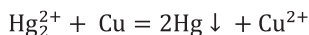
Reacția se efectuează și prin metoda de picurare pe o hârtie de filtru.

3.3.2.3. Reacția de reducere cu cupru metalic

Cuprul metalic reduce mercurul din sărurile lui, eliminându-l în stare liberă.



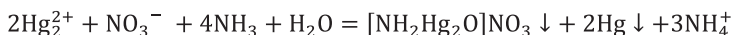
sau în formă ionică:



Efectuarea reacției. O placă de cupru (sau o monedă de cupru) se curăță cu hârtie de șmirghel, pe ea se aplică 1-2 picături de soluție a unei sări de mercur(I) și se lasă să stea un anumit timp. Pe placă apare o pată cenușie de mercur metalic, care fiind frecată cu o hârtie de filtru devine strălucitoare.

3.3.2.4. Reacția cu NH_3

Amoniacul formează cu sărurile de mercur(I) precipitatul negru de mercur metalic și precipitatul alb $[\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{O}]\text{NO}_3$



Ecuția în formă moleculară este prezentată în capitolul 3.2.3b al acestui capitol.

Efectuarea reacției. Pe o hârtie de filtru se aplică 1-2 picături soluție de azotat de mercur (I) și se ține deasupra unui balon destupat cu soluție amoniacală concentrată. Hârtia de filtru se înnegește. Ionul Ag^+ împiedică identificarea ionului Hg_2^{2+} (se formează Ag_2O de culoare brună).

Dacă reacția se efectuează în eprubetă, adăugând exces de soluție concentrată de amoniac, atunci Ag^+ nu împiedică reacția.

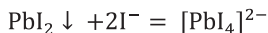
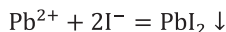
3.3.3. Reacțiile de identificare ale cationului de plumb (Pb^{2+})

Compușii plumbului ca majoritatea celorlalți compuși ai metalelor grele sunt toxice. Însă cu toate acestea, în ciuda toxicității plumbului și a efectului său toxic asupra corpului uman, acesta poate fi, de asemenea, benefic, și este utilizat în medicină. Preparatele din plumb sunt utilizate extern ca astringenți și antiseptici. Un exemplu este „apa de plumb” $(CH_3COO)_2Pb$, care este utilizată pentru bolile inflamatorii ale pielii și mucoaselor, precum și pentru vânătăi și abraziuni. Tencuielile simple și complexe de plumb ajută la boli purulente-inflamatorii ale pielii, la furuncule. Cu ajutorul acetatului de plumb se obțin medicamente care stimulează activitatea ficatului în timpul secreției de bilă.

Substanțele medicamentoase care conțin plumb și pot fi analizate calitativ utilizând reacțiile de identificare a cationului de plumb sunt: PbO , $(CH_3COO)_2Pb$.

3.3.3.1 Reacția cu iodura de potasiu KI (*farmacopeică*)

Iodura de potasiu formează cu ionul de plumb precipitatul galben PbI_2 solubil în exces de reactiv.



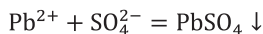
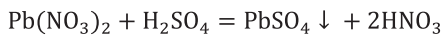
Ecuatiile în formă moleculară sunt prezentate în compartimentul 3.2.5c al acestui capitol.

Efectuarea reacției. La 1-2 picături de acetat de plumb se adaugă atent cu picătura soluție de iodură de potasiu până la formarea precipitatului. Precipitatul se separă prin centrifugare, se adaugă la el câteva picături de apă și acid acetic, apoi se încălzește pe baia de apă până la dizolvarea completă. La răcirea soluției obținute se precipită PbI_2 în formă de fulgi galbeni-aurii, care lucesc și mai mult când agităm lichidul.

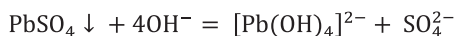
Această reacție este una din cele mai caracteristice pentru ionul Pb^{2+} , însă ea se utilizează pentru identificarea lui numai după ce au fost înlăturați ceilalți cationi din grupa II analitică.

3.3.3.2. Reacția cu acidul sulfuric H_2SO_4

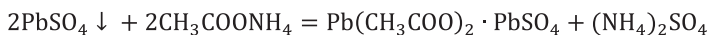
Acidul sulfuric și sărurile lui solubile sedimentează ionul Pb^{2+} , formând precipitatul alb $PbSO_4$.



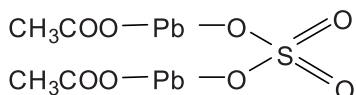
Precipitatul PbSO_4 parțial e solubil în exces de H_2SO_4 și alți acizi minerali. Mai complet se dizolvă în exces de bază alcalină (la încălzire).



Sulfatul de plumb se dizolvă la încălzire și în soluția concentrată de acetat de amoniu ($\omega = 30\%$), cu formarea unei combinații complexe.



Structura combinației complexe:



Efectuarea reacției. La 3-4 picături soluție de sare de plumb se adaugă 3-4 picături de soluție diluată a acidului sulfuric. Se studiază proprietățile precipitatului obținut. Reacția se efectuează în lipsa cationilor Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} și Hg_2^{2+} , care reacționează analog cu acidul sulfuric. Această reacție se utilizează atât pentru identificarea ionului Pb^{2+} (în lipsa ionului Hg_2^{2+}), cât și pentru separarea completă a lui din soluția de analizat.

3.4. Analiza amestecului de cationi din grupa II analitică

Cercetări preliminare (analiza fracționată)

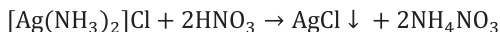
- a) **Identificarea ionului de argint Ag^+ .** Într-o porțiune aparte de soluție de analizat se identifică ionul Ag^+ prin reacția catalitică de oxidare a ionului Mn^{2+} în MnO_4^- .
- b) **Identificarea ionului Hg_2^{2+} .** La 1-2 picături soluție de analizat se adaugă exces de soluție concentrată de amoniac. În prezența ionului Hg_2^{2+} , se formează un precipitat alb, care se înnețește peste câteva minute, datorită eliminării mercurului metalic. Ionul de Ag^+

în aceste condiții formează complexul incolor $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, iar ionul de Pb^{2+} precipită în formă de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ de culoare albă.

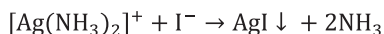
- c) **Identificarea ionului Pb^{2+} .** Într-o eprubetă conică se iau 3-4 picături soluție de analizat la care se adaugă exces de bază alcalină, se amestecă bine și se centrifughează. Precipitatul (în care e posibil prezența Ag_2O și Hg_2O) se aruncă, iar în centrifugat (în care e posibilă prezența ionilor $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$), după o acidulare puternică, se identifică ionul Pb^{2+} cu reactivii KI , H_2SO_4 sau H_2S .

Analiza sistematică

- a) **Precipitarea clorurilor cationilor grupei II.** La 15-20 picături soluție de analizat se adaugă acid clorhidric diluat ($c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/l}$) până la sedimentarea completă a cationilor Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} . Precipitatul se separă și se studiază aparte, iar în centrifugat se controlează prezența ionului Pb^{2+} cu reactivii H_2SO_4 sau KI , fiindcă PbCl_2 nu se precipită complet.
- b) **Separarea și identificarea ionului Pb^{2+} .** Precipitatul obținut (în care pot fi prezente substanțele AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2) se tratează cu apă fierbinte, se agită cu o baghetă de sticlă și se centrifughează. Centrifugatul se toarnă atent într-o eprubetă și la el se adaugă soluție de KI . Formarea unui precipitat galben confirmă prezența ionului Pb^{2+} . Pentru separarea completă a ionilor Pb^{2+} , tratarea precipitatului cu apă fierbinte se repetă de câteva ori.
- c) **Separarea și identificarea ionului Ag^+ .** Precipitatul obținut după separarea cationului Pb^{2+} se tratează cu 5-10 picături de soluție concentrată de amoniac, se agită bine și se centrifughează. În centrifugat se identifică cationul Ag^+ cu ajutorul următoarelor reacții:
- la 3-5 picături de centrifugat se adaugă acid azotic până când mediul soluției va deveni acid. Apariția precipitatului alb indică prezența cationului Ag^+ .



- La 2-3 picături de centrifugat se adaugă soluție de KI . Formarea precipitatului galben-pal atestă prezența ionului Ag^+ .



d) **Identificarea cationului Hg_2^{2+} .** Dacă după prelucrarea precipitatului de cloruri al cationilor Ag^+ și Hg_2^{2+} cu soluție concentrată de amoniac el nu se dizolvă complet și reziduu rămas este de culoare neagră, atunci aceasta denotă prezența ionului Hg_2^{2+} .

Schema analizei sistematice a amestecului de cationi din grupa II analitică este arătată în *fig.5*.

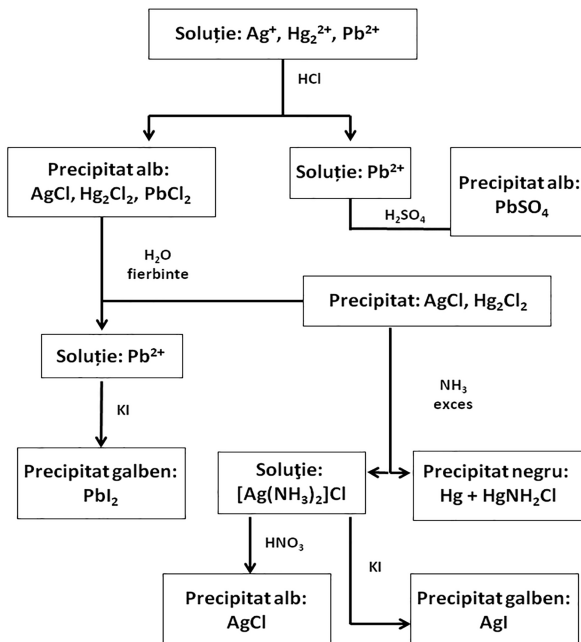


Fig.5 Schema analizei sistematice a amestecului de cationi din grupa II analitică

3.5. Lucrare de laborator

1. De efectuat reacțiile comune și selective ale cationilor din grupa II analitică cu reactivii: HCl , NaOH , NH_3 , H_2S , KI , K_2CrO_4 și Na_2HPO_4 .

Efectuarea reacțiilor. Se ia în trei eprubete câte 2-3 picături soluție de săruri de argint, mercur (I) și plumb. Se adaugă același volum de soluție de un reactiv comun. Se observă efectul analitic și se studiază comportarea precipitatelor obținute în apă fierbinte, soluție de amoniac, acizi minerali, baze alcaline. Același lucru se repetă cu alți reactivi comuni sau selectivi.

Darea de seamă se face conform tabelului 2.

2. De efectuat reacțiile de identificare ale cationilor din grupa II analitică.
3. De efectuat analiza unei soluții în care e posibilă prezența unor cationi din grupa a doua.

Formele de dare de seamă pentru lucrările din punctele 2 și 3 au fost utilizate în lucrarea de laborator precedentă.

Tabelul 2

**Reacțiile comune și selective ale cationilor din grupa II analitică
(produsele reacțiilor și proprietățile lor)**

Reactivii	Cationii		
	Ag^+	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}
HCl	$\text{AgCl}\downarrow$, precipitat alb solubil în exces de NH_3	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow$, precipitat alb	$\text{PbCl}_2\downarrow$, precipitat alb solubil în apă fierbinte
NaOH	$\text{Ag}_2\text{O}\downarrow$, precipitat brun solubil în exces de NH_3	$\text{Hg}_2\text{O}\downarrow$, precipitat negru insolubil în exces de NH_3	$\text{Pb}(\text{OH})_2\downarrow$, precipitat alb insolubil în exces de NH_3 și solubil în exces de bază alcalină
H_2S	$\text{Ag}_2\text{S}\downarrow$, precipitat negru solubil în HNO_3	$\text{HgS}\downarrow + \text{Hg}\downarrow$, precipitat negru solubil în "apă regală"	$\text{PbS}\downarrow$, precipitat negru solubil în HNO_3
NH_3 (exces)	$\text{Ag}_2\text{O}\downarrow$, precipitat brun solubil în exces de NH_3	$\text{Hg}\downarrow$, precipitat negru	$\text{Pb}(\text{OH})_2\downarrow$, precipitat alb insolubil în exces de NH_3
KI	$\text{AgI}\downarrow$, precipitat galben- deschis solubil în $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ și KCN	$\text{Hg}_2\text{I}_2\downarrow$, precipitat verde	$\text{PbI}_2\downarrow$, precipitat galben solubil în exces de KI
K_2CrO_4	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4\downarrow$, precipitat roșu - caramieziu	$\text{Hg}_2\text{CrO}_4\downarrow$, precipitat roșu-aprins	$\text{PbCrO}_4\downarrow$, precipitat galben

3.6. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții

I. Găsiți răspunsul la următoarele subiecte:

1. Caracteristica generală a grupei II analitice de cationi
2. Acțiunea reactivului de grupă asupra cationilor din grupa a II analitică.
3. Reacțiile analitice comune și selective ale cationilor din grupa a II analitică.
4. Reacțiile de identificare a cationilor de argint și plumb

5. Reacțiile farmacopecice a cationilor de argint și plumb
6. Analiza amestecului de cationi din grupa II analitică.
7. Numiți substanțe medicamentoase care conțin cationii din grupa II analitică.

II. Exerciții

1. Scrieți ecuațiile reacțiilor cationilor din grupa a II analitică cu reactivul de grupă. Indicați proprietățile caracteristice ale clorurilor de argint și plumb.
2. Scrieți ecuațiile reacțiilor cationilor din grupa a II analitică cu iodura de potasiu, cromatul de potasiu, bazele alcaline, soluție de amoniac, sulfură de hidrogen, carbonatul de sodiu, hidrogenofosfatul de potasiu. Indicați efectele analitice și proprietățile deosebite ale precipitatelor obținute.
3. De ce în calitate de reactiv de grupă se utilizează soluția de acid clorhidric și nu un alt reactiv comun pentru cationii din grupa II analitică?
4. Care sunt reacțiile farmacopecice ale cationilor de argint? Confirmați răspunsul prin ecuațiile reacțiilor chimice. Indicați condițiile de efectuare a reacțiilor și efectele analitice.
5. Ce compuși chimici se obțin la interacțiunea clorurii de argint cu un exces de soluție de amoniac?
6. Cum pot fi identificați cationii de argint și plumb în cazul prezenței lor concomitente în soluție? Confirmați răspunsul prin ecuații chimice.
7. Ce cationi din grupa II reacționează cu cromatul de potasiu pentru a forma compuși greu solubili? Scrieți formulele precipitatelor și indicați-le culorile.
8. Ce produse de reacție se formează atunci când clorura de mercur (I) reacționează cu soluția de amoniac. Scrieți formulele lor chimice.
9. La tratarea cu soluție de sulfat de potasiu a unei soluții care conține un cation necunoscut din gr. II analitică, s-a format un precipitat alb. Precipitatul a fost filtrat, spălat și împărțit în trei eprubete. În prima eprubetă s-a adăugat exces de acid sulfuric. Soluția de hidroxid de sodiu a fost adăugată la a doua și acetat de amoniu la a treia eprubetă. Precipitatul s-a dizolvat în toate cele trei eprubete. Care cation era în soluție? Scrieți toate ecuațiile reacțiilor care au avut loc.
10. Ce reacții pot confirma autenticitatea medicamentelor care conțin ionii de argint?

4. ANALIZA CATIONILOR DIN GRUPA III ANALITICĂ

4.1. Caracteristica grupei III analitice de cationi

Grupa III analitică include cationii Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} . Reactivul de grupă, conform clasificării acido-bazice, este acidul sulfuric diluat. Ionii SO_4^{2-} formează precipitate albe cu cationii Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Hg_2^{2+} și Pb^{2+} , și nu formează cu cationii altor grupe analitice (în anumite limite de concentrații). Sedimentarea ionului Ca^{2+} cu acidul sulfuric este incompletă ($PS(CaSO_4) = 10^{-5}$). Din această cauză se recomandă de separat cationii grupei a treia de cationii altor grupe, precipitându-i cu acidul sulfuric în prezența alcoolului etilic, care diminuează solubilitatea sulfatului de calciu.

4.2. Reacțiile analitice comune ale cationilor din grupa III analitică

Reactivii H_2SO_4 , $(NH_4)_2C_2O_4$, Na_2CO_3 sau $(NH_4)_2CO_3$, Na_2HPO_4 sedimentează cationii grupei III analitice în formă de precipitate albe. În Tabelul 3 sunt arătate produsele acestor reacții și proprietățile lor analitice.

Tabelul 3

Reacțiile comune ale cationilor din grupa III analitică
(produsele reacțiilor și proprietățile lor)

Reactivii	Cationii, formulele produselor de reacții, proprietățile lor analitice		
	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}
H_2SO_4	$BaSO_4 \downarrow$,	$SrSO_4 \downarrow$,	$CaSO_4 \downarrow$,
	precipitate albe cristaline, insolubile în acizi și baze; sulfatul de calciu e simțitor solubil în apă și mai ales în soluție de $(NH_4)_2SO_4$		
$(NH_4)_2C_2O_4$	$BaC_2O_4 \downarrow$,	$SrC_2O_4 \downarrow$,	$CaC_2O_4 \downarrow$,
	precipitate albe cristaline, insolubile în acid acetic, solubile în acizi minerali		
Na_2CO_3 sau $(NH_4)_2CO_3$	$BaCO_3 \downarrow$,	$SrCO_3 \downarrow$,	$CaCO_3 \downarrow$,
	precipitate albe amorfe, solubile în acid acetic și acizi minerali		
Na_2HPO_4	$BaHPO_4 \downarrow$,	$SrHPO_4 \downarrow$,	$CaHPO_4 \downarrow$,
	precipitate albe amorfe, solubile în acid acetic și acizi minerali		

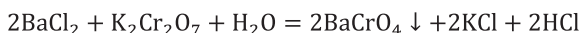
4.3. Reacțiile analitice de identificare ale cationilor din grupa III analitică

4.3.1. Reacțiile de identificare ale cationului de bariu (Ba^{2+})

Toate combinațiile bariului solubile în apă sau în acid sunt toxice. Însă sulfatul de bariu este insolubil și face parte din categoria medicamentelor cunoscute ca substanțe de contrast pentru investigarea radiologica a tracului digestiv.

4.3.1.1. Reacția cu dicromatul de potasiu

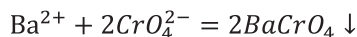
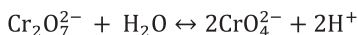
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ formează cu ionul Ba^{2+} precipitatul galben cristalin BaCrO_4 :



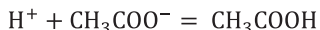
sau în formă ionică:



Se formează precipitatul BaCrO_4 și nu BaCr_2O_7 , deoarece în soluția dicromatului de potasiu sunt prezenți atât ioni $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, cât și ioni CrO_4^{2-} , iar valoarea $\text{PS}(\text{BaCrO}_4)$, este suficient mai mică decât valoarea $\text{PS}(\text{BaCr}_2\text{O}_7)$:



Precipitatul BaCrO_4 este solubil în acizi minerali și de aceea reacția se efectuează în prezența acetatului de sodiu, care leagă ionii de hidrogen, formând molecule slab dissociate de acid acetic:



Ca rezultat obținem o soluție tampon compusă din acid acetic și sarea lui care are valoarea $\text{pH} = 5$. În aceste condiții precipitatul e insolubil.

Această reacție permite identificarea ionului Ba^{2+} în prezența celorlalți cationi din grupa III analitică.

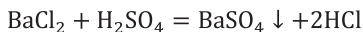
Cationii Ca^{2+} și Sr^{2+} parțial sunt precipitați de reactivul K_2CrO_4 , iar $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ nu precipită acești cationi.

Reacția analitică cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ se utilizează și pentru separarea ionului Ba^{2+} de ionii Sr^{2+} și Ca^{2+} .

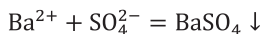
Efectuarea reacției. La 1-2 picături soluție de sare de bariu se adaugă 2-3 picături de soluție $K_2Cr_2O_7$, apoi se mai adaugă 2-3 picături soluție acetat de sodiu și se observă formarea precipitatului galben cristalin. Se studiază solubilitatea lui în HCl și CH_3COOH .

4.3.1.2. Reacția cu acid sulfuric (*farmacopeică*)

H_2SO_4 și sărurile lui solubile precipită cationul Ba^{2+} din soluție, formând un precipitat alb microcristalin, insolubil în acizi și baze:



sau în formă ionică:



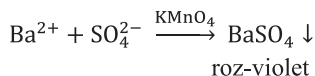
Un efect analogic dau sărurile de Sr^{2+} și Ca^{2+} cu H_2SO_4 .

Această reacție poate fi utilizată pentru identificarea ionului Ba^{2+} în prezența cationilor de Sr^{2+} și Ca^{2+} dacă în prealabil în soluția de analizat se adaugă puțin $KMnO_4$ și numai după această reactivul H_2SO_4 . Peranganatul de potasiu se include în rețeaua cristalină a precipitatului $BaSO_4$, în timpul formării lui, și îi dă o nuanță roz-violetă, pe când precipitatul $CaSO_4$ nu se colorează absolut, iar $SrSO_4$ se colorează foarte puțin. Culoarea roz-violetă a $BaSO_4$ rămâne stabilă și după tratarea precipitatului cu H_2O_2 , în prezența acidului clorhidric.

În prezența ionului Pb^{2+} are loc precipitarea concomitentă a sulfatilor de bariu și plumb. $PbSO_4$, spre deosebire de $BaSO_4$ se dizolvă în soluție concentrată (30%) de acetat de amoniu.

Efectuarea reacției. La 1-2 picături soluție de sare de bariu se adaugă o picătură de soluție $KMnO_4$ și 2-3 picături de acid sulfuric. După centrifugare, centrifugatul se aruncă, iar precipitatul se spală cu soluție de H_2O_2 și iar se centrifughează. Se observă un precipitat microcristalin de culoare roz-violetă.

Deci ecuația reacției de identificare efectuată în așa mod se scrie astfel:



4.3.1.3. Reacția de colorare a flăcării

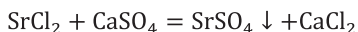
Compușii bariului colorează flacăra incoloră a becului de gaz în galben-verde.

4.3.2. Reacțiile de identificare ale cationului de stronțiu (Sr^{2+})

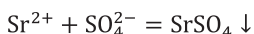
De obicei stronțiu se asociază cu o toxicitate ridicată și radioactivitate. Dar această opinie este destul de greșită, deoarece elementul natural practic nu posedă aceste calități și este chiar prezent în țesuturile organismelor biologice, îndeplinind un rol biologic important și unele funcții de partener de calciu. Numai izotopii radioactivi au un efect distructiv asupra sănătății. Compușii stronțiului sunt utilizați în scopuri medicale. De exemplu compușii stronțiului sunt medicamente pentru tratamentul epilepsiei, nefritei și corectarea deformării în copilărie de către ortopedi. Ranelatul de stronțiu este indicat în tratamentul osteoporozei la femeile postmenopauza pentru a reduce riscul de fracturi vertebrale și de șold. Chiar și un izotop radioactiv de stronțiu este utilizat în medicină. Radiația sa în dozele permise poate avea un efect terapeutic asupra eroziunii, tumorilor pe piele și mucoase. Izotopul radioactiv stronțiu-90, care emite radiații beta, este folosit în radioterapie pentru terapia de contact în tumorile cutanate sau ale ochiului, iar sub forma injectabilă în cancerul de prostata metastazat.

4.3.2.1. Reacția cu apa de ghips

Cationul Sr^{2+} formează cu apa de ghips (soluție saturată de CaSO_4) o turbureală albă, care apare după o încălzire pe baia de apă timp de 5-7 min.



sau în forma ionică:



Reacția se efectuează în lipsa cationului Ba^{2+} , care formează cu apa de ghips o turbureală mai pronunțată chiar și la temperatura camerei.

Efectuarea reacției. La 3-4 picături soluție de sare de stronțiu se adaugă 5-8 picături apă de ghips și se încălzește pe baia de apă. Se observă formarea unui precipitat alb în cantități mici (o turbureală).

4.3.2.2. Reacția de colorare a flăcării

Compușii stronțiului colorează flacăra incoloră a becului de gaz în roșu-carmin.

4.3.3. Reacțiile de identificare ale cationului de calciu (Ca^{2+})

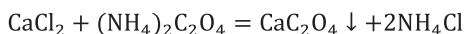
Calciul este al cincilea element cel mai abundent și este cel mai răspândit cation din corpul uman. Aproximativ 1-1,3 kg de calciu pot fi găsite la

un adult sănătos, 99 % din care este sub formă de hidroxiapatită în schelet; restul de 1 % este conținut în lichidul extracelular (ECF). Calciul este cel mai important element pentru susținerea oaselor și dinților. Calciul joacă un rol în medierea contracției vasculare și vasodilatației, contracția musculară, transmiterea impulsurilor nervoase și în secreția glandulară. Deoarece nu se face calciu în organism, o dietă care conține calciu este esențială pentru menținerea nivelului normal de calciu.

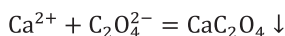
Substanțele medicamentoase care conțin calciu și pot fi analizate calitativ utilizând reacțiile de identificare a cationului de calciu sunt: CaCl_2 , CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaSO_4 , gluconat de calciu, citrat de calciu ș. a.

4.3.3.1. Reacția cu oxalat de amoniu $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (farmacopeică)

Oxalatul de amoniu reacționează cu sărurile de calciu formând precipitat alb cristalin CaC_2O_4 , insolubil în acid acetic și solubil în acizi minerali:



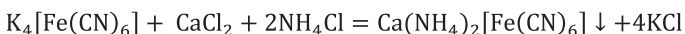
sau în forma ionică:



Condițiile de efectuare a reacției: precipitarea e mai bine să se înceapă în mediu de acid acetic și să se termine în mediu slab amoniacal; soluția se încălzește aproape până la fierbere (încălzirea favorizează precipitarea); ionii Ba^{2+} și Sr^{2+} trebuie să fie îndepărtați, deoarece și ei formează precipitate de oxalați puțin solubile; oxidanții energici (KMnO_4 și a.) care pot oxida anionul $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ trebuie să lipsească.

4.3.3.2. Reacția cu hexacianoferatul(II) de potasiu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Hexacianoferatul (II) de potasiu formează cu sărurile de calciu, în prezența soluției tampon amoniacale, la fierbere, un precipitat alb cristalin, insolubil în acid acetic:



sau în forma ionică:



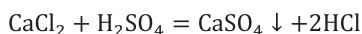
Efectuarea reacției. La 2-3 picături de soluție a unei sări de calciu se adaugă 5 picături de soluție tampon amoniacală ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$) și 2-3 picături de soluție saturată de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. La fierberea amestecului obținut se formează un precipitat alb.

Adăugarea unei picături de alcool etilic contribuie la o precipitare rapidă și completă.

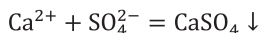
Soluțiile diluate ale sărurilor de stronțiu nu formează precipitat cu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ și deci ionul Sr^{2+} nu împiedică identificarea ionului Ca^{2+} cu acest reactiv, ceea ce nu se poate spune despre ionul Ba^{2+} .

4.3.3.3. Reacția cu acid sulfuric diluat H_2SO_4

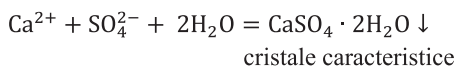
Acidul sulfuric precipită incomplet cationul de calciu. În prezența alcoolului etilic această precipitare e mai pronunțată:



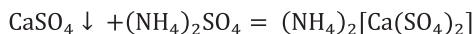
sau în forma ionică:



Mai des această reacție se recomandă de efectuat pe cale microcristaloscopică.



Sulfatul de calciu e solubil în soluție saturată de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (se formează complexul $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$).



Efectuarea reacției. Pe o sticlă port-obiect se aplică o picătură soluție de sare de calciu și o picătură de soluție diluată de acid sulfuric. Amestecul se încălzește pe capacul unei bai de apă până la apariția unei dungi pe margini. Sub microscop se observă cristale în formă de ace, adunate în mănunchi (*fig. 6*). Cristale mari de ghips ușor pot fi deosebite de cristale mici BaSO_4 și SrSO_4 .

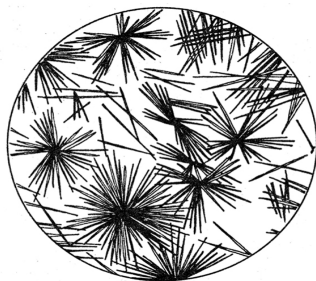


Fig. 6. Cristale de ghips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Efectuarea acestei reacții în prezența unor cantități suficiente de cationi Ba^{2+} și Sr^{2+} . La 3-4 picături de soluție de analizat se adaugă tot atâtea picături de acid sulfuric și câteva picături de apă distilată. Amestecul se încălzește pe baia de apă și se centrifughează. Două-trei picături de centrifugat, în care poate fi prezent CaSO_4 (datorită solubilității lui suficiente), se aplică pe o sticlă port-obiect și se evaporază până la apariția unei dungii pe margini. La microscop se observă cristalele caracteristice de ghips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4.3.3.4. Reacția de colorare a flăcării (farmacopeică)

Compușii calciului colorează flacăra în coloră a becului de gaz în roșu-cărămiziu.

4.4. Analiza amestecului de cationi din grupa III analitică

Amestecul de cationi poate să prezinte o soluție a sărurilor solubile ale cationilor respectivi sau o soluție cu precipitat (sulfați ai cationilor respectivi). Mersul analizei soluției ce conține săruri solubile ale cationilor din grupa III diferă de mersul analizei unor astfel de sisteme cu precipitat.

4.4.1. Mersul analizei amestecului de cationi din grupa III (soluția de analizat nu conține precipitat)

a) Identificarea și separarea cationului Ba^{2+} . La 2-3 picături din soluția de analizat, care nu conține precipitat, se adaugă câte o cantitate echivalentă soluție de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ și soluție de CH_3COONa . În prezența ionului Ba^{2+} se formează precipitatul galben BaCrO_4 .

Dacă ionul Ba^{2+} a fost identificat, atunci se iau într-o eprubetă conică 10-15 picături din soluția de analizat, se adaugă soluție de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, soluție

de CH_3COONa și se încălzește pe baia de apă 5-7 min. Precipitatul se centrifughează și se verifică plenitudinea sedimentării. Dacă precipitarea este completă, atunci precipitatul BaCrO_4 se separă și se aruncă, iar centrifugatul, în care e posibilă prezența cationilor Sr^{2+} și Ca^{2+} , se cercetează. Centrifugatul conține $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ și e colorat într-un galben-portocaliu. Această culoare împiedică identificarea ionilor de Sr^{2+} și Ca^{2+} , de aceea la centrifugat se adaugă exces de soluție concentrată de Na_2CO_3 și se încălzește pe baia de apă (soluția devine galben-pal). Precipitatul alb de carbonați de stronțiu și calciu se centrifughează, se separă, se spală cu apă distilată și apoi se dizolvă în acid acetic diluat. În soluția acetică se identifică cationii Sr^{2+} și Ca^{2+} .

b) Identificarea cationului Sr^{2+} . La 4-5 picături de soluție obținută după înlăturarea cationului Ba^{2+} (dacă ionul Ba^{2+} lipsește în soluția de analizat, atunci se iau 3-4 picături de soluție inițială), se adaugă 5-6 picături de apă de ghips, se încălzește pe baia de apă timp de 7-10 min. În prezența ionului de Sr^{2+} apare o turbureală de sulfat de stronțiu.

c) Înlăturarea cationului de Sr^{2+} . La o porțiune mai mare (10-15 picături) de soluție, obținută după înlăturarea cationului Ba^{2+} , se adaugă exces de soluție saturată de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ și se încălzește pe baia de apă timp de 7-10 min. Cationul Sr^{2+} se precipită în formă de SrSO_4 , iar Ca^{2+} rămâne aproape complet în soluție, formând compusul complex puțin stabil $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$. Precipitatul SrSO_4 se centrifughează și se aruncă, iar centrifugatul se cercetează la prezența cationului Ca^{2+} .

d) Identificarea cationului Ca^{2+} . La 3 - 4 picături din centrifugatul obținut după înlăturarea cationului Sr^{2+} se adaugă soluție de oxalat de amoniu și acid acetic. În prezența ionului Ca^{2+} se formează precipitatul alb cristalin CaC_2O_4 .

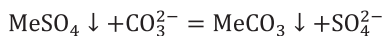
Cationul Ca^{2+} poate fi identificat direct în soluția obținută după înlăturarea cationului Ba^{2+} . Pentru aceasta se utilizează reacția cu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ în prezenta soluției tampon amoniacală (pH = 9). reacția se efectuează la încălzire pe baia de apă timp de 5-7 min.

Cu ajutorul reacției microcristaloscopice cu soluție diluată de H_2SO_4 , ionul Ca^{2+} poate fi identificat chiar în soluția inițială în prezenta cationilor Ba^{2+} și Sr^{2+} (a se vedea modul de efectuare a reacției prezentate mai sus în compartimentul "Reacțiile de identificare a cationului Ca^{2+}).

4.4.2. Mersul analizei amestecului de cationi din grupa III (soluție cu precipitat)

Soluția de analizat inițială poate fi cu precipitat (sulfați). În acest caz la 2-3 picături de suspensie se adaugă o cantitate echivalentă de acid clorhidric diluat. Dacă precipitatul se dizolvă, se execută analiza conform compartimentului 4.4.1.

Dacă precipitatul din suspensia de analizat nu se dizolvă în HCl, atunci se procedează în felul următor: la 10-15 picături suspensie de analizat se adaugă acid sulfuric diluat, se încălzește și se centrifughează. Precipitatul (sulfații cationilor grupei III) se separă și la el se adaugă 10-15 picături de soluție saturată de Na_2CO_3 , se amestecă cu o baghetă de sticlă și se încălzește pe baia de apă timp de 5-7 min. Amestecul se centrifughează, centrifugatul se aruncă, iar precipitatul se tratează încă de câteva ori cu soluție saturată de Na_2CO_3 . În urma acestui procedeu are loc deplasarea echilibrului reacției



de la stânga la dreapta și sulfații sunt transformați în carbonați. Precipitatul de carbonați se spală bine cu apă și se dizolvă în acid acetic. O mică parte de precipitat ce nu s-a dizolvat (rămășița de sulfați) se centrifughează și se aruncă, iar centrifugatul, în care sunt prezenți cationii grupei III, se analizează în modul descris în compartimentul 4.4.1.

Schema analizei sistematice a amestecului de cationi din grupa III este arătată în *fig. 7*.

4.5. Lucrare de laborator

1. De efectuat reacțiile comune ale cationilor din grupa III analitică.
2. De efectuat reacțiile de identificare ale cationilor din grupa III analitică.
3. De efectuat analiza unei soluții în care e posibilă prezența unor cationi din grupa III analitică.

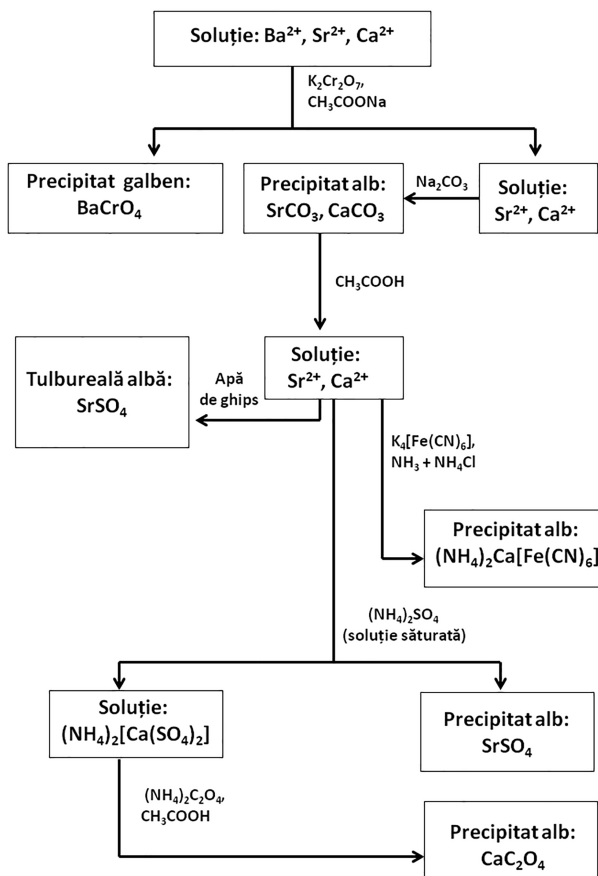


Fig.7 Schema analizei sistematice a amestecului de cationi din grupa III

4.6. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții

I. Găsiți răspunsul la următoarele subiecte:

1. Caracteristica generală a grupei III analitice de cationi
2. Reacțiile analitice comune ale cationilor din grupa a III analitică.
3. Acțiunea reactivului de grupă cu cationii din grupa a III analitică.
4. Reacțiile de identificare a cationilor de calciu și bariu.
5. Reacțiile farmacopeice a cationilor de calciu și bariu
6. Analiza amestecului de cationi din grupa III analitică.

7. Numiți substanțe medicamentoase care conțin cationii grupei III analitice.

II. Exerciții

1. Scrieți ecuațiile reacțiilor analitice comune ale cationilor din grupa a III analitică cu acidul sulfuric diluat, oxalatul de sodiu, carbonatul de sodiu, hidrogenofosfatul de sodiu. Indicați efectele analitice și particularitățile produselor reacțiilor.
2. Ce reactiv comun din grupa a III analitică este utilizat ca reactiv de grupă conform clasificării acido-bazice a cationilor? Indicați avantajele și dezavantajele lui.
3. La o soluție de analizat care conține cationi de bariu, stronțiu și calciu în concentrații egale se adaugă treptat o soluție de acid sulfuric diluat, care cation se sedimentează în primul rând?
4. Descrieți reacțiile de colorare a flăcării cationilor de bariu și calciu.
5. Scrieți ecuația reacției de identificare a cationilor de bariu cu bicromatul de potasiu. Indicați condițiile de efectuare a reacției și efectul analitic.
6. Care reacție analitică a cationilor de bariu este farmaceutică? Cum se poate efectua această reacție în prezența cationilor de calciu?
7. Cum poate fi identificat cationul de bariu într-o soluție care conține ionii de plumb?
8. Explicați de ce reacția de identificare a ionilor de Ba^{2+} cu dicromatul de potasiu se realizează în prezența acetatului de sodiu?
9. Cum poate fi dizolvat precipitatul sulfat de bariu?
10. Scrieți ecuația reacției de identificare a ionilor de calciu cu hexacianoferatul(II) de potasiu. Indicați condițiile de efectuare a reacției și efectul analitic.
11. Care reacții analitice a cationilor de calciu sunt utilizate în practica farmaceutică?
12. Scrieți ecuația reacției de identificare a ionilor de calciu cu oxalatul de amoniu. Indicați condițiile de efectuare a reacției și efectul analitic.
13. Propuneți mersul analizei amestecului de cationi de bariu și calciu. Confirmați răspunsul prin ecuații ale reacțiilor chimice respective.
14. În ce condiții reactivul de grupă sedimentează complet cationii grupei a III?
15. Ce este apa de ghips?
16. Care reacții pot confirma autenticitatea medicamentelor care conțin ionii de calciu?

5. ANALIZA AMESTECULUI DE CATIONI DIN GRUPELE I - III ANALITICE

Amestecul de cationi poate să prezinte o soluție a sărurilor solubile ale cationilor din grupele I-III analitice sau — o «soluție» cu precipitat (sulfați ai cationilor grupei III și cloruri ale cationilor grupei II).

5.1. Mersul analizei amestecului de cationi din grupele I-III analitice (soluția de analizat nu conține precipitat)

Cercetări preliminare

- a) **Identificarea cationului NH_4^+ .** La 3-5 picături din soluția de analizat se adaugă o cantitate echivalentă de soluție de bază alcalină și se încălzește pe baia de apă. Degajarea amoniacului care poate fi recunoscut după miros sau după schimbarea culorii hârtiei indicatoare umezite indică prezența cationului de amoniu.
- b) **Identificarea grupei a doua analitice de cationi.** La 2-3 picături din soluția de analizat se adaugă soluție de acid clorhidric diluat. Formarea unui precipitat alb amorf indică prezența cationilor din grupa II analitică. În caz când precipitatul nu se formează, se conchide că cationii Ag^+ și Hg_2^{2+} lipsesc în soluția de analizat. Cationul Pb^{2+} în acest caz se poate identifica, adăugând la câteva picături din soluția de analizat iodură de potasiu. Se formează precipitatul galben-auriu PbI_2 .
- c) **Identificarea grupei III analitice de cationi.** La 2-3 picături din soluția de analizat se adaugă acid sulfuric diluat. Formarea precipitatului alb microcristalin indică prezența cationilor din grupa III analitică și de Pb^{2+} din grupa II analitică.

În cazul când nu se formează precipitat, se conchide despre lipsa în soluția de analizat a cationilor Ba^{2+} , Sr^{2+} și Pb^{2+} , iar prezența sau lipsa cationului Ca^{2+} se relevă prin efectuarea analizei sistematice.

- a) **Identificarea cationului Ag^+ .** Se utilizează reacția catalitică de oxidare a Mn^{2+} la MnO_4^- de culoare roșie-zmeurie.
- b) **Identificarea cationului Hg_2^{2+} .** La 3-5 picături din soluția de analizat se adaugă un exces de soluție concentrată de amoniac. În prezența cationului Hg_2^{2+} se formează un precipitat alb care în scurt timp se înnegrește.

Analiza sistematică a amestecului de cationi din grupele I-III analitice

- a) **Separarea cationilor din grupa II analitică.** Dacă prin cercetări preliminare s-a ajuns la concluzia prezentei în soluția de analizat a cationilor din grupa II analitică, atunci într-o eprubetă conică se iau 15-20 picături soluție de analizat, se adaugă acid clorhidric diluat până la precipitarea deplină a clorurilor cationilor respectivi și se centrifughează. După verificarea plenitudinii sedimentării, centrifugatul se separă de precipitat și ambii se analizează aparte.
- b) **Analiza clorurilor cationilor din grupa II analitică.** Precipitatul obținut la sedimentarea cationilor grupei II conține sărurile: AgCl , Hg_2Cl_2 și PbCl_2 sau una din ele. Precipitatul se spală cu apă distilată rece și se analizează în mod descris în Capitolul 3.4 (Analiza amestecului de cationi din grupa II analitică).
- c) **Precipitarea și separarea cationilor din grupa III cu acid sulfuric diluat.** Centrifugatul obținut după separarea clorurilor cationilor din grupa II analitică poate să conțină cationi din grupele I și III analitice și parțial cationul Pb^{2+} . La 10-15 picături de acest centrifugat se adaugă acid sulfuric diluat până la sedimentarea deplină a sulfaților cationilor din grupa III și a cationului Pb^{2+} , se încălzește pe baia de apă 5 min, se centrifughează și se verifică plenitudinea sedimentării. În centrifugat rămân cationi din grupa I analitică și cationul Ca^{2+} (parțial), iar în precipitat sulfații de bariu, stronțiu, plumb și calciu (parțial).
- d) **Separarea și identificarea cationului Pb^{2+} .** Precipitatul ce prezintă sulfații de bariu, stronțiu, calciu (parțial) și plumb se tratează cu un exces de soluție acetat de amoniu cu $\omega(\text{CH}_3\text{COONH}_4) = 30\%$, se încălzește pe baia de apă 5-7 min, se agită bine cu o baghetă, apoi se centrifughează. Centrifugatul se separă de precipitat și se împarte în două porțiuni. În una din ele se adaugă acid azotic până la $\text{pH} \approx 0,5$ și câteva picături soluție de sulfură de sodiu, iar în altă porțiune de centrifugat se adaugă iodură de potasiu și acid acetic. Formarea precipitatelor PbS (de culoare neagră) și, respectiv, PbI_2 (ploița de aur) indică prezența cationului de plumb în soluție. Precipitatul ce conține sulfații cationilor grupei III se tratează cu acetat de amoniu încă de câteva ori, până nu se va înlătura complet

cationul de plumb (verificarea plenitudinii separării se efectuează cu reactivul Na_2S în mediu puternic acid).

Precipitatul rămas conține numai sulfați ai cationilor din grupa III analitică.

- e) **Analiza sulfaților cationilor din grupa III analitică.** Precipitatul se spală cu apă distilată și se analizează în modul arătat mai sus (vezi mersul analizei unei soluții care conține precipitat de sulfați ai cationilor din grupa III analitică din Capitolul 4.4.2).
- f) **Analiza soluției ce conține cationi din grupa I analitică și Ca^{2+} . Identificarea ionului Ca^{2+} .** La 3-5 picături de centrifugat, obținut după înlăturarea cationilor din grupele II și III, se adaugă soluție de amoniac până la mediu neutru și apoi oxalat de amoniu. În prezența cationului Ca^{2+} se sedimentează un precipitat alb cristalin insolubil în acid acetic.

Alte 2 picături de centrifugat se aplică pe o sticlă portobiect și se evaporă până la apariția unei dungi pe margini. La prezența cationului Ca^{2+} , prin ocularul microscopului se observă cristale în formă de ace ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) adunate în mănunchiuri.

Separarea ionului Ca^{2+} . În caz că în soluția de analizat a fost identificat ionul NH_4^+ (prin cercetări preliminare) și ionul Ca^{2+} , atunci ultimul se separă, precipitându-l în formă de CaCO_3 cu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Pentru aceasta, la 10-15 picături de centrifugat obținut după separarea clorurilor cationilor grupei II și sulfaților cationilor grupei III se adaugă soluție tampon amoniacală ($\text{pH} \approx 9$) și carbonat de amoniu până la sedimentarea deplină a cationului Ca^{2+} . Precipitatul se centrifughează și, după verificarea plenitudinii sedimentării, se aruncă, iar centrifugatul în care pot fi prezenți cationii grupei I analitice se analizează în continuare (consultați analiza amestecului de cationi din grupa I).

Schema analizei sistematice a amestecului de cationi din grupele I-III analitice este arătată în *fig. 8*.

5.2. Mersul analizei amestecului de cationi din grupele I-III analitice (soluția de analizat conține precipitat)

Prin cercetări preliminare se identifică prezența cationului NH_4^+ . Apoi într-o eprubetă conică se iau 10-15 picături soluție de analizat (suspensie), în prealabil agitată, se adaugă cu picătura acid clorhidric diluat și acid sul-

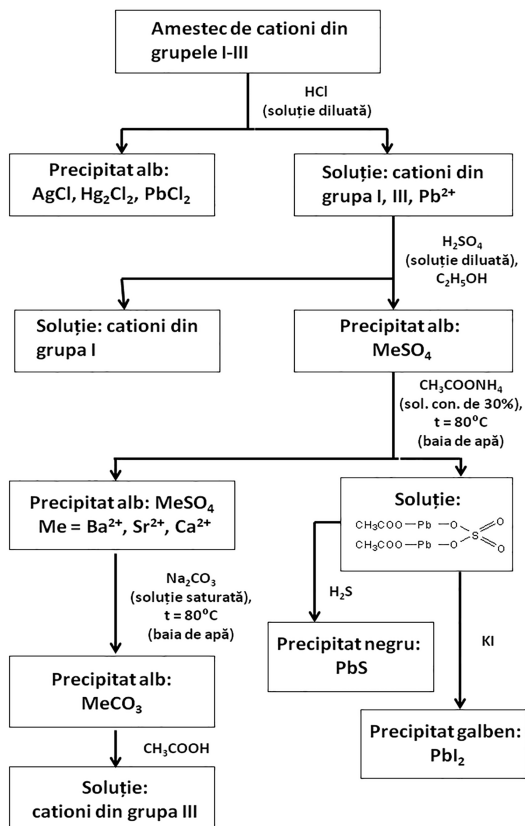


Fig. 8. Schema analizei sistematice a amestecului de cationi din grupele I-III analitice

furic diluat până la sedimentarea deplină a clorurilor cationilor grupei II și sulfatilor cationilor grupei III (trebuie evitat excesul prea mare de reactiv). Precipitatul se centrifughează și se separă (după verificarea plenitudinii sedimentării). În centrifugat pot fi prezenți cationii grupei I analitice și cationul Ca^{2+} (parțial), iar în precipitat clorurile și sulfatii cationilor grupelor II și, respectiv, III analitice.

Analiza precipitatului de cloruri și sulfați ai cationilor din grupele II și III analitice

- a) Separarea cationului Pb^{2+} (vezi mai sus în acest capitol).
- b) Separarea clorurii de argint și identificarea cationilor Ag^+ și Hg_2^{2+} (vezi capitolul 3, analiza sistematică a amestecului de cationi din grupa II analitică).
- c) Analiza sulfaților cationilor din grupa III analitică. În cazul prezenței în soluția de analizat a cationului Hg_2^{2+} , precipitatul de sulfați (este negru după tratarea cu exces de soluție amoniacală) se tratează cu acid azotic la încălzire până la dizolvarea completă a mercurului metalic (culoarea neagră a precipitatului dispare). În continuare sulfații cationilor din grupa III analitică se analizează în conformitate cu mersul analizei descris mai sus în Capitolul 4.4.2.

5.3. Lucrare de laborator

De efectuat analiza unei soluții în care este posibilă prezența câtorva cationi din grupele I-III analitice (lucrare practică de control).

5.4. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții

I. Studiați și recapitulați următoarele subiecte:

1. Analiza amestecului de cationi din grupa I analitică.
2. Analiza amestecului de cationi din grupa II analitică.
3. Analiza amestecului de cationi din grupa III analitică.
4. Analiza amestecului de cationi din grupele I-III analitice.
5. Elaborarea mersului analizei diferitor amestecuri de cationi din grupele I-III analitice.

II. Exerciții

1. Propuneți mersul analizei amestecurilor de cationi:

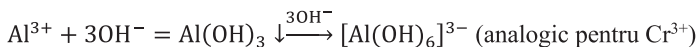
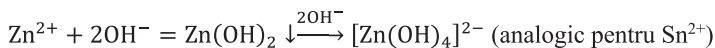
- a) Pb^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ , K^+
- b) Ca^{2+} , Ag^+ , Na^+ , K^+
- c) Pb^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , Na^+
- d) Pb^{2+} , NH_4^+ , Na^+
- e) Ba^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , K^+
- f) Pb^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , K^+
- g) Pb^{2+} , Ca^{2+} , Li^+
- h) Ca^{2+} , K^+ , NH_4^+ , Na^+

2. În soluția de analizat se conțin ionii: Pb^{2+} , Ag^+ , Li^+ și Ba^{2+} . Indicați ce se sedimentează la adăugarea bazei alcaline.
3. În soluția de analizat se conțin ionii: Ag^+ , Li^+ și Ca^{2+} . Indicați ce se sedimentează la adăugarea excesului de soluție NH_3 .
4. Soluția de analizat conține ionii: Ag^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , K^+ , Na^+ . Marcați cationii care pot fi identificați prin analiza fracționată.

6. ANALIZA CATIONILOR DIN GRUPA IV ANALITICĂ

6.1. Caracteristica grupei IV analitice de cationi

Grupa IV analitică include cationii de aluminiu, crom, zinc, staniu (II), staniu (IV), arsen (III), arsen (V). Pentru toți acești cationi este caracteristică formarea în mediu puternic alcalin a hidroxocomplecșilor solubili afară de arsen (III) și arsen (V), care se află în soluție în formă de anioni: arsenit și arsenat.



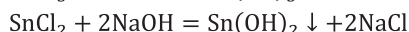
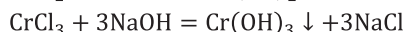
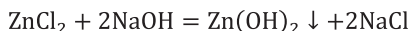
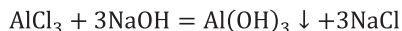
Deci, majoritatea cationilor din grupa IV analitică formează cu baza alcalină precipitate de hidroxizi (afară de As (III) și As (V)), care se dizolvă în exces de bază alcalină. Deoarece în condițiile de precipitare a cationilor din grupele V și VI analitice în exces de bază alcalină, cationii grupei IV rămân în soluție în formă de hidroxocomplecși împreună cu AsO_3^{3-} și AsO_4^{3-} , excesul de bază alcalină este considerat reactiv de grupă pentru cationii din grupa IV. De menționat că hidroxidul de crom în prezența hidroxidului de zinc nu se dizolvă în exces de bază din cauza formării precipitatului $\text{Zn}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2$. Acest fenomen trebuie luat în seamă la efectuarea analizei amestecului de cationi din grupa IV analitică.

6.2. Reacțiile analitice comune și selective ale cationilor din grupa IV analitică

Cationii grupei IV analitice reacționează cu un șir de reactivi comuni și selectivi: baza alcalină, soluția amoniacală, sulfura de hidrogen, carbonatul de sodiu, hidrogenofosfatul de sodiu etc. (*Tabelul 4*).

6.2.1. Reacțiile cu bazele alcaline

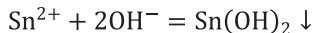
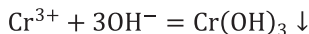
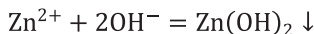
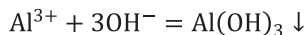
Bazele alcaline în cantități nu prea mari (echivalente) formează cu cationii din grupa IV analitică precipitate $\text{Me}(\text{OH})_n$. Exemple:



Produsele reacțiilor analitice comune și selective ale cationilor din grupa IV analitică

REACTIVI	Al ³⁺	Cr ³⁺	Zn ²⁺	Sn(II)	Sn(IV)	As(III)	As(V)
NaOH (1:1)	Al(OH) ₃ ↓, precipitat alb	Cr(OH) ₃ ↓, precipitat verde-murdar	Zn(OH) ₂ ↓, precipitat alb	Sn(OH) ₂ ↓, precipitat alb	Sn(OH) ₄ , precipitat alb	Na ₃ AsO ₃ soluție incoloră	Na ₃ AsO ₄ soluție incoloră
NaOH (exces)	Na ₃ [Al(OH) ₆]↓, soluție incoloră	Na ₃ [Cr(OH) ₆]↓, soluție verde-aprins	Na ₂ [Zn(OH) ₄]↓, soluție incoloră	Na ₂ [Sn(OH) ₄]↓, soluție incoloră	Na ₂ [Sn(OH) ₆]↓, soluție incoloră	Na ₃ AsO ₃ soluție incoloră	Na ₃ AsO ₄ soluție incoloră
NaOH (exces) + H₂O₂	Na ₃ [Al(OH) ₆]↓, soluție incoloră	Na ₂ CrO ₄ soluție galbenă	Na ₂ [Zn(OH) ₄]↓, soluție incoloră	Na ₂ [Sn(OH) ₄]↓, soluție incoloră	Na ₂ [Sn(OH) ₆]↓, soluție incoloră	Na ₃ AsO ₄ soluție incoloră	Na ₃ AsO ₄ soluție incoloră
NH₃ (exces)	Al(OH) ₃ ↓, precipitat alb	[Cr(NH ₃) ₆](OH) ₃ soluție galbenă	[Zn(NH ₃) ₄](OH) ₂ soluție incoloră	Sn(OH) ₂ ↓, precipitat alb	Sn(OH) ₄ , precipitat alb	(NH ₄) ₃ AsO ₃ soluție incoloră	(NH ₄) ₃ AsO ₄ soluție incoloră
NH₃ (exces) + H₂O₂	Al(OH) ₃ ↓, precipitat alb	(NH ₄) ₂ CrO ₄ soluție galbenă	[Zn(NH ₃) ₄](OH) ₂ soluție incoloră	Sn(OH) ₄ ↓, precipitat alb	Sn(OH) ₄ , precipitat alb	(NH ₄) ₃ AsO ₃ soluție incoloră	(NH ₄) ₃ AsO ₄ soluție incoloră
H₂S (NH₄)₂S	Al(OH) ₃ ↓, precipitat alb	Cr(OH) ₃ ↓, precipitat verde-murdar	ZnS, precipitat alb	SnS↓, precipitat brun	SnS ₂ ↓, precipitat galben	As ₂ S ₃ ↓, precipitat galben	As ₂ S ₅ ↓, precipitat galben
Na₂CO₃	Al(OH) ₃ ↓, precipitat alb	Cr(OH) ₃ ↓, precipitat verde-murdar	(ZnOH) ₂ CO ₃ ↓, precipitat alb	Sn(OH) ₂ ↓, precipitat alb	Sn(OH) ₄ , precipitat alb	Na ₃ AsO ₃ soluție incoloră	Na ₃ AsO ₄ soluție incoloră
Na₂HPO₄	AlPO ₄ ↓, precipitat alb	CrPO ₄ ↓, precipitat verde	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ↓, precipitat alb	Sn(OH) ₂ ↓, precipitat alb	Sn(OH) ₄ , precipitat alb	Na ₃ AsO ₃ soluție incoloră	Na ₃ AsO ₄ soluție incoloră

sau în formă ionică:



Hidroxizii cationilor grupei IV posedă proprietăți amfotere și la acțiunea unui exces de bază alcalină se dizolvă cu formarea compușilor complecși. Exemple:



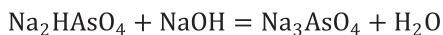
sau în formă ionică:



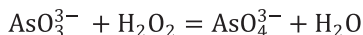
La separarea grupei IV analitice de cationii grupelor V și VI se folosește reacția cu exces de bază alcalină (soluție concentrată cu $\omega = 20\%$) în prezența peroxidului de hidrogen (soluție cu $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 3\%$). În acest caz cationii cu grad de oxidare schimbător se oxidează (*tab. 4*). Exemple:



Arsenul(III) și arsenul(V), practic, nu reacționează cu baza alcalină, ei se găsesc în soluție în formă de arsenit (Na_3AsO_3) sau hidrogenoarsenit (Na_2HAsO_3) și arsenat (Na_3AsO_4) sau hidrogenoarsenat (Na_2HAsO_4). În mediu puternic bazic sărurile acide se transformă în săruri neutre:



În prezența peroxidului de hidrogen arsenul (III) se oxidează în arsen (V):



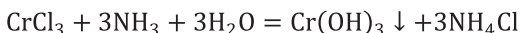
Efectuarea reacțiilor. În 7 eprubete se iau câte 2-3 picături soluție de săruri ale cationilor respectivi și se adaugă 1-2 picături de bază alcalină. Se observă în majoritatea cazurilor formarea precipitatelor albe (cu excepția $\text{Cr}(\text{OH})_3$, care este colorat într-un verde-murdar). Nu formează precipitate arsenul (III) și arsenul (V). La fiecare precipitat se adaugă exces de reactiv (bază alcalină) și se observă dizolvarea lor. Pentru Cr^{3+} și Sn^{2+} procedeul de precipitare cu bază alcalină se repetă și se încearcă dizolvarea precipitatelor în exces de reactiv în prezența peroxidului de hidrogen. Se observă obținerea aceleiași soluții incolore în cazul cationului de staniu și a soluției galbene (Na_2CrO_4) în cazul cationului de crom.

6.2.2. Reacțiile cu exces de amoniac (soluție concentrată de amoniac)

În dependență de rezultatele reacțiilor dintre cationii grupei IV analitice și soluția concentrată de amoniac, grupa IV de cationi se împarte în două subgrupe:

a) Subgrupa I include cationii: Zn^{2+} , Cr^{3+} , As (III) As (V). Acești cationi formează cu exces de reactiv complecși solubili (cu excepția As (III) și As (V), care, de asemenea, rămân în soluție, însă în formă de anioni AsO_3^{3-} și AsO_4^{3-}).

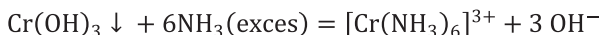
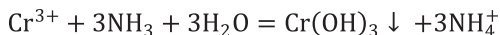
- la adăugarea unei cantități mici de reactiv



- la adăugarea unui exces suficient de reactiv

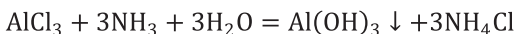
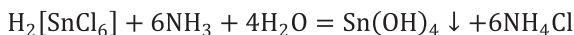
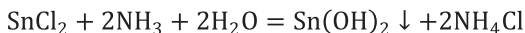


sau în formă ionică:

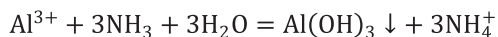
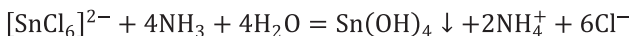
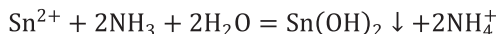


Analogic se scriu ecuațiile reacției cu Zn^{2+} (tab. 4).

b) Subgrupa a II-a include cationii Al^{3+} , Sn^{2+} și Sn(IV) . Acești cationi formează hidroxizi insolubili în exces de reactiv:



sau în formă ionică:

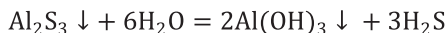
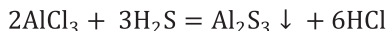


Efectuarea reacțiilor: În 7 eprubete se iau câte 2-3 picături soluție de săruri ale cationilor respectivi și se adaugă o picătură de soluție concentrată de amoniac. Se observă obținerea precipitatelor practic în toate cazurile (excepție: As (III) și As (V)). La adăugarea unui exces suficient de soluție de amoniac se observă dizolvarea hidroxizilor de crom și zinc.

6.2.3. Reacțiile cu sulfura de hidrogen (sau sulfura de amoniu)

Toți cationii grupei IV analitice se sedimentează reacționând cu sulfura de hidrogen (sau sulfura de amoniu), însă unii formează hidroxizi insolubili (Cr^{3+} , Al^{3+}), iar ceilalți sulfuri (*tab. 4*)

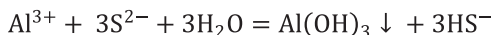
a) Reacția cationului Al^{3+} cu H_2S :



b) Reacția cationului Al^{3+} cu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$:

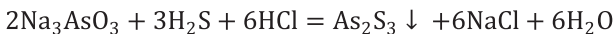


sau în forma ionică

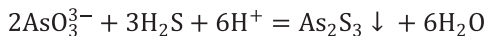


Analogic reacționează cationul Cr^{3+} cu reactivii H_2S și $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

c) Reacția As(III) cu H_2S :

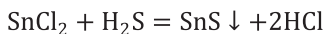


sau în formă ionică:

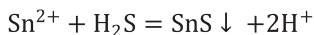


Analogic poate fi scrisă ecuația reacției As (V) cu H_2S .

d) Reacția cationului Sn^{2+} cu H_2S .



sau în formă ionică:



Analogic se scrie ecuația reacției cationului Zn^{2+} cu H_2S .

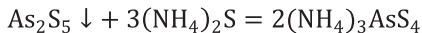
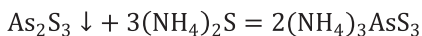
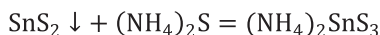
e) Reacția Sn (IV) cu H_2S :



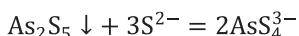
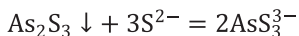
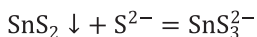
sau în formă ionică:



Sulfura de amoniu, după cum s-a menționat mai sus, de asemenea formează precipitate de sulfuri cu Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn (IV), As (III) și As (V), însă sulfurile de staniu (IV), arsen (III) și arsen (V) se dizolvă în exces de sulfură de amoniu cu formare de tiosăruri:



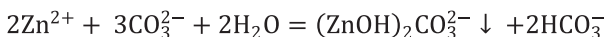
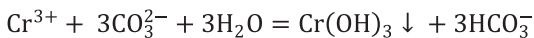
sau în formă ionică:



Efectuarea reacțiilor. În 7 eprubete se iau câte 4-6 picături soluții ale cationilor respectivi (în eprubetele care conțin soluții de arsen (III) și arsen (V) se ia și o cantitate echivalentă de acid clorhidric diluat) și se adaugă în fiecare eprubetă câteva picături de sulfură de amoniu sau se barbotează sulfură de hidrogen. Se observă formarea precipitatelor de sulfuri sau hidroxizi ale cationilor din pa IV analitică. Se examinează comportarea acestor precipitate față de excesul de sulfură de amoniu.

6.2.4. Reacțiile cu carbonatul de sodiu

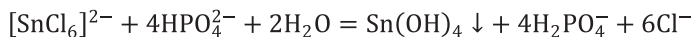
Carbonatul de sodiu precipită majoritatea cationilor din grupa IV analitică în formă de hidroxizi sau săruri bazine (*tab. 4*).



Arsenul (III) arsenul (V) nu sunt precipitați de Na_2CO_3 .

6.2.5. Reacțiile cu Na_2HPO_4

Hidrogenofosfatul de sodiu precipită cationii din grupa IV analitică în formă de fosfați sau hidrogenofosfați (excepție fac arsenul (III) și arsenul (V)). Staniul (IV) se precipită în formă de hidroxid (*tab. 4*).



6.3. Reacțiile de identificare ale cationilor din grupa IV analitică

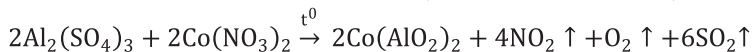
6.3.1. Reacțiile de identificare ale cationului de aluminiu (Al^{3+})

Aluminiul face parte din unele medicamente care au un efect absorbant, învelitor și analgezic. Compusul care se utilizează în medicină este hidroxidul de aluminiu, utilizat în medicamente pentru tratarea ulcerelor gastrice și a afecțiunilor renale. Antacizii conțin în jur de 300-600 mg hidroxid de aluminiu pe tabletă, capsulă sau 5 ml pe doza de lichid. În anumite doze aluminiul are un efect pozitiv asupra imunității umane, asupra susceptibilității sale la diferite boli infecțioase și virale. Unele vaccinuri conțin compuși de aluminiu care le cresc eficiența. Sarea de aluminiu este folosită în industria cosmetică la producerea antiperspiranțelor, pentru creșterea eficienței lor. Acesta blochează glandele sudoripare și reduce cantitatea de transpirație de pe suprafața pielii.

Substanțele medicamentoase care conțin aluminiu și pot fi analizate calitativ utilizând reacțiile de identificare a cationului de aluminiu: $\text{Al}(\text{OH})_3$, silicatul de aluminiu hidratat, acetotartratul de aluminiu și a.

6.3.1.1. Reacția cu azotatul de cobalt (II) (*farmacopeică*)

La calcinarea sărurilor de aluminiu cu azotatul de cobalt(II) rezultă aluminatul de cobalt de culoare albastră (albastrul lui Thenard).

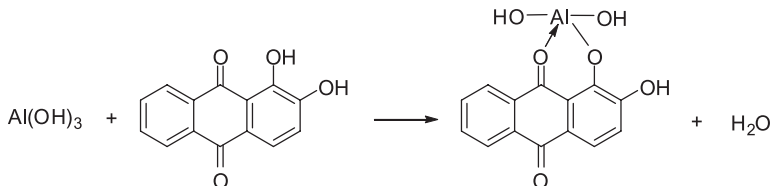
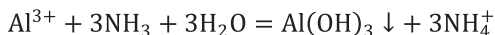


Cationii de Zn^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} și Ni^{2+} împiedică reacția.

Efectuarea reacției. Pe o hârtie de filtru se aplică 1-2 picături de soluție a unei sări de aluminiu, apoi se adaugă aceeași cantitate de soluție diluată de azotat de cobalt (II). Hârtia se usucă, apoi i se dă foc. Cenușa va avea culoare albastră.

6.3.1.2. Reacția cu alizarină

Alizarina (1,2-dioxiantrachinonă) formează cu hidroxidul de aluminiu un compus complex insolubil de culoare roșie-intens (lacul de aluminiu).



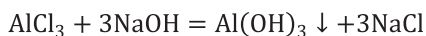
Efectuarea reacției. Pe o hârtie de filtru se aplică 1-2 picături de soluție de alizarină în alcool, apoi se adaugă o picătură soluție de sare de aluminiu și se ține hârtia deasupra unei eprubete cu soluție concentrată de amoniac. Hidroxidul de aluminiu format absoarbe colorantul (alizarina), formând o pată de culoare roșie-brună. Excesul de colorant se înlătură prin tratarea cu soluție de acid acetic diluat. Pe hârtia de filtru rămâne lacul de aluminiu colorat în roșu-intens, restul hârtiei colorându-se în violet (după uscare culoarea violetă dispere).

Un efect analitic asemănător dau și alți cationi cu alizarină (cationii de fier, crom, mangan ș. a.). De aceea identificarea cationului Al^{3+} cu alizarină în prezenta altor cationi se execută în modul următor: pe o fâșie de hârtie

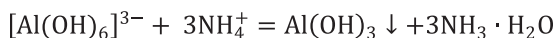
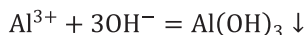
de filtru, umezită preventiv cu $K_4[Fe(CN)_6]$ și uscată, se aplică 1-2 picături de soluție de analizat și, după un scurt repaos, se adaugă 2-3 picături de apă; în așa fel majoritatea cationilor care împiedică identificarea cationului Al^{3+} se sedimentează cu $K_4[Fe(CN)_6]$ și rămân în centrul fâșiei de hârtie, iar Al^{3+} , care nu se precipită cu $K_4[Fe(CN)_6]$ se deplasează spre marginea hârtiei; tratarea în continuare cu vapori de amoniac și umezirea cu alizarină, și iar tratarea cu vapori de amoniac ne dă posibilitate să observăm culoarea roșie a lacului de aluminiu pe fundalul culorii violete a alizarinei.

6.3.1.3. Reacția cu exces de bază alcalină și NH_4Cl solid

La acțiunea unei baze alcaline cu sărurile de aluminiu se formează precipitatul $Al(OH)_3$, care se dizolvă în exces de reactiv cu formarea compusului complex $Na_3[Al(OH)_6]$. La fierberea soluției acestui complex cu NH_4Cl solid se formează fulgi albi de $Al(OH)_3$.



sau în formă ionică:



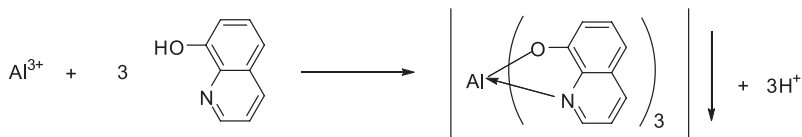
Efectuarea reacției. La 3-4 picături de soluție a unei sări de aluminiu se adaugă cu picătura soluție de $NaOH$ până la formarea precipitatului, apoi precipitatul se agită și se mai adaugă la el cu picătura soluție de $NaOH$ până la dizolvarea lui completă. La soluția obținută se adaugă soluție saturată de NH_4Cl (sau NH_4Cl solid) și amestecul se fierbe până nu se mai simte miros de amoniac. Se observă precipitarea din nou a $Al(OH)_3$ în formă de fulgi albi.

Reacția este împiedicată de prezența cationului Cr^{3+} . însă la fierberea soluției de $Na_3[Cr(OH)_6]$ se formează precipitatul $Cr(OH)_3$ fără a adăuga

NH_4Cl . Acest moment poate fi folosit la elaborarea mersului analizei amestecului de cationi din grupa IV analitică.

6.3.1.4. Reacția cu o-oxichinoleină

Orto-oxichinoleina formează cu Al^{3+} , la pH = 5 (soluție tampon: acetat de sodiu + acid acetic), un complex intern greu solubil de culoare galbenă-verzuie. Precipitatul este solubil în acizi minerali.



Precipitat de aceeași culoare formează o-oxichinoleina și cu cationul Zn^{2+} .

6.3.2. Reacțiile de identificare ale cationului de staniu(II) (Sn^{2+})

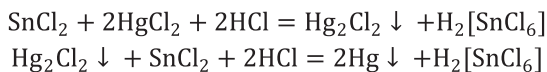
Sărurile de staniu(II) posedă proprietăți reducătoare pronunțate. Compușii arsenului, argintului, mercurului, cuprului, plumbului, bismutului și ai altor metale sunt reduși de Sn^{2+} până la metale libere. În analiza calitativă au găsit o largă aplicație reacțiile cationului Sn^{2+} cu $HgCl_2$, $AgNO_3$ și $Bi(NO_3)_3$.

Rolul staniului asupra proceselor în organismul uman nu a fost studiat pe deplin, astăzi este clar că oligoelementul este implicat în procesele de creștere, contribuie la normalizarea și dezvoltarea țesuturilor osoase. Este prezent în gastrina, un hormon secretat de celulele G localizate în porțiunea distală a stomacului, care stimulează secreția de acid gastric.

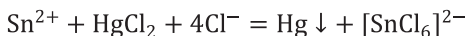
De exemplu, clorura de staniu (II) poate fi găsită în produse farmaceutice.

6.3.2.1. Reacția cu clorura de mercur(II) $HgCl_2$

Clorura de mercur(II) este redusă de Sn^{2+} la mercur metalic (precipitat cenușiu-negru). Reacția are loc în două etape. La început se formează precipitatul alb Hg_2Cl_2 , care apoi se înnegrește, reducându-se la mercur metalic.



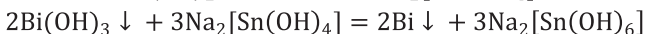
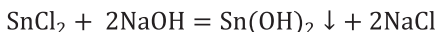
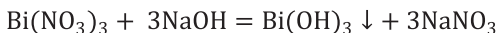
sau în formă ionică:



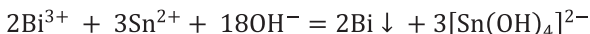
Efectuarea reacției. La 2-3 picături soluție de SnCl_2 se adaugă o picătură soluție de HgCl_2 . Se observă obținerea precipitatului alb care peste un timp scurt se întunecă.

6.3.2.2. Reacția cu azotatul de bismut $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$

Azotatul de bismut este redus în mediu puternic alcalin de cationul Sn^{2+} până la bismut metalic de culoare neagră.



sau în formă ionică:



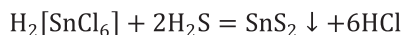
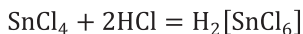
Efectuarea reacției: La 2-3 picături soluție de SnCl_2 se adaugă cu picătura soluție de bază alcalină concentrată până la dizolvarea precipitatului $\text{Sn}(\text{OH})_2$, apoi se adaugă 3-4 picături soluție de bază alcalină, 1-2 picturi soluție de azotat de bismut și se agită. Se observă formarea precipitatului negru.

Dacă în soluția de analizat este prezent cationul Sb^{3+} atunci identificarea cationului Sn^{2+} se efectuează în prezența anilinei în modul următor: pe o fâșie de hârtie se aplică o picătură soluție de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, hârtia se usucă și pe ea se adaugă o picătură soluție de analizat și una de anilină ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$). În cazul prezenței cationului Sn^{2+} în soluția de analizat, peste un timp scurt pe hârtie se formează o pată neagră. Alți cationi din celelalte grupe analitice nu împiedică decurgerea reacției de identificare a Sn^{2+} cu azotatul de bismut dacă reacția se efectuează în prezența anilinei.

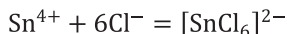
6.3.3. Reacțiile de identificare ale cationului staniu (IV) (Sn (IV))

6.3.3.1. Reacția cu sulfura de hidrogen H₂S

Sărurile de staniu (IV) formează cu H₂S în prezența acidului clorhidric un precipitat galben de disulfură de staniu:

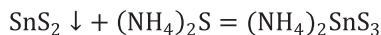


sau în formă ionică:



Precipitatul este solubil în acid clorhidric, sulfură de amoniu, exces de baze alcaline, dar nu se dizolvă în soluție de amoniac.

Efectuarea reacției. La 2-3 picături de soluție a clorurii de staniu (IV) se adaugă același volum de soluție diluată de HCl, se încălzește puțin pe baia de apă și se barbotează prin ea sulfura de hidrogen (în nișa de ventilare!). Se observă formarea precipitatului galben, care la încălzire se dizolvă în sulfură de amoniu cu formarea tiosării respective.

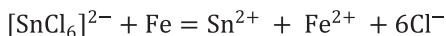


La soluția obținută de tiosanat de amoniu se adaugă acid clorhidric diluat și se observă iar formarea precipitatului galben SnS₂ (se descompune tiosarea respectivă).

Această reacție, selectivă de fapt, poate fi utilizată pentru identificarea Sn (IV) în prezența Al³⁺, Cr³⁺, Zn²⁺ și chiar a Sn²⁺ (luând în considerație că SnS nu se dizolvă în (NH₄)₂S, iar SnS₂ da). Pentru aceasta, trebuie ca pH-ul soluției să fie ≤ 0,5. Arsenul (III) și arsenul (V) împiedică identificarea Sn (IV) prin această reacție (*tab. 4*).

6.3.3.2. Reacția de reducere a Sn (IV) în Sn²⁺

Fierul metalic reduce Sn(IV) până la staniu bivalent, care apoi poate fi identificat cu reactivul Bi(NO₃)₃:



Prezența Fe^{2+} , ca rezultat al reducerii Sn (IV) în Sn^{2+} , poate fi confirmată prin reacția cu $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (consultați reacția de identificare a Fe^{2+}).

6.3.3.3. Reacția microcristaloscopică

Pe o lamelă de sticlă (port-obiect) se aplică o picătură de soluție a clorurii de staniu (IV) în acid clorhidric, se adaugă o picătură de soluție amoniacală și, dacă apare o turbureală, o picătură de acid clorhidric diluat.

Lamela de sticlă se încălzește atent deasupra unui reșou până la formarea unei margini în jurul lichidului.

Peste câteva minute la microscop se observă cristale incolore de formă octaedrică $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ (fig. 9). Majoritatea cationilor nu împiedică această reacție, afară de cationii care se precipită cu anionul Cl^- .

Această reacție poate fi utilizată pentru analiza fracționată a Sn (IV).

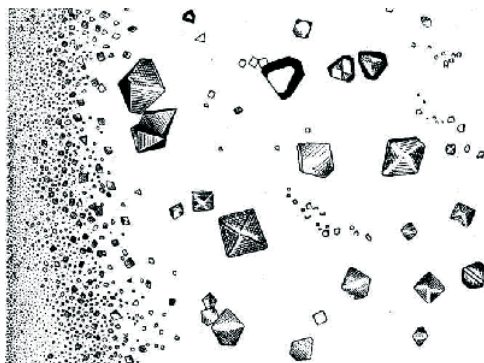


Fig. 9. Cristale de $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$

6.3.4. Reacțiile de identificare ale cationului de zinc (Zn^{2+})

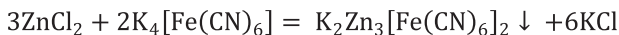
Zincul este un element esențial care nu este produs în organism, iar deficiențele pot provoca împiedicarea creșterii, pierderea poftei de mâncare și probleme cu funcția reproductivă. Pe lângă faptul că sprijină sistemul imunitar, zincul este un nutriet esențial implicat în buna funcționare a tiroidei, a aparatului reproducător, formarea matricei osoase, precum și în majoritatea proceselor metabolice ale corpului.

Zincul este un agent antiseptic, utilizat în oftalmologie, stomatologie. Sulfatul de Zn este slab antiseptic (1-2 %), astringent și caustic (în concentrații mari). Clorura de Zn este mai corozivă, astringentă și cauterizată, fiind utilizată în stomatologie.

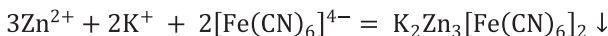
Substanțele medicamentoase care conțin zinc și pot fi analizate calitativ utilizând reacțiile de identificare a cationului de zinc: ZnO, ZnCl₂, ZnSO₄, citrat de zinc și a.

6.3.4.1. Reacția cu K₄[Fe(CN)₆] (*farmacopeică*)

Hexacianoferratul(II) de potasiu formează cu Zn²⁺ un precipitat alb cristalin, solubil în baze alcaline:



sau în formă ionică:



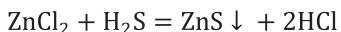
Efectuarea reacției. La 2-3 picături de soluție a unei sări de zinc se adaugă 2-3 picături soluție de reactiv. Amestecul se încălzește până la fierbere. Observați formarea precipitatului care, la încălzire, nu se dizolvă în acizi, dar se dizolvă în baze alcaline. În exces de reactiv se formează un precipitat mai solubil Zn₂[Fe(CN)₆].

Deci, **condițiile principale de efectuare a reacției sunt:** 1) pH ≤ 7; 2) adăugarea unei cantități mici de reactiv; 3) lipsa cationilor care se precipită cu acest reactiv (Fe³⁺, Cu²⁺ ș.a.); 4) lipsa oxidanților care ar putea oxida K₄[Fe(CN)₆] în K₃[Fe(CN)₆].

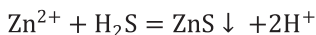
Cationii Al³⁺ și Cr³⁺ nu împiedică reacția.

6.3.4.2. Reacția cu H₂S (Na₂S sau (NH₄)₂S) (*farmacopeică*)

Sulfura de hidrogen sau sărurile lui formează cu cationul Zn²⁺ precipitatul alb ZnS, insolubil în acid acetic și solubil în acid clorhidric:



sau în formă ionică:

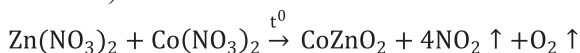


Efectuarea reacției. La 3-5 picături din soluția unei sări de zinc se adaugă câteva picături de amestec tampon formic (HCOOH+HCOONa) și se barbotează prin soluție sulfură de hidrogen sau se adaugă apă de sulfură de hidrogen proaspăt preparată (în loc de H₂S se mai adaugă 1-2 picături soluție de (NH₄)₂S sau Na₂S). Se observă formarea precipitatului alb.

Condițiile de efectuare a reacției sunt: 1) pH = 2-9, mai bine pH = 2 (prezența amestecului tampon formic); în această condiție de pH nu se sedimentează Al^{3+} și Cr^{3+} ; 2) lipsa oxidanților, care pot oxida ionul S^{2-} până la S liber (precipitat aproape alb), ce poate fi confundat cu precipitatul ZnS ; 3) lipsa cationilor care în aceleași condiții formează precipitate (Sn^{2+} ș. a.).

6.3.4.3. Reacția cu azotatul de cobalt (II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

Azotatul de cobalt(II) formează cu sărurile de zinc o substanță verde (verdele lui Rinmann):

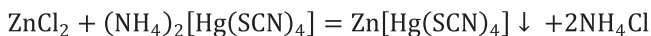


Efectuarea reacției. Pe o hârtie de filtru se aplică 2-3 picături de soluție a unei sări de zinc și 1-2 picături soluție diluată de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Hârtia se usucă și i se dă foc. Cenușa va avea, în prezența sărurilor de zinc, o culoare verde caracteristică pentru zincatul de cobalt.

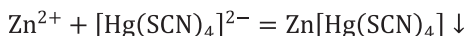
Reacția este împiedicată de cationii: Al^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} .

6.3.4.4. Reacția microcristaloscopică cu tetratiocianomercuratul(II) de amoniu $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ (sau amestecul de HgCl_2 și NH_4SCN)

Tetratiocianomercuratul(II) de amoniu formează cu sărurile de zinc precipitatul alb cristalin $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, cristalele căruia au formă de cruci și dendrite caracteristice.



sau în formă ionică:



Efectuarea reacției. Pe o lamelă de sticlă (port-obiect) se aplică o picătură de soluție a unei sări de zinc acidulată cu acid sulfuric și o picătură de reactiv (sau câte o picătură de soluție de HgCl_2 și NH_4SCN). Se formează cristale de $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, aspectul cărora este arătat în *fig. 10*.



Fig. 10. Cristale de $Zn[Hg(SCN)_4]$

Ionii Al^{3+} și Cr^{3+} nu împiedică această reacție. Prezența însă a cationilor de cupru, fier și cadmiu zădărnicește identificarea Zn^{2+} cu acest reactiv. La prezența Co^{2+} , din cauza coprecipitării lui $Co[Hg(SCN)_4]$, precipitatul $Zn[Hg(SCN)_4]$ se colorează în albastru.

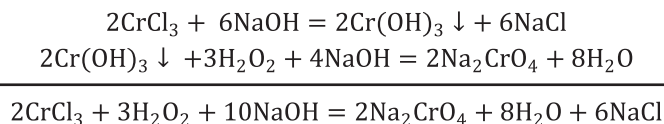
6.3.5. Reacțiile de identificare ale cationului de crom (Cr^{3+})

Cromul este un element esențial, organismul având nevoie de el pentru buna funcționare și pentru menținerea sănătății. Acesta este implicat în metabolismul carbohidraților, grăsimilor și proteinelor. Cromul este un component cheie a ceea ce se numește factorul de toleranță la glucoză. Acesta lucrează împreună cu insulina pentru a facilita aportul de glucoză în celule. Substanțele medicamentoase care conțin ionii de crom (III) și pot fi analizate calitativ utilizând reacțiile de identificare a cationului de crom: picolinat de crom, histidinat de crom, clorura de crom ș. a.

Soluțiile sărurilor de crom (III) au o culoare verde caracteristică. Această proprietate a ionului de crom (III) se folosește în cercetările preliminare ale soluției de analizat, în care e posibilă prezența ionului Cr^{3+} .

6.3.5.1. Reacția de oxidare a Cr^{3+} până la H_2CrO_6

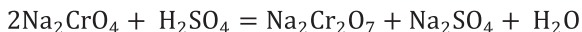
Cationul Cr^{3+} în mediu bazic se oxidează cu peroxidul de hidrogen până la ionul CrO_4^{2-} colorat în galben:



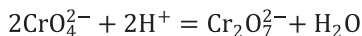
sau în formă ionică:



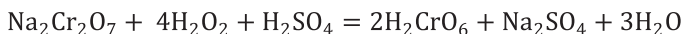
În mediu acid cromatul de sodiu (soluție galbenă) se transformă în dicromat de sodiu (soluție portocalie):



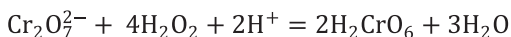
sau în formă ionică:



La tratarea cu peroxid de hidrogen în mediu acid ionul $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ trece în acid perchromic H_2CrO_6 de culoare albastră:



sau în formă ionică:



Acidul H_2CrO_6 este instabil și se descompune repede cu degajare de O_2 și formare de Cr^{3+} . Culoarea albastră a acidului H_2CrO_6 se va păstra mai mult în prezenta alcoolului amilic (sau a eterului).

Efectuarea reacției. La 2-3 picături de soluție a unei sări de crom (III)

se adaugă 4-5 picături soluție diluată de NaOH și 2-3 picături soluție de H_2O_2 cu ($\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 3\%$) și se încălzește pe baia de apă până când culoarea verde nu va trece în galben. Soluția galbenă obținută se împarte în trei eprubete. În una se adaugă 1-2 picături soluție de AgNO_3 , iar în a doua 1-2 picături soluție de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Se observă formarea precipitatelor Ag_2CrO_4 (roșu-cărămiziu) și PbCrO_4 (galben). A treia probă (a treia eprubetă) se fierbe pe baia de apă pentru îndepărtarea excesului de H_2O_2 , apoi eprubeta se răcește. La soluția de Na_2CrO_4 ce nu conține H_2O_2 se adaugă o picătură de fenolftaleină și H_2SO_4 (1:4) până la dispariția culorii roșii a indicatorului. La soluția rece portocalie (conține ionul $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) se adaugă eter sau alcool amilic și o picătură de soluție de H_2O_2 . Stratul de eter (sau alcool), care se ridică deasupra, se colorează în albastru, datorită prezentei acidului perchromic H_2CrO_6 .

6.3.6. Reacțiile de identificare ale cationului de arsen (III) (As (III))

Atenție!!! Toți compușii arsenului sunt toxici.

Arsenul trivalent există sub formă de cationi As^{3+} în mediu puternic acid și în formă de anioni AsO_3^{3-} în mediu alcalin și neutru. Între anionul AsO_3^{3-} și cationul As^{3+} există următorul echilibru:

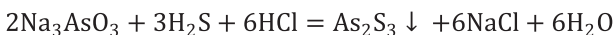


În mediu mai puțin acid pot exista formele: H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} . În țările occidentale, compușii arsenului erau cunoscuți ca substanțe extrem de toxice, în timp ce în medicina tradițională chineză au fost folosiți de aproape două mii de ani pentru tratarea sifilisului și a psoriazisului. Merită menționat faptul că în cantități mici arsenul este necesar pentru corpul uman. Elementul este considerat imunotoxic, condițional esențial. El participă la aproape toate cele mai importante procese biochimice din corpul uman. Medicii moderni au demonstrat că arsenul are un efect pozitiv în lupta împotriva leucemiei. Arsenicul (trioxidul de arsen), sub denumirea comercială de Trisenox, este un citostatic folosit în tratamentul unor forme refractare de leucemie, cum este leucemia acută mieloidă, care nu răspund la chimioterapia de primă intenție. Este un chimioterapic cu acțiune incomplet elucidată: se presupune că trisulfitul de arsen induce intensificarea apoptozei celulelor tumorale, iar cercetări recente au identificat enzima tioredoxin reductază drept țintă a trioxidului de arsen. Din cauza toxicității sale, folosirea medicamentului prezintă mari riscuri.

Substanțele medicamentoase care conțin arsen (III) și pot fi analizate calitativ utilizând reacțiile de identificare a cationului de arsen: As_2O_3 ș. a.

6.3.6.1. Reacția cu sulfura de hidrogen H_2S (farmacopeică)

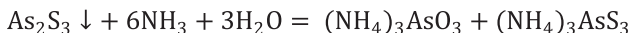
Sulfura de hidrogen (sau sulfură de sodiu în mediu puternic acid) formează cu sărurile arsenului trivalent un precipitat galben sub formă de fulgi As_2S_3 .



sau în formă ionică:



Precipitatul e solubil în soluție amoniacală, bază alcalină și soluție de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, formând arsenitul și tioarsenitul de amoniu (sau de sodiu):

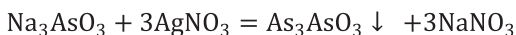


Sulfura de arsen (III) mai este solubilă în Na_2S , dând tioarsenitul de sodiu, și în acid azotic concentrat, formând acid arsenic H_3AsO_4 (are loc procesul de oxidare). $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ dizolvă precipitatul cu formare de $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$.

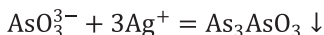
Efectuarea reacției. La 2-3 picături soluție de Na_3AsO_3 se adaugă 4 - 5 picături soluție diluată de HCl și prin soluția obținută se barbotează H_2S (sau se adaugă 1-2 picături soluție de Na_2S). Se observă formarea precipitatului galben. Se încearcă solubilitatea lui în soluție amoniacală, bază alcalină și carbonat de amoniu.

6.3.6.2. Reacția cu azotatul de argint AgNO_3 (farmacopeică)

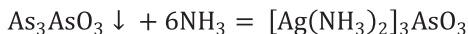
Azotatul de argint precipită ionul AsO_3^{3-} sub formă de arsenit de argint, precipitat galben, solubil în acid azotic.



sau în formă ionică:



Precipitatul ușor se dizolvă și în soluție de amoniac:



Efectuarea reacției. La 2-3 picături de soluție a unei sări a acidului arsenios se adaugă același volum de soluție de AgNO_3 . Se observă formarea precipitatului galben. Se încearcă solubilitatea lui în acid azotic și soluție de amoniac.

6.3.6.3. Reacția de reducere cu Zn metalic până la AsH_3

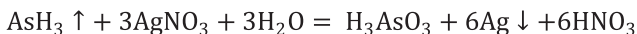
Arsenul trivalent este redus de Zn metalic în mediu de acid sulfuric până la AsH_3 , care este un gaz toxic cu miros de usturoi:



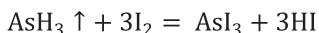
sau în formă ionică:



Arsinul– AsH_3 – reduce ionul Ag^+ până la Ag metalic:



Efectuarea reacției. Se ia într-o eprubetă 1-2 ml de acid sulfuric chimic pur, se adaugă 2-3 bucățele de Zn metalic (care nu conține impurități de As) și câteva picături de soluție de analizat (reacția se execută în nișă!). Eprubeta din care se degajă AsH_3 se astupă cu un tampon de vată, îmbibat cu soluție de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ pentru a capta H_2S , care se poate degaja împreună cu AsH_3 . Apoi eprubeta se acoperă cu o hârtie de filtru umezită cu o picătură de soluție concentrată de AgNO_3 . În prezența arsenului pe hârtie apare o pată brună sau neagră. Dacă gazul AsH_3 se trece printr-un tub cu iod cristalin, se observă formarea iodurii de arsen de culoare roșie.



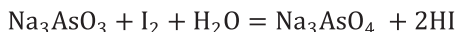
Această reacție se folosește pentru identificarea urmelor de arsen în materialele biologice.

Condițiile principale de efectuare a reacției: trebuie să lipsească compușii care în condițiile experimentului formează H_2S , SO_2 sau PH_3 ; toți reactivii utilizați trebuie să fie chimic puri; substanțele organice și oxidanții sunt în prealabil distruși.

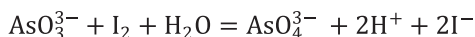
În prezența sulfatului de fier (II) se accelerează și reacția de reducere a compușilor de arsen (V) cu Zn metalic în mediu de acid sulfuric. Deci, această reacție poate fi utilizată și pentru identificarea arsenului (V).

6.3.6.4. Reacția cu soluția de iod I_2

Soluția de iod în prezența bicarbonatului de sodiu este decolorată de sărurile acidului arsenios, din cauza reducerii iodului liber la I^- :



sau în formă ionică:



Reacția e reversibilă și pentru a deplasa echilibrul spre dreapta se adaugă NaHCO_3 . E inadmisibil adăugarea bazelor alcaline, deoarece în acest caz I_2 se va transforma în IO^- și deci decolorarea va avea loc și în lipsa arseniților.

Efectuarea reacției. La 2-3 picături soluție acidă de sare a arsenului (III) se adaugă puțin NaHCO_3 solid și după dizolvarea lui o picătură soluție de I_2 . Se observă decolorarea soluției de iod.

6.3.7. Reacțiile de identificare ale cationului de arsen (V) (As(V))

Atenție!!! Toți compușii arsenului sunt toxici.

Arsenul cincivalent există în soluție în formă de anioni: AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} și H_2AsO_4^- . În mediu puternic acid o cantitate foarte mică de arsen(V) există în formă de cationi As^{5+} :



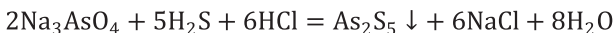
Echilibrul chimic al acestui proces este deplasat de la dreapta spre stânga. Aceasta trebuie de luat în considerare când se efectuează reacțiile analitice ale arsenului (V).

În stomatologie, arsenul este utilizat pentru îndepărtarea pulpei. O mică porțiune din pastă care conține acid arsenic asigură moartea nervului. Se folosește o pastă arsenică de mai multe feluri. În funcție de tipul de pastă utilizat, concentrația compușilor de arsenic din acesta, pentru a ucide nervul, va dura de la 24 de ore la 5-7 zile. După aceasta, medicul poate îndepărta cu siguranță pulpa și umple camera pulpei și canalele radiculare cu pastă antiseptică și sigilează dintele. În prezent, arsenul în tratamentul dinților este folosit din ce în ce mai puțin, multe clinici au abandonat complet utilizarea sa. În cele mai multe cazuri, pulpita poate fi vindecată pentru o vizită la dentist folosind anestezie locală. Cu toate acestea, acest lucru nu este întotdeauna posibil. În unele cazuri, există contraindicații pentru utilizarea anesteziei, cu intoleranță la reacția analgezică sau alergică la aceasta. Există cazuri în care anestezia pur și simplu nu ajută. În aceste cazuri, ne salvează aplicarea metodei antice la instalarea arsenului.

Substanțele medicamentoase care conțin arsen (V) și pot fi analizate calitativ utilizând reacțiile de identificare a cationului de arsen: H_3AsO_4 ș. a.

6.3.7.1. Reacția cu sulfura de hidrogen H₂S (*farmacopeică*)

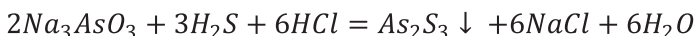
Sulfura de hidrogen (sau sulfura de sodiu în mediu puternic acid) formează cu sărurile arsenului cincivalent un precipitat galben, alcătuit dintr-un amestec de As₂S₃ și As₂S₅:



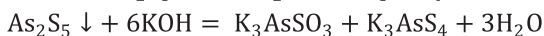
sau în formă ionică:



Parțial se formează precipitatul As₂S₃ din cauza reducerii parțiale a arsenului (V) până la arsen (III):



Pentasulfura de arsen As₂S₅, ca și As₂S₃, este solubil în polisulfură de amoniu, bază alcalină, carbonat de amoniu, sulfura de sodiu și amoniac, cu formare de tiosăruri:



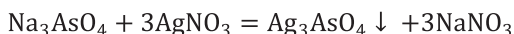
La acidularea tiosărurilor respective se precipită pentasulfura de arsen (V):



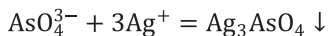
Efectuarea reacției. La 2-3 picături soluție de Na₃AsO₄ se adaugă 4-5 picături de acid clorhidric concentrat. Soluția se încălzește pe baia de apă (în nișă!) și prin ea se barbotează H₂S (sau se adaugă 1-2 picături soluție de Na₂S). Se observă formarea precipitatului galben. Se studiază solubilitatea lui în diferiți reactivi.

6.3.7.2. Reacția cu azotatul de argint AgNO₃ (*farmacopeică*)

Azotatul de argint formează cu ionul arsenat-AsO₄³⁻ un precipitat cafeniu:



sau în formă ionică:



Precipitatul Ag_3AsO_4 e solubil în HNO_3 și NH_3 .

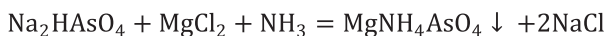
6.3.7.3. Reacția de reducere cu zinc metalic Zn

Ca și As (III), arsenul cincivalent este redus de Zn metalic până la arsin AsH_3 , însă în acest caz reacția are loc în prezența sulfatului de fier (II) (a se vedea descrierea acestei reacții mai sus).

6.3.7.4. Reacția cu mixtura magneziană



Sărurile de magneziu în prezenta NH_3 și NH_4Cl (mixtura magneziană) dau cu sărurile acidului arsenic un precipitat alb cristalin, solubil în acizi minerali:



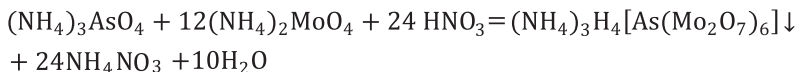
sau în formă ionică:



Efectuarea reacției. La 2-3 picături soluție a unei sări de magneziu se adaugă 2-3 picături soluție de amoniac și cam tot atâta soluție de NH_4Cl (până la dizolvarea precipitatului $\text{Mg}(\text{OH})_2$). La soluția străvezie obținută, numită mixtură magneziană, se adaugă 1-2 picături de sare a acidului arsenic și se agită ușor. Se observă sedimentarea precipitatului alb cristalin $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$.

6.3.7.5. Reacția cu $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$

Molibdatul de amoniu, luat în exces, formează cu sărurile acidului arsenic, în mediu de acid azotic și în prezenta NH_4NO_3 , la încălzire, un precipitat galben cristalin de arseno-molibdat de amoniu:



Precipitatul e solubil în baze alcaline și amoniac. Reacția este împiedicată de ionul PO_4^{3-} , care de asemenea formează precipitat galben cu $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Prezența azotatului de amoniu amplifică sensibilitatea reacției.

6.4. Analiza amestecului de cationi din grupa IV analitică (mersul analizei)

6.4.1. Analiza amestecului de cationi din grupa IV analitică prin metoda fracționată

Prin metoda fracționată pot fi identificați aproape toți cationii (cu excepția ionului Zn^{2+}) grupei IV.

a) Identificarea ionului Cr^{3+} . Culoarea soluției de analizat atestă prezența (culoarea verde) sau lipsa (soluția e incoloră) ionului Cr^{3+} în soluție. În caz de ezitare acest lucru poate fi confirmat utilizând reacția de oxidare a ionului Cr^{3+} cu H_2O_2 până la obținerea acidului perchromic de culoare albastră.

b) Identificarea ionului Sn^{2+} . La 2-3 picături soluție de analizat se adaugă exces de soluție concentrată de NaOH până la un mediu puternic alcalin. Soluția obținută se tratează cu 2 picături soluție de $Bi(NO_3)_3$, în cazul prezenței în soluția de analizat a ionului Sn^{2+} , se formează precipitatul negru de Bi metalic.

Se efectuează pentru identificarea Sn^{2+} și reacția cu $HgCl_2$.

c) Identificarea ionului Sn (IV). Pe o lamelă de sticlă (portobiect) se ia o picătură de soluție de analizat și atent se introduce un cristal mic de NH_4Cl . În prezența Sn (IV) apare (peste 3-4 min) precipitatul alb $(NH_4)_2SnCl_6$. Cristalele rezultate au înfățișarea unor octaedre și pot fi observate la microscop.

d) Identificarea ionilor de As(III) și As (V). Într-o eprubetă cu o porțiune de soluție de analizat se identifică As (III) și As (V) prin reacția de reducere cu Zn metalic.

e) Identificarea ionului de As(V). La 2-3 picături soluție de analizat se adaugă soluție de acid azotic cu concentrația 6 mol/l până la mediu acid ($pH \approx 1$), puțin NH_4NO_3 și 10-15 picături soluție molidat de amoniu. Amestecul se încălzește. În prezența ionului de As (V) se formează un precipitat galben de arsenomolidat de amoniu. În cazul As (III) se obține același rezultat, dacă soluția de analizat ce conține acid azotic și As (III) se fierbe îndelungat, întrucât în aceste condiții As (III) se oxidează în As (V).

Ionul Zn^{2+} se identifică numai după separarea lui din soluția de analizat.

6.4.2. Analiza amestecului de cationi din grupa IV analitică prin metoda sistematică

a) **Cercetări preliminare.** În prealabil într-o porțiune aparte de soluție de analizat se identifică ionul Sn^{2+} , deoarece în condițiile efectuării analizei sistematice a amestecului de cationi din grupa IV el este oxidat în Sn (IV).

b) **Mersul analizei sistematice a amestecului de cationi din grupa IV analitică. Separarea ionilor de Sn și Al de ionii de Cr, Zn și As.** La 10-15 picături soluție de analizat se adaugă o cantitate echivalentă de soluție concentrată de amoniac și 5-6 picături soluție de H_2O_2 cu $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 3\%$, se încălzește pe baia de apă, apoi se centrifughează. În centrifugat (nr. 1) e posibilă prezența ionilor CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} și $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, iar în precipitat (nr. 1) e posibilă prezența $\text{Al}(\text{OH})_3$ și $\text{Sn}(\text{OH})_4$. Se controlează plenitudinea sedimentării și apoi precipitatul se separă de centrifugat și fiecare se analizează aparte.

Analiza precipitatului nr. 1. Precipitatul ce conține $\text{Sn}(\text{OH})_4$ și $\text{Al}(\text{OH})_3$ se spală cu apă distilată, apoi se dizolvă în acid clorhidric. Soluția obținută se împarte în două părți. În prima parte se identifică ionul de Sn (IV) prin reacția microcristaloscopică sau prin reacția de reducere cu Fe metalic. În partea a doua a soluției se identifică ionul de Al^{3+} prin reacția cu alizarina sau pe cale uscată prin reacția cu azotatul de cobalt (II).

Analiza centrifugatului nr. 1. Centrifugatul nr. 1 obținut după separarea ionilor de Sn și Al poate avea culoare galbenă (prezența ionului CrO_4^{2-}) sau poate fi incolor (lipsa ionului CrO_4^{2-}). Deci, culoarea lui indică prezența sau lipsa ionului Cr^{3+} în soluția de analizat inițială.

La 7-10 picături de centrifugat se adaugă surplus de acid acetic și se fierbe până la înlăturarea excesului de acid acetic, apoi se adaugă soluție concentrată de Na_2CO_3 și iar se încălzește pe baia de apă. Precipitatul (nr. 2) alb de $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ format se separă de centrifugat (nr. 2) prin centrifugare și se analizează aparte.

Analiza precipitatului nr. 2. Precipitatul alb $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ se dizolvă într-o cantitate minimă de acid clorhidric, iar ionul Zn^{2+} se identifică prin reacția cu H_2S sau prin reacția cu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Analiza centrifugatului nr. 2. În centrifugalul nr. 2 e posibilă prezența cromului în formă de anion CrO_4^{2-} de culoare galbenă și a arsenului în formă de anion AsO_4^{3-} . Într-o porțiune aparte a acestui centrifugat se

poate confirma prezența anionului CrO_4^{2-} prin reacția de formare a acidului perchromic de culoare albastră. În altă porțiune de centrifugat se identifică anionul AsO_4^{3-} prin reacția cu H_2S în mediu puternic acid sau prin reacția cu molibdatul de amoniu. Schema analizei sistematice a amestecului de cationi din grupa IV este arătată în *fig. 11*.

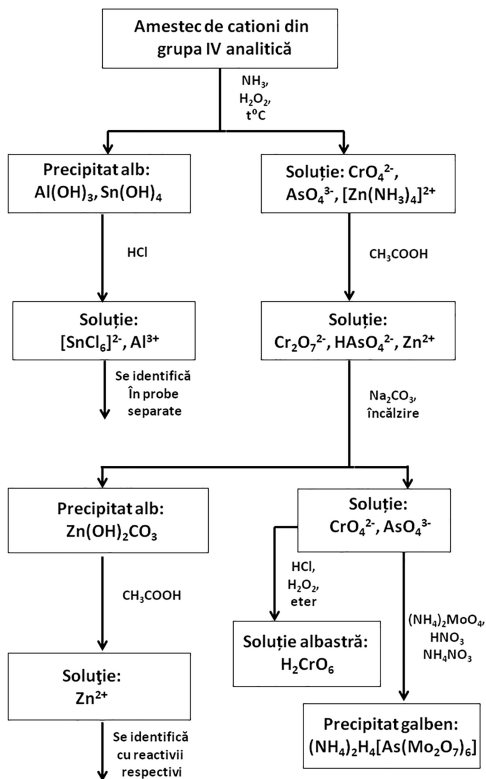


Fig. 11. Schema analizei sistematice a amestecului de cationi din grupa IV

6.5. Lucrare de laborator

1. De efectuat reacțiile comune și selective ale cationilor din grupa IV analitică.
2. De efectuat reacțiile de identificare a cationilor din grupa IV analitică.
3. De efectuat analiza unei soluții în care e posibilă prezența unor cationi din grupa IV analitică.

6.6. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții

I. Studiați următoarele subiecte:

1. Caracteristica generală a cationilor din grupa a IV analitică.
2. Reacțiile analitice comune și selective ale cationilor din grupa a IV analitică.
3. Acțiunea reactivului de grupă asupra cationilor din grupa a IV analitică.
4. Utilizarea reacțiilor de oxido-reducere la identificarea cationilor din grupa a IV analitică.
5. Utilizarea reacțiilor de formare a combinațiilor complexe la identificarea cationilor din grupa a IV analitică.
6. Reacțiile de identificare a cationilor de aluminiu, arsen (III, V), crom și zinc.
7. Reacțiile farmacopectice a cationilor de aluminiu, arsen (III, V) și zinc.
8. Analiza amestecului de cationi din grupa IV analitică.
9. Numiți substanțe medicamentoase care conțin cationii grupei IV analitice.

II. Exerciții

1. Ce reactiv comun al cationilor din grupa IV analitică este utilizat ca reactiv de grupă, conform clasificării acido-bazice a cationilor?
2. Ce rol joacă peroxidul de hidrogen în analiza sistematică a unui amestec de cationi din grupa IV?
3. Scrieți ecuațiile reacțiilor analitice comune ale cationilor din grupa a IV analitică cu: bazele alcaline, bazele alcaline în prezența H_2O_2 , soluție de amoniac, sulfura de hidrogen, carbonatul de sodiu, hidrogenofosfatul de sodiu. Indicați efectele analitice și particularitățile produselor reacțiilor.
4. Scrieți ecuațiile reacțiilor de identificare a cationilor de aluminiu cu nitratul de cobalt, cu alizarina.
5. De ce nu se formează precipitatul Al_2S_3 la tratarea ionului de aluminiu cu soluție de sulfură de amoniu?
6. Descrieți reacția de oxidare a Cr(III) până la acidul perchromic.
7. Indicați câțiva oxidanți care pot oxida cationii de Cr^{3+} în CrO_4^{2-} sau în $Cr_2O_7^{2-}$.

8. Cu ajutorul căror reacții se identifică în practica farmaceutică cationii de zinc?
9. Scrieți ecuațiile reacțiilor de identificare a ionilor de arsen (III și V), care se utilizează în practica farmaceutică.
10. Cu ajutorul căror reacții se pot identifica cantități mici de ioni de arsen (III, V)?
11. În ce se dizolvă precipitatele galbene ale sulfurilor de arsen (III, V)?
12. Propuneți mersul analizei următoarelor amestecuri de cationi: a) Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} ; b) Al^{3+} , Zn^{2+} , As (III); c) Al^{3+} , Cr^{3+} , As (V).
13. Ce reacții pot confirma autenticitatea medicamentelor care conțin zinc?

7. ANALIZA CATIONILOR DIN GRUPA V ANALITICĂ

7.1. Caracteristica grupei V analitice de cationi

Grupa V analitică de cationi include cationii Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Sb(III) , Sb(V) . Cu excepția bismutului și magneziului, toți ceilalți cationi ai acestei grupe posedă grad de oxidare schimbător, și au tendința de a forma ioni complecși. Hidroxizii acestor cationi, afară de Sb(OH)_3 , nu au proprietăți amfotere și nu se dizolvă în exces de bază alcalină (aceasta îi deosebește de hidroxizii cationilor din grupa IV). Ei nu se dizolvă nici în exces de soluție de amoniac (aceasta îi deosebește de hidroxizii cationilor din grupa VI).

În calitate de reactivi de grupă sunt utilizați baza alcalină și soluția concentrată de amoniac. Primul permite separarea grupei V de cationi de grupa IV, iar al doilea de grupa VI.

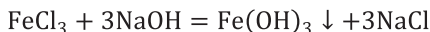
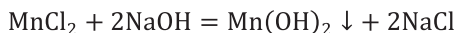
7.2. Reacțiile analitice comune și selective ale cationilor din grupa V analitică

Cationii grupei V analitice reacționează cu un șir de reactivi comuni: bază alcalină, soluție amoniacală, sulfură de hidrogen, săruri ale acizilor slabi și bazelor tari etc. (tab. 5).

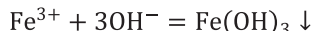
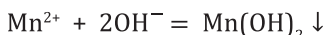
7.2.1. Reacțiile cu bazele alcaline NaOH (sau KOH)

Bazele alcaline precipită toți cationii din grupa V analitică formând precipitate Me(OH)_n , iar $\text{Sb(V)} - \text{SbO(OH)}_3$.

Exemple:



sau în formă ionică:

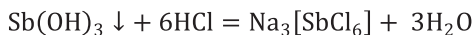


Precipitatul Sb(OH)_3 are proprietăți amfotere, se dizolvă atât în acizi minerali, cât și în exces de bază alcalină:

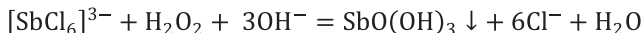
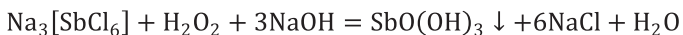


Producele reacțiilor analitice comune și selective ale cationilor din grupa V analitică

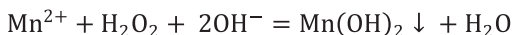
Reactivii	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Mg ²⁺	Bi ³⁺	Sb(III)	Sb(V)
NaOH	Fe(OH) ₂ ↓, precipitat alb, treptat devine verzui, apoi roșu-brun	Fe(OH) ₃ ↓, precipitat roșu-brun	Mn(OH) ₂ ↓, precipitat alb, treptat devine brun	Mg(OH) ₂ ↓, precipitat alb, solubil în NH ₄ Cl	Bi(OH) ₃ ↓, precipitat alb	Sb(OH) ₃ ↓, precipitat alb, solubil în exces de reactiv	SbO(OH) ₃ ↓, precipitat alb
NaOH + H ₂ O ₂	Fe(OH) ₃ ↓, precipitat roșu-brun	Fe(OH) ₃ ↓, precipitat roșu-brun	MnO(OH) ₂ ↓, precipitat negru-brun	Mg(OH) ₂ ↓, precipitat alb	Bi(OH) ₃ ↓, precipitat alb	SbO(OH) ₃ ↓, precipitat alb	SbO(OH) ₃ ↓, precipitat alb
NH ₃	Fe(OH) ₃ ↓, precipitat alb	Fe(OH) ₃ ↓, precipitat roșu-brun	Mn(OH) ₂ ↓, precipitat alb	Mg(OH) ₂ ↓, precipitat alb	Bi(OH) ₃ ↓, precipitat alb	Sb(OH) ₃ ↓, precipitat alb	SbO(OH) ₃ ↓, precipitat alb
NH ₃ + H ₂ O ₂	Fe(OH) ₃ ↓, precipitat roșu-brun	Fe(OH) ₃ ↓, precipitat roșu-brun	MnO(OH) ₂ ↓, precipitat negru-brun	Mg(OH) ₂ ↓, precipitat alb	Bi(OH) ₃ ↓, precipitat alb	SbO(OH) ₃ ↓, precipitat alb	SbO(OH) ₃ ↓, precipitat alb
H ₂ S	FeS↓, precipitat negru, solubil în acizi	FeS ₂ ↓, precipitat negru, solubil în acizi	MnS↓, precipitat de culoarea pielii, solubil în acizi	—	Bi ₂ S ₃ ↓, precipitat negru	Sb ₂ S ₃ ↓, precipitat portocaliu, solubil în (NH ₄) ₂ S	Sb ₂ S ₃ ↓, precipitat portocaliu, solubil în (NH ₄) ₂ S
Na ₂ CO ₃	FeCO ₃ ↓, precipitat alb, devine roșu-brun	Fe(OH)CO ₃ ↓, precipitat brun	MnCO ₃ ↓, precipitat alb, solubil în acizi	(MgOH) ₂ CO ₃ ↓, precipitat alb, solubil în acizi și NH ₄ Cl	Bi(OH)CO ₃ ↓, precipitat alb	Sb(OH) ₃ ↓, precipitat alb	SbO(OH) ₃ ↓, precipitat alb
Na ₂ HPO ₄	Fe ₃ (PO ₄) ₂ ↓, precipitat alb, solubil în CH ₃ COOH	FePO ₄ ↓, precipitat gălbui, solubil în CH ₃ COOH	Mn ₃ (PO ₄) ₂ ↓, precipitat alb, solubil în CH ₃ COOH	MgHPO ₄ ↓, precipitat alb, solubil în CH ₃ COOH	BiPO ₄ ↓, precipitat alb, insolubil în CH ₃ COOH	—	—



Din această cauză, separarea grupei V de cationi de grupa IV se efectuează cu reactivul NaOH în prezența lui H₂O₂, care îl oxidează pe Sb (III) la Sb (V):



În aceste condiții se oxidează și cationii de Fe²⁺ și Mn²⁺ (tab. 5).



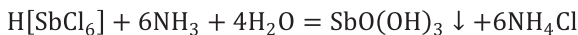
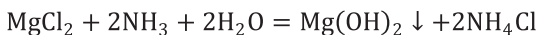
Efectuarea reacțiilor. În 7 eprubete se iau câte 2-3 picături soluție de săruri ale cationilor respectivi și se adaugă același volum soluție de bază alcalină. Se observă formarea precipitatelor de hidroxizi. Prin acțiunea cu exces de bază alcalină se confirmă amfoteritatea hidroxidului de Sb (III) (el se dizolvă în exces de reactiv).

În alte 7 eprubete se iau câte 2-3 picături soluție de săruri ale cationilor din grupa V analitică și se repetă reacțiile cu o bază alcalină în prezența peroxidului de hidrogen.

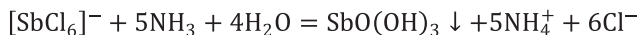
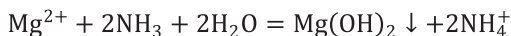
7.2.2. Reacțiile cu soluția de amoniac NH₃

Soluția apoasă de amoniac precipită cationii grupei V analitice sub formă de hidroxizi.

Exemple:



sau în formă ionică:



Cationii de fier (II), mangan (II) și magneziu sunt sedimentați incomplet, datorită valorilor relativ mari ale produselor de solubilitate ale hidroxi-zilor respectivi. Precipitarea completă a cationilor de fier (II) și mangan (II) cu soluția apoasă de amoniac are loc în prezența peroxidului de hidrogen (în acest caz are loc oxidarea Fe^{2+} în Fe^{3+} și Mn^{2+} în $\text{Mn}(\text{IV})$ și apoi precipitarea lor în formă de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ și $\text{MnO}(\text{OH})_2$).

Hidroxizii de fier (II), mangan (II) și magneziu sunt solubili în NH_4Cl .

Efectuarea reacțiilor. În 7 eprubete se iau câte 2-3 picături soluție de săruri ale cationilor din grupa V analitică și se adaugă 3-5 picături soluție apoasă de amoniac. Se observă formarea precipitatelor de hidroxi (tab. 5).

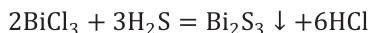
Prin acțiunea cu H_2O_2 se confirmă schimbarea culorii în cazul hidroxi-zilor de fier (II) și mangan (II), ($\text{Fe}(\text{OH})_2$ trece în $\text{Fe}(\text{OH})_3$, iar $\text{Mn}(\text{OH})_2$ în $\text{MnO}(\text{OH})_2$).

La o porțiune de precipitat de hidroxid de magneziu se adaugă exces de NH_4Cl și se confirmă solubilitatea lui în săruri de amoniu.

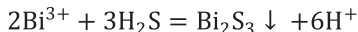
7.2.3. Reacțiile cu sulfura de hidrogen H_2S

Sulfura de hidrogen și sărurile lui solubile precipită majoritatea cationi-lor din grupa V analitică sub formă de sulfuri. Cationii de Mg^{2+} nu se precipi-tă cu acest reactiv. Sulfurile de fier (III), fier (II) și mangan (II) sunt solubile în acizi diluați, Bi_2S_3 în HNO_3 , iar sulfurile de stibiu (III) și stibiu (V) în acid clorhidric concentrat și $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (tab. 5).

Exemplu:



sau în formă ionică:

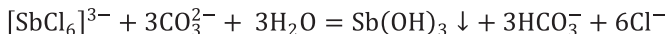
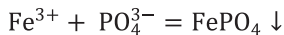
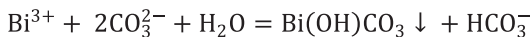


Efectuarea reacțiilor. În 7 eprubete se iau câte 2-3 picături soluție de săruri ale cationilor respectivi și se barbotează sulfură de hidrogen (sau se adaugă câte o picătură de acid clorhidric și câte o picătură de soluție de sul-fură de sodiu). Se observă formarea precipitatelor de sulfuri. Se încearcă solubilitatea sulfurilor în acizi și $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

7.2.4. Reacțiile cu carbonatul de sodiu Na_2CO_3 și hidrogenofosfatul de sodiu Na_2HPO_4

Carbonatul și hidrogenofosfatul de sodiu precipită cationii grupei V anali-tice sub formă de carbonați, fosfați, săruri bazice sau hidroxi (tab. 5).

Exemple:



Efectuarea reacțiilor. În 7 eprubete se iau câte 2-3 picături de soluție de săruri ale cationilor din grupa V analitică și se adaugă același volum de soluție de carbonat de sodiu. Se repetă această operație cu celălalt reactiv – hidrogenofosfatul de sodiu. În ambele cazuri se formează precipitate (*tab. 5*). Se încearcă solubilitatea lor în acizi acetic și minerali.

7.3. Reacțiile de identificare ale cationilor din grupa V analitică

7.3.1. Reacțiile de identificare ale cationului de fier (II) (Fe^{2+})

Fierul este indispensabil pentru sinteza hemoglobinei din eritrocite, a mioglobinei din celulele musculare și a unor enzime esențiale și în transportul oxigenului la creier, inimă, ficat, musculatura și la alte țesuturi. Poate avea efecte benefice împotriva anemiei provocate de carenta de fier. Carenta de fier poate determina, de asemenea, fragilitatea parului și a unghiilor, descumarea tegumentelor, stări de oboseală și amețeli. Pentru combaterea anemiei se utilizează săruri feroase (Fe^{2+}), care se absorb mai bine și sunt mai puțin iritante decât cele ferice (Fe^{3+}).

Substanțele medicamentoase care conțin ionii de fier (II) și pot fi analizate calitativ utilizând reacțiile de identificare a cationului de fier: FeCl_2 , FeSO_4 , gluconat de fier (II) și a.

7.3.1.1. Reacția cu hexacianoferatul(III) de potasiu

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (*farmacopeică*)

Hexacianoferatul (III) de potasiu oxidează Fe^{2+} în Fe^{3+} , care la rândul său se precipită cu produsul de reducere a reactivului într-un precipitat albastru.

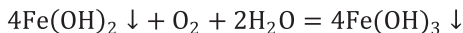


sau în formă ionică:



Reacția este specifică pentru ionul Fe^{2+} .

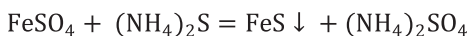
Precipitatul este insolubil în acizi, dar se descompune în mediu alcalin cu formare de hidroxid de fier (III). Deci, reacția trebuie efectuată în mediu acid.



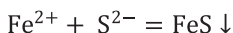
Efectuarea reacției. La 2-3 picături soluție de sare de fier (II) se adaugă 2 picături de acid clorhidric sau sulfuric și 2 picături de reactiv. Imediat se sedimentează un precipitat albastru, peste care se adaugă câteva picături de bază alcalină. Se observă schimbarea culorii precipitatului. Aceasta este cea mai sensibilă și caracteristică reacție a ionului Fe^{2+} .

7.3.1.2. Reacția cu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ sau H_2S (farmacopeică)

Sulfura de amoniu (sau H_2S în mediu puțin acid, neutru sau în prezența amoniacului) precipită din soluția unei sări de fier (II) precipitatul negru FeS , solubil în acizi:



sau în formă ionică:

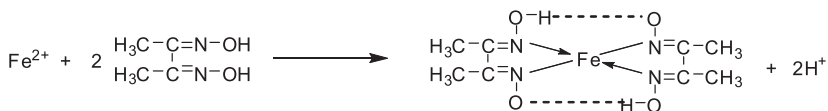


Efectuarea reacției. La 2-3 picături soluție de sulfat de fier (II) se adaugă 3-4 picături soluție de reactiv. Se observă formarea precipitatului negru. Se încearcă solubilitatea lui în acid clorhidric.

De fapt, această reacție este comună și nu specifică. După cum se vede din Tabelul 5, ceilalți cationi din grupa V de asemenea formează precipitate de sulfuri. Însă în practica farmaceutică această reacție se utilizează pentru recunoașterea sărurilor de fier (II).

7.3.1.3. Reacția cu dimetilglioxima (reactivul Ciugaev)

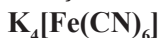
Cationul de fier (II) reacționează cu reactivul Ciugaev (dimetilglioxima) cu formarea unui complex intern de culoare roșie. Ionul Ni^{2+} împiedică această reacție, formând un precipitat roșu aprins de aceeași compoziție.



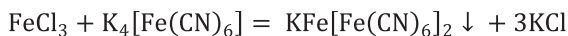
7.3.2. Reacțiile de identificare ale cationului de fier (III) (Fe^{3+})

Compușii fierului (III) sunt utilizați la adulți pentru tratamentul deficitului de fier. Substanțele medicamentoase care conțin ionii de fier (III) și pot fi analizate calitativ utilizând reacțiile de identificare a cationului de Fe^{3+} : $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeCl_3 și a

7.3.2.1. Reacția cu hexacianoferatul(II) de potasiu



Hexacianoferatul (II) de potasiu precipită ionul Fe^{3+} într-un precipitat albastru:



sau în formă ionică:



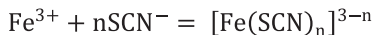
Alcaliile descompun precipitatul, formând $\text{Fe}(\text{OH})_3$, de aceea reacția se efectuează la acidularea moderată a soluției de sare de fier (III).

Reacția este specifică pentru cationul Fe^{3+} .

Efectuarea reacției. La 2-3 picături soluție de FeCl_3 se adaugă 1-2 picături de acid clorhidric și 2-3 picături de soluție de reactiv. Se observă formarea precipitatului albastru.

7.3.2.2. Reacția cu tiocianatul de potasiu KSCN (sau NH_4SCN)

Tiocianații formează cu sărurile de Fe (III) o combinație complexă solubilă, de culoare roșie-aprins, cu compoziție variată.



Reacția poate fi efectuată și pe cale uscată (prin metoda de pisare).

Reacția este împiedicată de anionii acizilor oxigenați (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} ș. a.), anionul F^- (se formează complexul incolor mai stabil $[\text{FeF}_6]^{3-}$) și anionul NO_2^- (formează compusul NOSCN de culoare roșie).

Efectuarea reacției. La 2-3 picături soluție de FeCl_3 se adaugă 1-2 picături de acid clorhidric și 3-5 picături soluție de reactiv. Se observă ob-

ținerea unei soluții de culoarea sângelui. Reacția se efectuează în mediul acid pentru a evita precipitarea $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (în urma hidrolizei).

Reacția poate fi efectuată și prin metoda de picurare pe o hârtie de filtru.

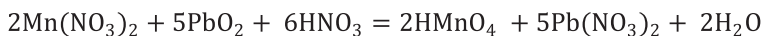
7.3.3. Reacțiile de identificare ale cationului de mangan (II) (Mn^{2+})

Manganul este un element ce se găsește în organism în cantități reduse, iar funcționarea sa se realizează la valori mici. Este important pentru metabolizarea proteinelor și a acizilor grași și e implicat în creșterea și dezvoltarea oaselor. Este vital pentru sănătatea și buna funcționare ale nervilor și poate reduce incidența convulsiilor epileptice. Acest element este important în anemia produsă prin deficit de fier și pentru folosirea de către organism a tiaminei și a vitaminei E. Manganul este implicat în procesul de producere a laptelui matern și este un element-cheie în sinteza enzimelor care oxidează grăsimile și metabolizează purinele. Manganul se găsește în diverse suplimente alimentare, ce pot fi administrate sub formă de tablete sau comprimate.

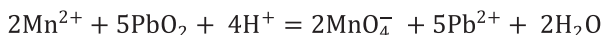
Substanțele medicamentoase care conțin ionii de mangan (II) și pot fi analizate calitativ utilizând reacțiile de identificare a cationului de mangan: gluconatul de mangan și a.

7.3.3.1. Reacția de oxidare cu oxidul de plumb (IV) PbO_2

Oxidul de plumb(IV), în mediu de acid azotic, oxidează ionul Mn^{2+} (la încălzire) până la ionul MnO_4^- , care are culoare roșie-zmeurie.



sau în formă ionică:



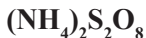
Efectuarea reacției. Într-o eprubetă se introduce puțin praf de PbO_2 , 1 ml de acid azotic (1:1) și o picătură (nu mai mult) de soluție a unei sări de mangan. Amestecul se fierbe 1-2 min. După răcire amestecul se diluează cu 8-10 picături de apă distilată și apoi se centrifughează. Culoarea roșie-zmeurie a centrifugatului indică formarea ionului MnO_4^- .

Dacă se ia mai mult de o picătură de soluție a sării de mangan, atunci surplusul ionilor de Mn^{2+} conduce la reducerea ionului MnO_4^- la $\text{MnO}(\text{OH})_2$ și în loc de culoare roșie-zmeurie apare un precipitat aproape negru:

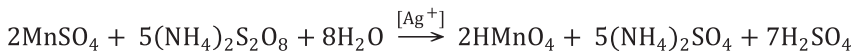


Anionii Cl^- , Br^- , I^- împiedică reacția, deoarece ei reduc ionul MnO_4^- la Mn^{2+} și culoarea caracteristică dispare. Acești ioni pot fi preventiv precipitați, adăugând la soluția de analizat soluție de AgNO_3 .

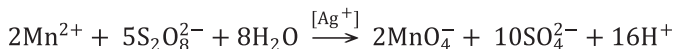
7.3.3.2. Reacția de oxidare cu persulfatul de amoniu



Persulfatul de amoniu în prezența catalizatorului-ionului Ag^+ - oxidează ionul de Mn^{2+} la MnO_4^- .



sau în formă ionică:

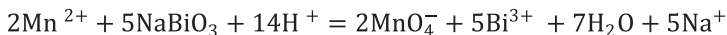


În lipsa ionului Ag^+ și în exces de Mn^{2+} în loc de MnO_4^- (soluție roșie-zmeurie) se obține precipitatul aproape negru $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

Efectuarea reacției. La 5-6 picături de soluție de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ se adaugă o picătură de soluție de acid azotic cu concentrația molară egală cu 1 mol/l (sau H_2SO_4), 1-2 picături de acid fosforic concentrat (acidul fosforic stabilizează ionul MnO_4^- și împiedică descompunerea lui), 2 picături soluție de AgNO_3 și se încălzește. În amestecul încălzit se adaugă o cantitate minimală de soluție de sare a Mn^{2+} , nu mai mult de o picătură, ce nu conține anionul Cl^- . Se observă schimbarea soluției în roșie-zmeurie, caracteristică pentru soluțiile ionului MnO_4^- .

7.3.3.3. Reacția de oxidare cu bismutul de sodiu NaBiO_3

Bismutul de sodiu oxidează la rece (spre deosebire de alți oxidanți) ionul Mn^{2+} la MnO_4^- . La rece ionul Cl^- reacționează cu ionul MnO_4^- cu o viteză neînsemnată. De aceea cantități mici de ioni Cl^- nu împiedică reacția. Din aceeași cauză un exces mic de ioni Mn^{2+} de asemenea nu reduce ionul MnO_4^- și deci nu împiedică reacția. Reacția se efectuează în mediu de acid azotic.

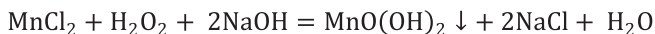


Efectuarea reacției. La 2-3 picături de soluție a unei sări de mangan (II) se adaugă 3-4 picături soluție de acid azotic cu $c(\text{HNO}_3) = 6 \text{ mol/l}$ și 5-6 picături de apă, apoi se adaugă cu o baghetă de sticlă puțin praf de NaBiO_3 .

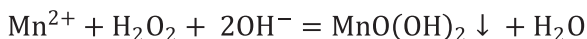
După agitare, excesul de reactiv se centrifughează. Centrifugatul obține o culoare roșie-zmeurie.

7.3.3.4. Reacția de oxidare cu peroxidul de hidrogen H_2O_2 în mediu alcalin

Peroxidul de hidrogen în prezența NaOH (sau KOH) oxidează cationii Mn^{2+} până la formarea precipitatului negru brun $\text{MnO}(\text{OH})_2$.



sau în forma ionică



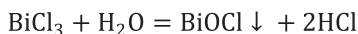
7.3.4. Reacțiile de identificare ale cationului de bismut (Bi^{3+})

Sărurile de bismut sunt folosite în tratamentul ulcerului gastric și duodenal, esofagitei de reflux, enterita, colita, în boli inflamatorii ale pielii și mucoaselor, în tratarea diareii, în eradicarea infecției cu *Helicobacter pylori*, în tratamentul infecției cu *Helicobacter helmanii*. Alături de peniciline este folosit în tratamentul infecției sifilitice.

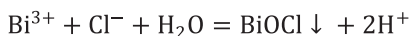
Substanțele medicamentoase care conțin bismut și pot fi analizate calitativ utilizând reacțiile de identificare a cationului de bismut: carbonat de bismutul – $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, subcitratul de bismut, subnitratul de bismut ș. a.

7.3.4.1. Reacția cu apa H_2O

La diluarea soluției de clorură de bismut (III) cu apă se formează precipitat alb de clorura de bismutul.



sau în formă ionică:

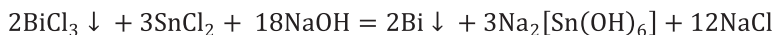
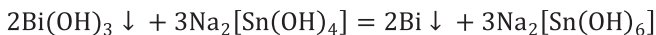
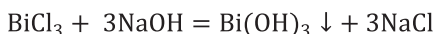
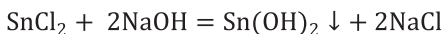


La încălzire cu HCl precipitatul se dizolvă, iar la diluare cu apă apare din nou.

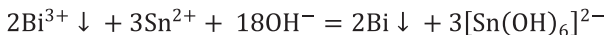
Efectuarea reacției. La 1-2 picături soluție de sare a bismutului (mai bine clorură de bismut) se adaugă 10-12 picături de apă. La precipitatul format al sării de bismut se adaugă cu picătura acid clorhidric până la dizolvarea lui completă. Soluția obținută iar se diluează cu apă. Se observă formarea precipitatului BiOCl.

7.3.4.2. Reacția cu clorura de staniu (II) (sau cu stanitul de sodiu Na₂[Sn(OH)₄]) în mediu alcalin

K₂[Sn(OH)₄] sau Na₂[Sn(OH)₄] reduc Bi³⁺ în mediu alcalin până la bismut metalic (precipitat negru).



sau în forma ionică



Efectuarea reacției. La 2 picături soluție de SnCl₂ se adaugă 8-10 picături soluție de KOH (sau NaOH) cu concentrația egală cu 2 mol/l în așa mod încât precipitatul format să se dizolve cu formare de stanit:

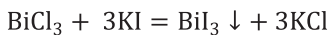


La soluția alcalină obținută se adaugă o picătură de soluție a unei sări de bismut (III). Se observă formarea precipitatului negru.

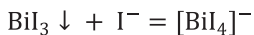
Trebuie de evitat adăugarea soluției concentrate de bază alcalină și încălzirea, fiindcă în aceste condiții Na₂[Sn(OH)₄], în urma reacției de disproporționare, formează Sn metalic de culoare neagră.

7.3.4.3. Reacția cu iodura de potasiu KI

Iodura de potasiu reacționează cu sărurile de bismut formând precipitatul BiI₃ de culoare neagră, care se dizolvă în exces de reactiv:



sau în formă ionică:



Complexul solubil $\text{K}[\text{BiI}_4]$ are culoare portocalie-închis.

Efectuarea reacției. La 2-3 picături soluție de sare de bismut se adaugă o picătură soluție iodură de potasiu. Se formează un precipitat negru. Se adaugă la el cu picătura reactiv până la dizolvarea lui completă. Se observă culoarea portocalie închis a soluției obținute.

7.3.4.4. Reacția cu sulfura de hidrogen H_2S (sau Na_2S) (farmacopeică)

Sulfura de hidrogen (sau Na_2S în mediu acid) formează cu sărurile de bismut un precipitat cafeniu-închis de sulfură de bismut (*tabelul 5*).

Cationul de bismut mai dă precipitate caracteristice cu dicromatul de potasiu (precipitat galben $(\text{BiO})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), cu 8-oxichinoleina și KI (precipitat oranj-roșu $[\text{BiI}_4]\text{Oxch}$) și alți reactivi.

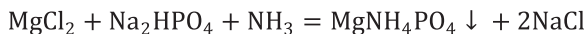
7.3.5. Reacțiile de identificare ale cationului de magneziu (Mg^{2+})

Magneziu are multe funcții importante în organism, pe lângă sprijinirea oaselor și a dinților, acesta este implicat și în sănătatea inimii, a nervilor și a mușchilor scheletici ce au nevoie de magneziu pentru a funcționa optim. De asemenea, facilitează funcționarea adecvata a vitaminei D în organism, de asemenea este necesar și pentru producția de energie și este implicat în sinteza ADN și ARN.

Substanțele medicamentoase care conțin ionii de magneziu și pot fi analizate calitativ utilizând reacțiile de identificare a cationului de magneziu: MgO , MgSO_4 , trisilicatul de magneziu, silicatul de magneziu hidratat (talcul), aspartat de magneziu și a.

7.3.5.1. Reacția cu hidrogenofosfatul de sodiu Na_2HPO_4 (farmacopeică)

Hidrogenofosfatul de sodiu în prezența NH_3 și NH_4Cl precipită din soluțiile sărurilor de magneziu precipitatul alb cristalin de fosfat de magneziu și amoniu:



sau în formă ionică:

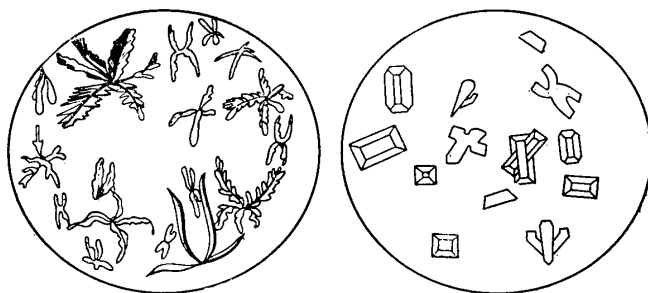


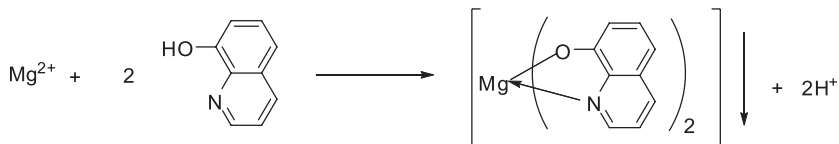
Fig. 12. Cristale de MgNH_4PO_4 (cristalizarea lentă și cristalizare rapidă)

Efectuarea reacției: La 1-2 picături soluție de sare de magneziu se adaugă 2-3 picături de acid clorhidric cu $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/l}$ și 1-2 picături soluție de Na_2HPO_4 . La acest amestec se adaugă cu picătura soluție diluată de amoniac, amestecând tot timpul conținutul eprubetei cu o baghetă de sticlă, până se va simți miros de amoniac (mediu slab bazic). După neutralizarea acidului clorhidric cu NH_3 , din soluție începe să se sedimenteze precipitatul alb cristalin MgNH_4PO_4 . Precipitarea poate fi accelerată prin frecarea pereților eprubetei cu o baghetă de sticlă. Din soluții diluate precipitatul se sedimentează peste un timp oarecare.

Efectuarea reacției pe cale microcristaloscopică. Pe o lamelă de sticlă (port-obiect) se aplică o picătură de soluție de sare de magneziu și o picătură soluție de NH_4Cl . Lamela de sticlă se întoarce cu picătura în jos și se ține deasupra unui flacon deschis cu soluție concentrată de amoniac. Apoi pe sticlă se aplică o picătură soluție de Na_2HPO_4 (sau mai bine un mic cristal al acestei sări) și se cercetează la microscop. Se observă cristale caracteristice, arătate în fig. 12.

7.3.5.2. Reacția cu *orto*-oxichinoleina

Orto-Oxichinoleina precipită în prezența lui NH_3 oxichinoleinatul de magneziu, complex intern galben-verzui:



Efectuarea reacției. La o picătură de soluție a unei sări de magneziu se adaugă câte o picătură de soluții de NH_4Cl și NH_3 și o picătură de soluție alcoolică (sau amoniacală) de reactiv, se încălzește (pentru a evita precipitarea reactivului care este insolubil în apă). Se observă formarea precipitatului galben-verzui.

Ionul de Mg^{2+} poate fi identificat prin alte reacții: cu difenilcarbazida (precipitat roșu-violet al complexului intern), cu oxalatul de amoniu (precipitat alb MgC_2O_4) ș.a.

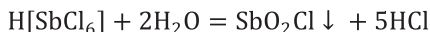
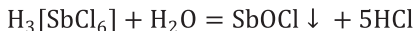
7.3.6. Reacțiile de identificare ale cationului de stibiu (Sb (III) și Sb (V))

Rolul fiziologic al stibiului nu este bine înțeles. Se știe că stibiul formează legături cu atomi de sulf (de exemplu, reacționează cu grupele SH ale enzimelor), ceea ce îi determină toxicitate mare. Cu toate acestea, în ciuda factorilor negativi asociați cu toxicitatea stibiului, acesta, ca și compușii săi, este utilizat în medicină. Pentru o lungă perioadă de timp, compușii stibiului, cum ar fi Sb_2S_5 , $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ și $\text{Na}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, au fost pe larg folosiți, prescriindu-le pentru o mare varietate de boli ca expectoranți și emetice. Oxidul de stibiu a fost folosit în Grecia antică pentru tratamentul bolilor de piele dar în Evul mediu ca terapie pentru lepră, sifilis și boli de inimă. Însă toxicitatea sa semnificativă a limitat în prezent utilizarea preparatelor de stibiu în scopuri medicale. În medicina modernă, de exemplu, preparatele de stibiu (Solusurmin etc.) sunt folosite cu succes în tratament leishmaniozei viscerală și cutanată, precum și în studiile de coagulare a sângelui. Compușii stibiului sunt folosiți ca medicamente pentru tratamentul bolilor parazitare ale animalelor și oamenilor.

Substanțele medicamentoase care conțin ionii de stibiu și pot fi analizate calitativ utilizând reacțiile de identificare a cationului de stibiu: stibogluconatul de sodiu stibotartratul de sodiu.

7.3.6.1. Reacția cu apa H₂O

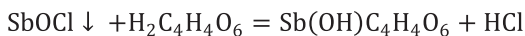
Sărurile de Sb (III) și Sb (V) în apă hidrolizează, formând precipitate albe de cloroxid de stibiu.



sau in formă ionică:



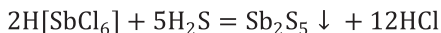
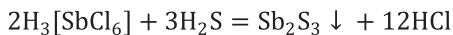
Precipitatele SbOCl și SbO₂Cl sunt solubile in exces de acid clorhidric și se precipită din nou la diluarea soluției cu apă. Ele sunt solubile și în acid tartric și sărurile lui cu formare de complecși interni (le deosebește de BiOCl):



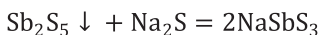
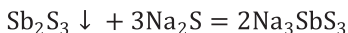
Efectuarea reacției. În două eprubete se iau câte 2-3 picături de H₃[SbCl₆] și H[SbCl₆], se diluează de 2-3 ori cu apă, apoi se încălzește pe baia de apă (încălzirea intensifică hidroliza). Se observă formarea precipitatelor albe.

7.3.6.2. Reacția cu sulfura de hidrogen H₂S

Sulfura de hidrogen și sărurile lui solubile, în mediu acid, precipită Sb (III) și Sb (V) sub formă de sulfuri portocalii:



Sulfurile de Sb (III) și Sb (V) se dizolvă în exces de Na₂S cu formare de tiosăruri:



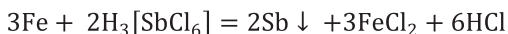
Analogic se dizolvă sulfurile de Sb (III) și Sb (V) în exces de bază alcalină:



Efectuarea reacției. În 2 eprubete se iau câte 2 - 3 picături de soluție a sării de Sb (III) și, respectiv, Sb (V) și se barbotează cu sulfură de hidrogen (sau se adaugă câte o picătură de soluție de Na_2S). Se observă formarea precipitatelor portocalii. Se încearcă solubilitatea lor în exces de Na_2S și NaOH .

7.3.6.3. Reacția cu metalele

Mg, Fe, Sn și alte metale, care se găsesc în seria potențialelor standard mai la stânga de Sb, reduc ionii de Sb (III) și Sb (V) în mediu acid până la metal liber de culoare neagră:

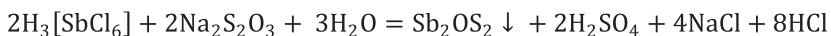


Reacția este împiedicată de ionii de As, care, de asemenea, se reduc la arsen liber.

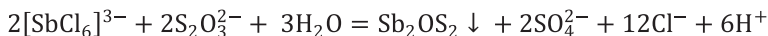
Efectuarea reacției. La 3-4 picături de soluție acidulată de sare a Sb (III) sau Sb (V) se introduce o sârmă de fier tăiată mărunț (în prealabil curățată cu hârtie de șmirghel) și se încălzește. Se observă formarea fulgilor negri de stibiu elementar.

7.3.6.4. Reacția ionului Sb (III) cu tiosulfatul de sodiu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Tiosulfatul de sodiu ne dă cu sărurile de Sb (III) precipitatul roșu Sb_2OS_2 :



sau în formă ionică:



Reacția se efectuează la încălzire. Ionul de Bi^{3+} împiedică reacția, deoarece se sedimentează precipitatul negru Bi_2S_3 , acesta mascând culoarea precipitatului Sb_2OS_2 .

Efectuarea reacției. La 2-3 picături soluție de clorură de Sb(III) se adaugă o picătură de acid sulfuric diluat, 5-6 picături de apă și un cristal de tiosulfat de sodiu, apoi se încălzește. Se observă sedimentarea precipitatului roșu.

Reacția este împiedicată și de ionii Cu^{2+} , Hg^{2+} și alții, care ca și Bi^{3+} formează cu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sulfuri greu solubile.

7.4. Analiza amestecului de cationi din grupa V analitică (mersul analizei)

Toți cationii din grupa V analitică pot fi identificați prin metoda fracționată.

a) Identificarea ionului Fe^{2+} . Două-trei picături de soluție de analizat se acidulează cu o picătură soluție de acid clorhidric apoi se adaugă o cantitate echivalentă de hexacianoferrat (III) de potasiu. În prezenta ionului Fe^{2+} se formează un precipitat albastru.

b) Identificarea ionului Fe^{3+} . Două-trei picături soluție de analizat se acidulează și se tratează cu o cantitate echivalentă de hexacianoferrat (II) de potasiu. În prezenta ionului Fe^{3+} se formează un precipitat albastru.

Prezenta în soluție a ionului de Fe^{3+} poate fi confirmată, de asemenea, adăugând la soluția de analizat soluție de tiocianură de amoniu. Rezultă un compus complex solubil de culoare roșie-aprins.

c) Identificarea ionului Mn^{2+} . Într-o eprubetă se iau 3-4 picături de soluție de acid azotic, se introduce cu o baghetă de sticlă puțin bismutat de sodiu apoi o picătură de soluție de analizat. În prezenta ionului Mn^{2+} apare o culoare violetă caracteristică pentru ionul MnO_4^- . Prezenta ionului Mn^{2+} poate fi confirmată și prin reacția cu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ sau PbO_2 .

d) Identificarea ionului Bi^{3+} . La 2-3 picături soluție de SnCl_2 se adaugă exces soluție de NaOH de 20 % până la dizolvarea completă a precipitatului $\text{Sn}(\text{OH})_2$, apoi se introduce o picătură de soluție de analizat. În prezenta ionului de Bi^{3+} se formează precipitatul negru de bismut metalic.

e) Identificarea ionilor de Sb (III) și Sb (V). Se iau într-o eprubetă conică 1-2 picături soluție de analizat, se adaugă 10-12 picături de apă și se încălzește pe baia de apă. Sărurile de Sb (III) și Sb (V) hidrolizează, formând un precipitat alb voluminos. Paralel cu sărurile de Sb (III) și Sb (V) hidrolizează și sărurile de bismut. Precipitatul obținut se centrifughează, se separă și se tratează cu acid tartric diluat. Precipitatul ce conține SbOCl și SbO_2Cl se

dizolvă, iar BiOCl rămâne în precipitat. Filtratul se separă și se adaugă la acid clorhidric și sulfură de sodiu (sau amoniu). În prezența ionilor de Sb (III) și Sb (V) se obține un precipitat portocaliu.

f) Identificarea ionului Mg^{2+} . Într-o eprubetă conică se iau 3-4 picături soluție de analizat, se adaugă o cantitate echivalentă de soluție de bază alcalină și 3-4 picături soluție de H_2O_2 . Precipitatul obținut se încălzește pe baia de apă și se agită bine cu o baghetă de sticlă, apoi se separă prin centrifugare, se spală bine cu apă distilată (de câteva ori) și se tratează la încălzire cu soluție concentrată de clorură de amoniu.

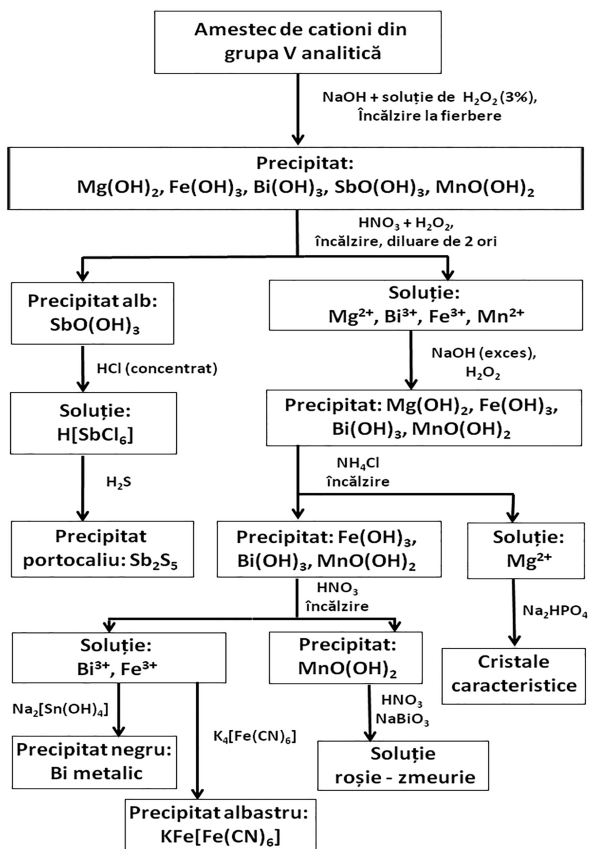


Fig. 13. Schema analizei sistematice a amestecului de cationi din grupa V

Hidroxidul de magneziu se dizolvă în clorură de amoniu și trece în soluție. Filtratul se separă de precipitat și în el se identifică ionul Mg^{2+} pe cale microcristaloscopică cu ajutorul Na_2HPO_4 .

Schema analizei amestecului de cationi din grupa V analitică prin metoda sistematică este arătată în *fig. 13*.

7.5. Lucrare de laborator

1. De efectuat reacțiile comune și selective ale cationilor din grupa V analitică.
2. De efectuat reacțiile de identificare ale cationilor din grupa V analitică.
3. De efectuat analiza unei soluții în care e posibilă prezenta unor cationi din grupa V analitică.

7.6. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții

I. Studiați următoarele subiecte:

1. Caracteristica generală a cationilor din grupa a V analitică.
2. Reacțiile analitice comune ale cationilor din grupa a V analitică.
3. Acțiunea reactivului de grupă asupra cationilor din grupa a V analitică.
4. Utilizarea reacțiilor de oxido-reducere la identificarea cationilor din grupa a V analitică.
5. Hidroliza sărurilor cationilor din grupa a V analitică.
6. Reacțiile analitice individuale ale cationilor de Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} .
7. Reacțiile farmaceutice a cationilor de magneziu, fier (II), bismut (III).
8. Numiți substanțe medicamentoase care conțin cationii grupei V analitice.

II. Exerciții:

1. Scrieți ecuațiile reacțiilor cationilor din grupa a V analitică cu reactivul de grupă. Cum se separă grupa a V analitică de grupa a IV analitică?
2. Cu ce reactivi comuni reacționează cationii din grupa a V analitică? Confirmați răspunsul prin ecuații ale reacțiilor chimice corespunzătoare. Indicați efectele analitice ale reacțiilor.

3. Scrieți ecuațiile reacțiilor de identificare (farmacopeice) a cationilor de fier (II). Indicați efectele analitice corespunzătoare.
4. Scrieți ecuația reacției de identificare a cationilor de fier (III) cu hexacianoferatul (II) de potasiu. Indicați efectul analitic al reacției.
5. Cu ajutorul căror reactivi putem identifica cationii de Fe (II)? Confirmați răspunsul prin ecuații ale reacțiilor chimice corespunzătoare.
6. Indicați condițiile de efectuare a reacției cationilor de magneziu cu hidrogenofosfatul de sodiu.
7. Scrieți ecuațiile reacțiilor de oxido-reducere a ionilor de Mn (II) cu: PbO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaBiO_3 și H_2O_2 . Indicați condițiile de efectuare a reacțiilor și efectul analitic.
8. Care este rolul azotatului de argint în oxidarea cationului de Mn^{2+} cu persulfat de amoniu?
9. Scrieți ecuațiile reacțiilor de identificare a cationilor de Bi (III) cu sărurile de staniu (II), KI, Na_2S (sau H_2S). Indicați condițiile de efectuare a reacțiilor, efectele lor analitice. Cu ajutorul cărei reacții se identifică în practica farmaceutică cationii de bismut (III)?
10. Scrieți ecuația reacției de hidroliză a cationilor de bismut (III).
11. Propuneți mersul analizei amestecului de cationi din grupa a V analitică.
12. Propuneți mersul analizei următoarelor amestecuri de cationi din grupa a V analitică: a) Bi^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} ; b) Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} ; c) Fe^{2+} , Bi^{3+} , Mg^{2+} .
13. Este posibilă identificarea cationului de Mg^{2+} în prezența cationului de Fe^{2+} în soluția de analizat?
14. Prin ce se aseamnă proprietățile $\text{Fe}(\text{OH})_2$ și $\text{Mg}(\text{OH})_2$?
15. Care cationi din grupa V hidrolizează cu formarea unui precipitat alb?
16. Indicați cationul care formează cu KI precipitat solubil în exces de reactiv?
17. Sulfurile acestor metale sunt de culoare portocalie. Despre ce compuși e vorba?
18. Ce reacții pot confirma autenticitatea medicamentelor care conțin fier (II)?
19. Ce reacții pot confirma autenticitatea medicamentelor care conțin magneziu?
20. Ce reacții pot confirma autenticitatea medicamentelor care conțin bismut?

8. ANALIZA CATIONILOR DIN GRUPA VI ANALITICĂ

8.1. Caracteristica grupei VI analitice de cationi

Grupa VI analitică de cationi include cationii Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} și Ni^{2+} . Toți acești cationi au proprietatea de a forma compuși coordinativi cu diferiți reactivi. Hidroxizii lor sunt insolubili în apă, însă se dizolvă în exces de amoniac cu formare de complecși de tipul $[\text{Me}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$, unde $n = 4$ sau 6 . De aceea, soluția amoniacală concentrată servește drept reactiv de grupă pentru cationii din grupa VI analitică. Hidroxidul de mercur (II) se dizolvă în soluție concentrată de amoniac, numai în prezența clorurii de amoniu, la încălzire. Soluțiile sărurilor de cupru, cobalt și nichel sunt colorate (în albastru-deschis, roz și, respectiv, verde-deschis), iar soluțiile sărurilor de cadmiu și mercur (II) sunt incolore.

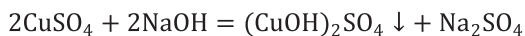
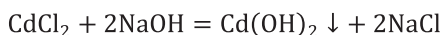
8.2. Reacțiile analitice comune și selective ale cationilor din grupa VI analitică

Cationii grupei VI analitice reacționează cu un șir de reactivi comuni și selectivi: baza alcalină, soluția amoniacală, sulfura de hidrogen, săruri ale acizilor slabi și bazelor tari etc. (tabelul 6).

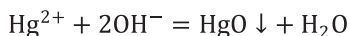
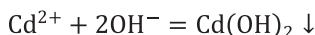
8.2.1. Reacțiile cu bazele alcaline

Bazele alcaline precipită toți cationii din grupa VI analitică, formând hidroxizi, săruri bazice sau oxizi (tabelul 6).

Exemple:



sau în forma ionică



Efectuarea reacțiilor. În 5 eprubete se iau câte 2 - 3 picături soluție de săruri ale cationilor respectivi și se adaugă același volum de soluție de bază alcalină. Se observă formarea precipitatelor de diverse culori.

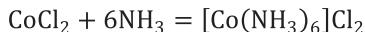
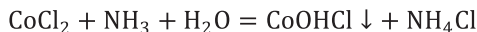
Tabelul 6

Produsele reacțiilor analitice comune și selective ale cationilor din grupa VI analitică

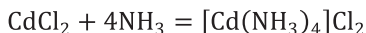
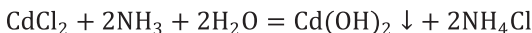
Reactivii	Cu^{2+}	Hg^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cd^{2+}
NaOH	$\text{CuOHCl}\downarrow$, precipitat verde-albastru	$\text{HgO}\downarrow$, precipitat galben	$\text{CoOHCl}\downarrow$, precipitat albastru	$\text{NiOHCl}\downarrow$, precipitat verde	$\text{Cd(OH)}_2\downarrow$, precipitat alb
NH_3 (soluție diluată)	$\text{CuOHCl}\downarrow$, precipitat verde-albastru	$[\text{HgNH}_2]\text{Cl}\downarrow$, precipitat alb	$\text{CoOHCl}\downarrow$, precipitat albastru	$\text{NiOHCl}\downarrow$, precipitat verde	$\text{Cd(OH)}_2\downarrow$, precipitat alb
NH_3 (soluție concentrată)	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, soluție albastră-închis	$[\text{HgNH}_2]\text{Cl}\downarrow$, precipitat alb	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, soluție galbenă-cenușie	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, soluție albastră	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, soluție incoloră
NH_3 (c) + NH_4Cl	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, soluție albastră-închis	$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, soluție incoloră	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, soluție galbenă-cenușie	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, soluție albastră	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, soluție incoloră
H_2S	$\text{CuS}\downarrow$, precipitat negru	$\text{HgS}\downarrow$, precipitat negru	$\text{CoS}\downarrow$, precipitat negru	$\text{NiS}\downarrow$, precipitat negru	$\text{CdS}\downarrow$, precipitat galben
Na_2CO_3	$\text{CuCO}_3\downarrow$, precipitat albastru	$\text{HgCO}_3\downarrow$, precipitat brun	$(\text{CoOH})_2\text{CO}_3\downarrow$, precipitat albastru	$\text{NiCO}_3\downarrow$, precipitat verde	$\text{CdCO}_3\downarrow$, precipitat alb
Na_2HPO_4	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow$, precipitat albastru	$\text{HgHPO}_4\downarrow$, precipitat alb	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow$, precipitat violet	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow$, precipitat verde	$\text{CdHPO}_4\downarrow$, precipitat alb

8.2.2. Reacțiile cu soluție concentrată de amoniac

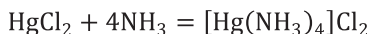
Soluția apoasă de amoniac precipită toți cationii din grupa VI analitică, formând hidroxizi (Cd^{2+}), săruri bazice (Cu^{2+} , Ni^{2+} și Co^{2+}) sau compuși amidici (Hg^{2+}). La acțiunea cu exces de amoniac (soluție concentrată de amoniac) aceste precipitate se dizolvă cu formare de compuși coordinați. Sarea amidică a mercurului se dizolvă în exces de amoniac numai în cazul când se adaugă clorură de amoniu la încălzire (tab. 6):



sau în formă ionică: $\text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3 = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$



sau în formă ionică: $\text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3 = [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

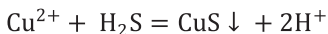
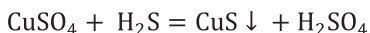


Efectuarea reacțiilor: În 5 eprubete se iau câte 3 picături soluție de săruri ale cationilor respectivi și se adaugă același volum de soluție diluată de amoniac. Se observă formarea precipitatelor de săruri bazice, hidroxizi sau sare amidică (în cazul cationului Hg^{2+}). Se încearcă solubilitatea precipitatelor în soluție concentrată de amoniac.

8.2.3. Reacțiile cu sulfura de hidrogen H_2S (sau sulfura de sodiu Na_2S)

Sulfura de hidrogen (sau sulfura de sodiu în mediu de acid clorhidric) precipită cationii grupei VI analitice în formă de sulfuri de culoare neagră (CdS are culoare galbenă).

Exemplu:



Cationii Ni^{2+} și Co^{2+} se sedimentează cu H_2S în mediu neutru sau slab bazic. Spre deosebire de ei cationii de Cu^{2+} , Hg^{2+} și Cd^{2+} pot fi sedimentați sub formă de sulfuri și în mediu acid ($\text{pH} = 0 - 1$).

Efectuarea reacțiilor. În 5 eprubete se iau câte 2 - 3 picături soluție de săruri ale cationilor respectivi, se adaugă același volum de acid clorhidric diluat și câte o picătură soluție de sulfură de sodiu (în eprubetele ce conțin cationii Ni^{2+} și Co^{2+} se adaugă 2 - 3 picături soluție de Na_2S). Se observă formarea precipitatelor negre sau galbenă. Se încearcă solubilitatea lor în acizi (NiS și CoS se dizolvă mai ușor).

8.2.4. Reacțiile cu sărurile acizilor slabi (Na_2CO_3 , Na_2HPO_4)

Carbonatul de sodiu, hidrogenofosfatul de sodiu și alte săruri ale acizilor slabi și bazelor tari precipită cationii din grupa VI analitică sub formă de săruri neutre, săruri bazice sau săruri acide (*tab. 6*).

8.3. Reacțiile de identificare ale cationilor din grupa VI analitică

8.3.1. Reacțiile de identificare ale cationului de cupru (Cu^{2+})

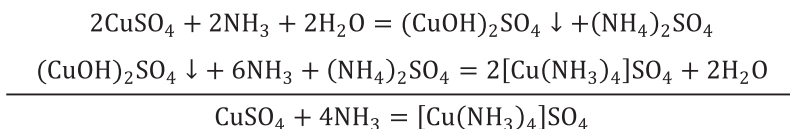
Cuprul este un element necesar organismului pentru ca acesta să poată utiliza fierul, scăzând astfel riscul apariției anemiilor. Cuprul are efecte antioxidante, care combat acțiunea radicalilor liberi în organism, reducând astfel stresul oxidativ. De asemenea, cuprul este cunoscut și pentru efectele sale antiinflamatoare, antimicrobiene și antibacteriene. De aceea, prezența cuprului în organism este extrem de importantă.

Substanțele medicamentoase care conțin ionii de cupru și pot fi analizate calitativ utilizând reacțiile de identificare a cationului de cupru: CuO , gluconatul de cupru și a.

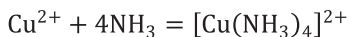
Soluțiile sărurilor de Cu (II) sunt colorate în albastru deschis sau verde.

8.3.1.1. Reacția cu soluția de amoniac (*farmacopeică*)

Soluția de amoniac precipită sărurile de cupru (II) cu formarea unui precipitat verde-albastru ce se dizolvă în exces de reactiv cu formare de ion de tetraaminocuprat(II) - $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ - de culoare albastră-închis.



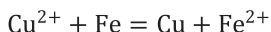
sau în formă ionică:



Reacția este împiedicată de ionul Ni^{2+} , care ne dă aproximativ același efect analitic.

8.3.1.2. Reacția de reducere cu metalele (*farmacopeică*)

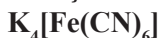
Fe, Zn, Al și alte metale active reduc ionul de Cu^{2+} până la cupru metalic:



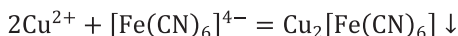
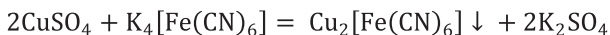
Cuprul metalic se elimină sub formă de masă spongioasă de culoare roșietică. Prin intermediul acestei reacții ionul Cu^{2+} poate fi separat de ionul Cd^{2+} .

Efectuarea reacției. Pe o placă de metal (fier, zinc sau aluminiu) se aplică 2 picături soluție de sulfat de cupru(II) și o picătură de acid sulfuric (sau clorhidric) diluat. Pe placă se formează o pată roșie de cupru metalic (sau în soluția acidulată ce conține ioni de Cu^{2+} se introduce un cui de fier și ca rezultat cuiul de fier se va acoperi cu un strat roșu de cupru metalic).

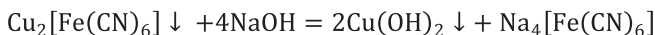
8.3.1.3. Reacția cu hexacianoferatul (II) de potasiu



Hexacianoferatul (II) de potasiu – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – precipită din soluții acide ionul Cu^{2+} , formând precipitat roșu-brun de hexacianoferat (II) de cupru:



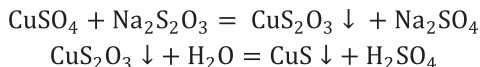
Precipitatul este solubil în soluția de amoniac (formarea compusului complex) și se descompune în mediul alcalin:



Efectuarea reacției. La 2-3 picături de soluție a unei sări de Cu (II) se adaugă același volum de soluție de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Se studiază solubilitatea precipitatului format în acizi, baze și amoniac.

8.3.1.4. Reacția cu tiosulfatul de sodiu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Tiosulfatul de sodiu – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, luat în cantități echivalente, precipită ionul Cu^{2+} sub formă de precipitat negru (CuS):



În exces de reactiv, la încălzire, în mediu acid, sedimentează precipitatul Cu_2S de culoare brună-închis și sulf liber:



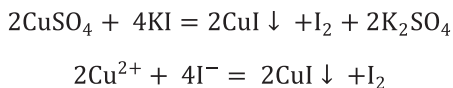
Efectuarea reacției. Într-o eprubetă să iau 2-3 picături soluție de sulfat de cupru(II), se adaugă 4-5 picături de apă, 2-3 picături de acid sulfuric și 2-3 cristale de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Amestecul obținut se agită bine cu o baghetă de sticlă și se încălzește. Se observă formarea precipitatului negru-brun Cu_2S și a sulfului liber.

Această reacție poate fi utilizată pentru separarea cationului Cu^{2+} de cationii Cd^{2+} , Co^{2+} și Ni^{2+} (acești cationi nu sunt precipitați de tiosulfatul de sodiu).

Un efect analog are cu acest reactiv și cationul Hg^{2+} , însă produsul reacției HgS – e insolubil în acid azotic diluat, pe când CuS și Cu_2S se dizolvă în soluție diluată de acid azotic.

8.3.1.5. Reacția cu iodura de potasiu KI

Iodura de potasiu este oxidată de sărurile de cupru (II) cu eliminare de iod liber și formare de precipitat alb – CuI :



Efectuarea reacției. La 1-2 picături de soluție de sare de cupru (II) se adaugă 3-4 picături soluție de iodură de potasiu. Se observă formarea unui precipitat de culoare aproape brună datorită absorbției iodului liber, ce se elimină, de către precipitatul alb CuI .

8.3.2. Reacțiile de identificare ale cationului de mercur (II) (Hg²⁺)

Toxicitatea compușilor cu mercur limitează utilizarea acestora, dar uneori această proprietate poate fi utilă. Sublimatul HgCl₂ este o otrăvă, dar și unul dintre primii agenți antiseptici. Medicina folosește săruri de fosfat de mercur, sulfat, iodură și altele. Oxidul HgO se folosește ca unguent în concentrație de 1-2 %, în oftalmologie, dermatologie. Derivații organo-mercurici au o toxicitate mai redusă și o activitate mai intensă, de exemplu fenilmercuriboratul care are efect bacteriostatic și antifungic. În soluție apoasă are efect antiseptic și dezinfectant. Se aplică și pe mucoase (se indică în gingivite, stomatite, faringite).

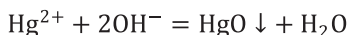
Sărurile de mercur (II) sunt toxice!

8.3.2.1. Reacția cu bazele alcaline (*farmacopeică*)

Bazele alcaline precipită din soluțiile apoase ale sărurilor de mercur (II) precipitatul galben HgO (hidroxidul de mercur (II) – Hg(OH)₂ – este instabil)



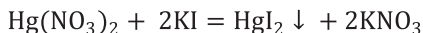
sau în formă ionică:



Efectuarea reacției. La 1-2 picături soluție de Hg(NO₃)₂ se adaugă același volum de bază alcalină. Se observă sedimentarea oxidului de mercur (II) de culoare galbenă.

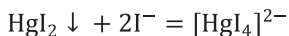
8.3.2.2. Reacția cu iodura de potasiu KI (*farmacopeică*)

Iodura de potasiu precipită ionul Hg²⁺ sub formă de HgI₂ - precipitat de culoare roșie:



Ionii Cu²⁺, Bi³⁺, Pb²⁺, Ag⁺ ș. a. împiedică reacția.

Precipitatul HgI₂ este solubil în exces de reactiv. La dizolvare se formează un compus complex incolor:



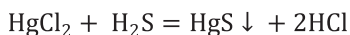
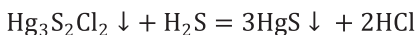
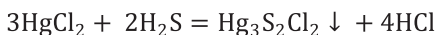
Dacă la soluția obținută în mediu alcalin se adaugă o picătură de soluție a unei sări de amoniu, atunci se va forma un precipitat roșu-brun de iodură de oximercuramoniu (reacția Nessler):



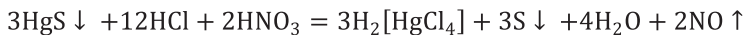
Efectuarea reacției. La 1-2 picături soluție de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ se adaugă același volum de reactiv. Se observă formarea unui precipitat roșu – HgI_2 . Se încearcă solubilitatea lui în exces de reactiv. Cu o picătură de soluție a unei sări de amoniu se confirmă obținerea în exces de KI a reactivului Nessler.

8.3.2.3. Reacția cu sulfura de hidrogen H_2S sau Na_2S (farmacopeică)

Sulfura de hidrogen (sau sulfura de sodiu) în mediu acid precipită sărurile de mercur (II) sub formă de HgS de culoare neagră. Culoarea precipitatului obținut depinde de cantitatea de reactiv folosită. Inițial se formează precipitatul alb $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, care apoi treptat trece în negru - HgS :



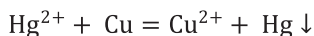
Precipitatul HgS este insolubil în acizi minerali, însă e solubil în apă regală:



Efectuarea reacției. La 2-3 picături soluție de HgCl_2 se adaugă 5-6 picături de soluție diluată de acid clorhidric. Prin soluție se barbotează H_2S (în nișă!). Se observă apariția treptată a precipitatului de culoare neagră.

8.3.2.4. Reacția de reducere cu Cu metalic

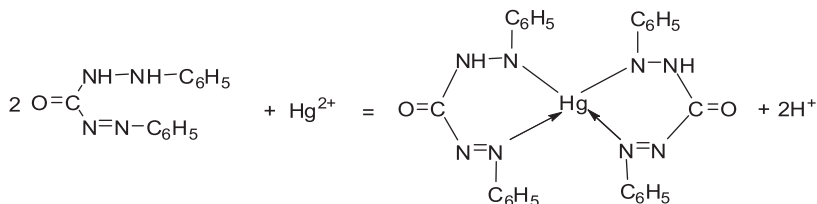
O placă de cupru (sau o monedă) introdusă într-o soluție acidulată de sare de mercur (II) se acoperă cu un reziduu argintiu de mercur (se vede clar prin frecarea plăcii la luciu):



Ionul de mercur (II) poate fi redus până la Hg liber și de sărurile de staniu (II).

8.3.2.5. Reacția cu difenilcarbazona

Difenilcarbazona formează cu ionul Hg^{2+} în mediu de HNO_3 un precipitat violet sau albastru:



În mediu neutru și de acid acetic un efect analogic ne dau și alți cationi (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} ș. a.), însă în mediu de HNO_3 ($c(\text{HNO}_3) = 0,2 \text{ mol/l}$) această reacție este specifică pentru ionul Hg^{2+} . Reacția este împiedicată de cromati și molibdați. Prezenta unei cantități considerabile de cloruri diminuează sensibilitatea reacției, deoarece ionul Hg^{2+} formează sarea HgCl_2 , care este un electrolit slab.

Ionul Hg^{2+} în același mod reacționează și cu difenilcarbazona.

Efectuarea reacției. La o picătură soluție de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ se adaugă câteva picături de acid azotic diluat (până când pH-ul soluției va fi aproximativ egal cu 1), după care soluția obținută se tratează cu 1-2 picături soluție de difenilcarbazonă. Se observă formarea precipitatului violet sau albastru.

8.3.3. Reacțiile de identificare ale cationului de nichel (Ni^{2+})

Nichelul este unul dintre acele elemente care intră în componența organismului nostru în cantități atât de mici, încât s-ar putea crede că nici nu contează. Deși prezent în cantități infime în organismul uman, nichelul joacă multiple roluri-cheie. Carența sa duce la anemie, iar dacă se găsește în exces, poate genera chiar și infarct. Nichelul intervine în procesul de reglare a glicemiei prin stimularea funcțiilor ficatului și pancreasului și prin stimularea absorbției de glucoză la nivel celular. De aceea, împreună cu alte elemente (zinc, cobalt), este prescris pentru a stabiliza glicemia în stadiile prediabetice. S-a dovedit că, compușii nichelului reduc tensiunea arterială

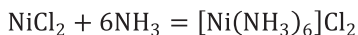
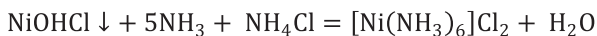
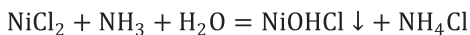
și combat stările de nervozitate. Facilitează absorbția fierului. Carența de nichel este asociată cu carența de fier și, implicit, cu anemia. Stabilizează structura lanțului ADN și ajută la menținerea structurii țesuturilor intactă.

Substanțele medicamentoase care conțin ionii de nichel și pot fi analizate calitativ utilizând reacțiile de identificare a cationului de nichel: NiSO_4 și a.

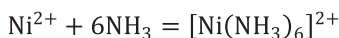
Soluțiile apoase ce conțin ionul de nichel(II) sunt colorate în verde datorită formării ionului complex $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

8.3.3.1. Reacția cu soluția amoniacală NH_3

Amoniacul formează cu ionul Ni^{2+} precipitatul verde al sării bazice respective, care se dizolvă în exces de amoniac cu formare de sare complexă de culoare albastră:



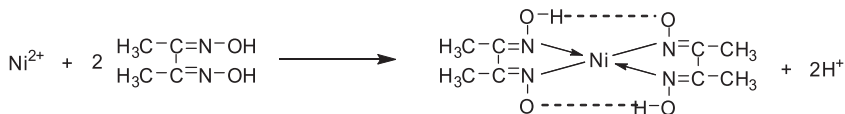
sau în formă ionică:



Efectuarea reacției. La 1-2 picături de soluție a unei sări de Ni (II) se adaugă cu picătura soluție de amoniac până la obținerea soluției albastre.

8.3.3.2. Reacția cu dimetilgloxima (reactivul Ciugaev)

Dimetilgloxima (reactivul Ciugaev) formează cu sărurile de Ni (II), în mediu amoniacal, un precipitat roșu, mățos, care este o combinație complexă internă:



Reacția este împiedicată de prezența ionului Fe^{2+} , care, de asemenea, formează un complex intern, însă solubil, de culoare roșie.

Reacția este împiedicată și de prezența unor cationi care formează la acțiunea cu NH_3 precipitate colorate (de exemplu Fe^{3+}).

Cationul Fe^{2+} poate fi înlăturat ușor, oxidându-l în Fe^{3+} cu H_2O_2 sau HNO_3 , iar ionul Fe^{3+} se fixează cu NaF sub formă de complex solubil incolor - $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

Efectuarea reacției. La 1-2 picături de soluție a unei sări de nichel (II) se adaugă același volum de soluție de dimetilglioximă și o picătură de soluție diluată de amoniac. Se observă formarea precipitatului roșu.

Reacția poate fi specifică pentru Ni^{2+} , dacă se efectuează prin metoda de picurare pe hârtie de filtru în prezența hidrogenofosfatului de sodiu.

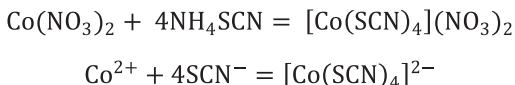
8.3.4. Reacțiile de identificare ale cationului de cobalt (Co^{2+})

Cobaltul, foarte puțin reprezentat în organism, are o importanță deosebită în metabolismul acestuia. Acest microelement face parte din compoziția vitaminei B12, care, împreună cu fierul, constituie un eficient factor antianemic. De asemenea, cobaltul dispune și de proprietăți vasodilatatoare. În doze reduse, împreună cu fierul și cuprul, el ia parte la formarea hematiilor. Acest element activează și unele enzime, contribuie la autoapărarea organismului, la menținerea integrității sistemului nervos, precum și la procesele de creștere. Soluțiile diluate ale sărurilor de cobalt (II) sunt de culoare roz, care aparține ionului complex $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Substanțele medicamentoase care conțin ioni de cobalt și pot fi analizate calitativ utilizând reacțiile de identificare a cationului de cobalt: CoSO_4 , gluconat de cobalt, CoCl_2 și a.

8.3.4.1. Reacția cu tiocianatul de amoniu NH_4SCN

Tiocianatul de amoniu - NH_4SCN - produce o colorație albastră datorită formării complexului $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$:



Complexul este mai stabil în solvenți organici.

Efectuarea reacției. Într-o eprubetă se iau 2-3 picături de soluție a unei sări de cobalt (II), se adaugă puțin NH_4SCN cristalin sau câteva picături de soluție saturată de NH_4SCN și conținutul eprubetei se agită bine (până când se dizolvă toată sarea). Se observă apariția colorației albastre.

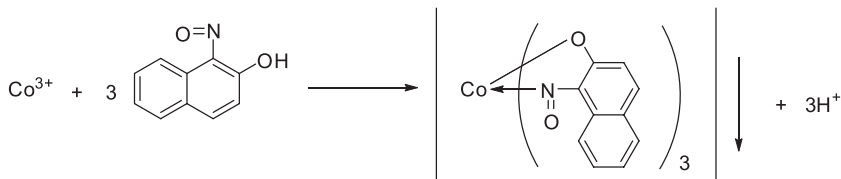
Sensibilitatea reacției crește dacă la soluția obținută se adaugă amestec de eter dietilic cu alcool amilic. Complexul $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ prin agitare cu solvenți organici se dizolvă și se ridică la suprafață, colorând stratul superior al solvenților organici în albastru-închis.

Prezența ionului Fe^{3+} duce la formarea complexelor $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$, colorați în roșu-aprins, care maschează culoarea albastră a ionului $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$. De aceea, în prezența Fe^{3+} reacția se execută adăugând în prealabil acid tartric sau oxalic, fluorură de sodiu sau acid fosforic, care cu Fe^{3+} dau compuși coordinativi stabili incolori.

Reacția poate fi efectuată prin metoda de picurare: o fâșie de hârtie de ziar se înmoaie în soluție saturată de tiocianură de amoniu (sau potasiu) și se usucă (în cazul când în soluția de analizat este prezent și ionul de fier, hârtia se îmbibă atât cu NH_4SCN , cât și cu NaF). Apoi pe hârtie se aplică o picătură de soluție diluată de sare de cobalt (II) sau de soluție de analizat în care se identifică ionul de Co^{2+} . Pe hârtie se formează un inel de culoare albastră-verzuie.

8.3.4.2. Reacția cu α -nitrozo- β -naftol (reactivul Iliinski)

α -nitrozo- β -naftol, în mediu neutru sau slab acid, oxidează mai întâi Co^{2+} la Co^{3+} și apoi formează cu acesta un precipitat de culoare roșie-purpurie, solubil în alcool, cloroform și alți solvenți organici:



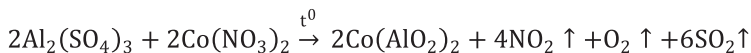
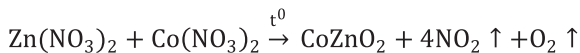
Efectuarea reacției. La 2 - 3 picături de soluție neutră sau slab acidă de sare de cobalt (II) (soluțiile puternic acide se neutralizează cu CH_3COONa) se adaugă câteva picături de reactiv, apoi se încălzește. Apare precipitatul roșu-purpuriu.

Reacția este împiedicată de ionul Fe^{3+} , care formează cu acest reactiv un precipitat negru-brun.

În practica farmaceutică în loc de α -nitrozo- β -naftol se utilizează derivatul lui (nitrozo-R-sarea), care dă aproximativ același efect.

8.3.4.3. Reacția pe cale uscată cu azotatul de zinc $Zn(NO_3)_2$ (sau azotatul de aluminiu $Al(NO_3)_3$)

O fâșie de hârtie de filtru se umezește cu o soluție de sare de zinc (sau aluminiu), se usucă puțin, apoi se tratează cu o soluție de sare de cobalt (II), iarăși se usucă și se arde. Cenușa are o culoare verde (sau albastră).

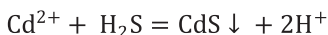
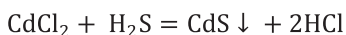


8.3.5. Reacțiile de identificare ale cationului de cadmiu (Cd^{2+})

Cadmiul este un ultramicroelement toxic care afectează multe sisteme ale corpului. Este considerat unul dintre cei mai periculoși poluanți de mediu. În ciuda acestui fapt, corpul uman are nevoie de el și joacă un rol important în el, care nu a fost încă pe deplin studiat. Se presupune că cadmiul are un efect semnificativ asupra metabolismului glucidic, este necesar ca organismul să sintetizeze acidul hipuric în ficat, activează unele enzime și participă la schimbul altor elemente minerale - calciu, fier, zinc și cupru. Cu toate acestea, enzimele care pot fi activate exclusiv de cadmiu nu au fost încă găsite în corpul uman.

8.3.5.1. Reacția cu sulfura de hidrogen H_2S

Sulfura de hidrogen (sau sulfura de sodiu în mediu acid) formează cu ionul Cd^{2+} un precipitat galben sau portocaliu, insolubil în sulfura de sodiu (spre deosebire de SnS_2 și As_2S_3):



Reacția este împiedicată de ionii Cu^{2+} și Hg^{2+} , care duc la formarea, cu reactivul dat, a precipitatelor negre CuS și HgS .

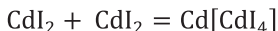
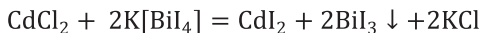
Aceasta este cea mai importantă reacție a ionului Cd^{2+} . Ea poate fi utilizată și pentru identificarea lui în prezența cationilor Co^{2+} și Ni^{2+} . Pentru aceasta trebuie efectuată precipitarea în mediu acid ($pH = 0,5-1,0$). În asemenea condiții ionii Co^{2+} și Ni^{2+} nu se precipită (ei sunt precipitați de H_2S în mediul cu $pH > 4-5$).

Efectuarea reacției. Se iau 2-3 picături de soluție a unei sări de cadmiu și se barbotează cu H_2S (sau se adaugă 2 picături de acid clorhidric

diluat și același volum de soluție de Na_2S). Se observă formarea precipitatului galben.

8.3.5.2. Reacția cu tetraiodbismutatul de potasiu $\text{K}[\text{BiI}_4]$

Tetraiodbismutatul de potasiu $\text{K}[\text{BiI}_4]$ este descompus sub acțiunea ionilor Cd^{2+} cu formare de precipitat negru - BiI_3 :



Efectuarea reacției. Pe o hârtie de filtru se aplică o picătură soluție de $\text{K}[\text{BiI}_4]$ și apoi o picătură soluție a unei sări de cadmiu. Apare o pată neagră de BiI_3 , care dispare la adăugarea KI și $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

8.4. Analiza amestecului de cationi din grupa VI analitică (mersul analizei)

Practic, toți cationii din grupa VI analitică pot fi identificați prin metoda fracționată.

Inițial se examinează exteriorul soluției de analizat.

Soluția incoloră indică lipsa cationilor Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} . Culoarea albastră-deschis, verde-deschis și roz atestă prezența Cu^{2+} , Ni^{2+} și respectiv Co^{2+} .

a) Identificarea cationului Hg^{2+} . O placă de cupru (sau o monedă de cupru) se curăță cu hârtie de șmirghel, pe ea se aplică 1-3 picături soluție de analizat și se lasă să stea câțva timp. În prezența ionului Hg^{2+} apare o pată cenușie de mercur metalic, care, fiind frecată cu o hârtie de filtru, devine strălucitoare. Pentru identificarea ionului Hg^{2+} poate fi utilizată și reacția cu KI .

b) Identificarea cationului Cu^{2+} . Pe o fâșie de hârtie de filtru se aplică o picătură soluție concentrată de amoniac. În centrul petei se aplică o picătură soluție de analizat, apoi din nou o picătură soluție de amoniac. În prezența ionului Cu^{2+} apare o pată de culoare albastră-intens a compusului complex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. Pata se usucă (pentru descompunerea complexului și înlăturarea lui NH_3), apoi se tratează cu soluție de hexacianoferrat (II) de potasiu. Apariția unui inel de culoare cafenie (formarea precipitatului $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) denotă prezența ionului Cu^{2+} .

c) Identificarea cationului Ni^{2+} . La 1-2 picături soluție de analizat se adaugă $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (pentru fixarea ionului Cu^{2+}), soluție apoasă de amoniac până când se va simți miros de amoniac și 1-2 picături de soluție a reactivului Ciugaev. În prezența ionului Ni^{2+} se formează un precipitat roșu. Reacția poate fi efectuată și prin metoda de picurare. În acest caz, o fâșie de hârtie de filtru se tratează cu soluție de hidrogenofosfat de sodiu, apoi se adaugă 1-2 picături soluție de dimetilgloximă și se ține deasupra unui balon cu soluție concentrată de amoniac. În prezența ionului Ni^{2+} pe hârtie se obține un inel roșu-roz.

d) Identificarea ionului Co^{2+} . La 2-3 picături soluție de analizat se adaugă soluție de CH_3COONa (până când pH-ul soluției va atinge valorile 4-5), NH_4SCN cristalin și alcool izoamilic. Amestecul se agită. În prezența ionului Co^{2+} stratul de alcool izoamilic se colorează în albastru. Reacția se efectuează și prin metoda de picurare.

e) Identificarea cationului Cd^{2+} . Într-o eprubetă se iau 3-4 picături soluție de analizat, se adaugă 6 picături soluție de acid sulfuric diluat și 2-3 cristale de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Amestecul se încălzește pe baia de apă 3-5 min. Precipitatul ce conține sulfuri de mercur și cupru se centrifughează și se aruncă. În centrifugat rămân cationii Cd^{2+} , Co^{2+} și Ni^{2+} . Pe o fâșie de hârtie se aplică o picătură de centrifugat obținut după separarea sulfurilor de mercur și cupru apoi se tratează cu soluție de H_2S . În prezența ionului Cd^{2+} pe hârtie apare un inel galben-pal de CdS .

Schema analizei amestecului de cationi din grupa VI analitică prin metoda sistematică este prezentată în *fig. 14*.

8.5. Lucrare de laborator

1. De efectuat reacțiile comune și selective ale cationilor din grupa VI analitică.
2. De efectuat reacțiile de identificare ale cationilor din grupa VI analitică.
3. De efectuat analiza unei soluții în care e posibilă prezența unor cationi din grupa VI analitică.

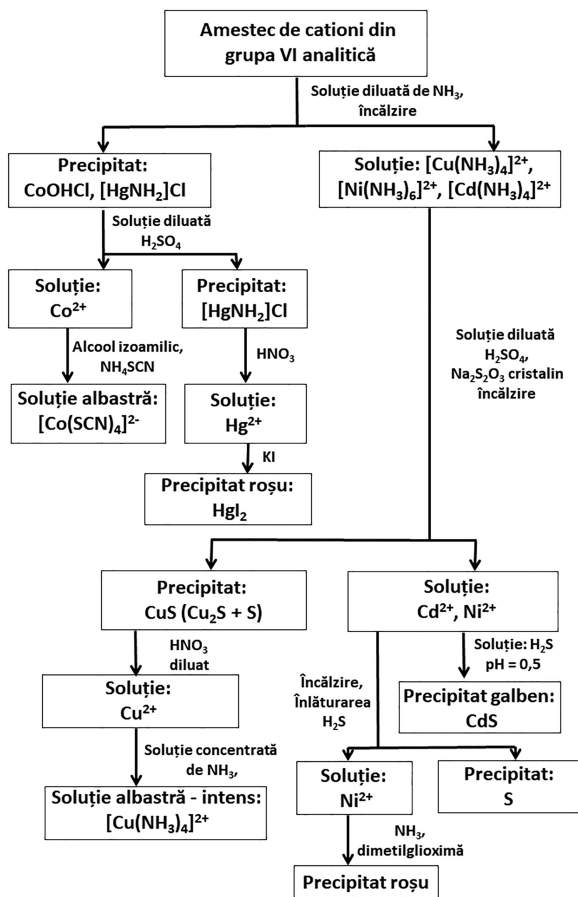


Fig. 14. Schema analizei amestecului de cationi din grupa VI analitică prin metoda sistematică

8.6. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții

I. Studiați următoarele subiecte:

1. Caracteristica generală a cationilor din grupa a VI analitică.
2. Reacțiile analitice comune ale cationilor din grupa a VI analitică.
3. Acțiunea reactivului de grupă cu cationi din grupa a VI analitică.
4. Reacțiile analitice individuale ale cationilor din grupa a VI analitică.
5. Reacțiile farmacopeice ale cationilor de cupru (II) și mercur (II).

6. Analiza amestecului de cationi din grupa a VI analitică.
7. Numiți substanțe medicamentoase care conțin cationii grupei VI analitice.

II. Exerciții:

1. Ce reactiv comun al cationilor din grupa a VI analitică se consideră reactiv de grupă?
2. Soluțiile căror cationi din grupa a VI analitică sunt colorate?
3. Scrieți ecuațiile reacțiilor comune ale cationilor din grupa a VI analitică cu bazele alcaline, cu soluție de amoniac, cu H_2S (sau Na_2S), cu hidrogenofosfatul de sodiu. Indicați efectele analitice ale reacțiilor. Care din reacțiile indicate se utilizează în practica farmaceutică?
4. Ce proprietăți chimice au hidroxizii cationilor din grupa a VI analitică?
5. Ce culoare posedă soluțiile apoase a sărurilor cationilor din grupa a VI analitică?
6. În ce condiții se pot sedimenta cationii din grupa a VI analitică cu sulfura de hidrogen? Cum se pot separa cationii de nichel și cobalt de cationii de cupru?
7. Scrieți ecuațiile reacțiilor de identificare a cationilor de $Cu(II)$ cu KI , metale, soluție concentrată de NH_3 , $Na_2S_2O_3$. Indicați condițiile de efectuare a reacțiilor și efectele lor analitice. Care din reacțiile indicate se utilizează în practica farmaceutică?
8. Scrieți ecuațiile reacțiilor de identificare a cationilor de $Co(II)$ cu $KSCN$, sărurile de zinc. Indicați condițiile de efectuare a reacțiilor și efectele lor analitice. Care din reacțiile indicate se utilizează în practica farmaceutică?
9. Ce ioni împiedică identificarea ionului de cobalt cu tiocianura de amoniu și a ionului de nichel cu reactivul Chugaev? Cum putem elimina efectul lor?
10. Scrieți ecuația reacției de identificare a cationilor de $Ni(II)$ cu reactivul Ciugaev. Indicați condițiile de efectuare a reacției și efectul ei analitic.
11. Propuneți mersul analizei amestecului de cationi din grupa a VI analitică.
12. Ce cation este prezent în soluție dacă, atunci când se adaugă tiocianatul de amoniu cu alcool izoamilic la amestecul de reacție, se formează un inel albastru?
13. Ce reacții pot confirma autenticitatea medicamentelor care conțin ionii de cupru?

9. ANALIZA AMESTECULUI DE CATIONI DIN GRUPELE IV-VI ANALITICE

9.1. Observații preliminare

Soluția de analizat poate fi cu precipitat și fără precipitat, încoloră și colorată. Dacă soluția de analizat e încoloră, atunci se conchide că în soluție lipsesc cationii de Cr, Fe(III), Cu, Co și Ni. Soluția de analizat colorată indică prezenta cationilor Fe^{3+} (culoare galbenă), Fe^{3+} și Co^{2+} (culoare oranj), Ni^{2+} sau amestec de Fe^{3+} și Cu^{2+} (culoare verde), Fe^{2+} (verde-pal), Cr^{3+} (verde-închis) și a amestecurilor de Cu^{2+} și Ni^{2+} sau Fe^{3+} și Cu^{2+} (culoare albastră-verde).

Precipitatul din soluția de analizat poate să conțină produse de hidroliză a sărurilor de Sn, Sb, Bi.

9.2. Cercetări preliminare

Prin cercetări preliminare se identifică o mare parte din cationii grupelor IV-VI analitice pentru care există reacții specifice sau pentru care unele reacții selective pot fi efectuate astfel încât ele devin specifice.

a) Identificarea cationilor Fe^{2+} și Fe^{3+}

Sunt utilizate reacțiile cu $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (pentru identificarea Fe^{2+}) și cu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (pentru Fe^{3+}).

b) Identificarea cationului Cr^{3+}

Este utilizată reacția de oxidare până la H_2CrO_6 .

c) Identificarea cationului Al^{3+}

Poate fi utilizată reacția cu alizarină pe hârtie de filtru.

d) Identificarea ionilor As (III) și As (V)

Intr-o porțiune de soluție de analizat se identifică ionii de arsen(III) și arsen(V) prin reacția de reducere cu Zn metalic.

e) Identificarea ionilor Sb (III) și Sb (V)

La 2-3 picături soluție de analizat se adaugă 7-8 picături de apă. Formarea unui precipitat alb poate fi cauzată de prezența ionilor de Sn (II), Sn (IV), Bi (III), Sb (III) și Sb (V). La suspensia obținută (în cazul când soluția de analizat conține precipitat și mediul e puternic acid, se iau 7-8 picături de suspensie din soluția de analizat inițială) se adaugă 4-5 picături de acid azotic diluat, se încălzește până la fierbere și se fierbe 2-3 min. Majoritatea sărurilor bazice sau a hidroxizilor cationilor din precipitat se

dizolvă. Excepție face compusul Sb (V), care rămâne în precipitat sub formă de acid metaantimonic – HSbO_3 . Precipitatul rămas (HSbO_3) se centrifughează, se spală și se dizolvă în acid clorhidric concentrat. Ionul Sb (V) se identifică prin reacția cu sulfura de hidrogen.

f) Identificarea cationului Mn^{2+}

Se utilizează o reacție de oxidare până la MnO_4^- .

g) Identificarea cationului Hg^{2+}

Se utilizează reacția de reducere cu Cu metalic.

h) Identificarea cationului Ni^{2+}

La 1-2 picături soluție de analizat se adaugă $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (pentru mascarea ionilor de Fe^{3+} și Cu^{2+}), soluție apoasă de amoniac (până ce se va simți miros de amoniac) și 1-2 picături de dimetilgloximă. În prezența ionului Ni^{2+} se formează un precipitat roșu-roz caracteristic.

i) Identificarea cationului Co^{2+}

La 2-3 picături soluție de analizat acidulată se adaugă soluție de CH_3COONa până când pH-ul soluției va atinge valoarea 4-5, puțin NH_4F pentru fixarea ionului Fe^{3+} într-un ion complex stabil incolor, NH_4SCN cristalin și alcool izoamilic. Soluția obținută se agită puternic. În prezența ionului Co^{2+} stratul de solvent organic se colorează în albastru.

j) Identificarea cationului Bi^{3+}

În lipsa cationilor Hg^{2+} , Cu^{2+} , Sb (III), Sb (V), As (III) și As (V) cationul Bi^{3+} poate fi identificat prin reacția cu $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$.

9.3. Mersul analizei sistematice a amestecului de cationi din grupele IV-VI analitice

1. Înlăturarea ionilor Sb (III) și Sb (V)

La 6-8 picături de soluție de analizat se adaugă 18-20 picături de apă distilată. Formarea precipitatului alb indică prezența ionilor Sn (II), Sn (IV), Bi (III) sau Sb (III) și Sb (V). La suspensia obținută (dacă soluția de analizat conține precipitat, atunci se iau 8-10 picături din această suspensie) se adaugă 6-8 picături de acid azotic diluat, se încălzește până la fierbere și se fierbe 2-3 min. O parte de precipitat care nu s-a dizolvat reprezintă acidul metaantimonic HSbO_3 . El se separă prin centrifugare și se analizează aparte sau se aruncă. În centrifugat rămân ceilalți cationi din grupele IV, V și VI.

2. Separarea grupei IV analitice de cationi

La 15-20 de picături din centrifugatul obținut după separarea ionilor de Sb, se adaugă cu picătura soluție de bază alcalină concentrată ($\omega(\text{NaOH}) = 20\%$) până la un mediu alcalin puternic ($\text{pH} = 10-12$), 5-7 picături soluție de peroxid de hidrogen ($\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 3\%$), se agită puternic, apoi se încălzește pe baia de apă 2 - 4 min și se centrifughează. În precipitat se găsesc hidroxizii cationilor din grupele V și VI, iar în centrifugat rămân cationii grupei IV în formă de hidroxocomplecși ($\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, Na_2CrO_4 și Na_3AsO_4).

Precipitatul se separă de centrifugat se analizează aparte, iar centrifugatul se tratează cu acid clorhidric pentru a transforma hidroxocomplecșii în cationi de Al^{3+} , $\text{Sn}(\text{IV})$ și, respectiv, Zn^{2+} . Compușii cromului și arsenului rămân în soluție în formă de anioni $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ și HAsO_4^{2-} . Analiza centrifugatului în care pot fi prezenți ionii Al^{3+} , Zn^{2+} , $\text{Sn}(\text{IV})$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ și HAsO_4^{2-} se efectuează conform analizei sistematice a amestecului de cationi din grupa IV analitică.

3. Separarea grupelor V și VI analitice de cationi

Precipitatul ce conține hidroxizi ai cationilor din grupele V și VI analitice (după separare de centrifugatul care include hidroxocomplecși ai cationilor din grupa IV analitică) se tratează cu acid azotic diluat la încălzire. Acea parte mică a precipitatului care nu s-a dizolvat în acid azotic se separă prin centrifugare și se aruncă.

La centrifugare se adaugă un volum triplu de soluție concentrată de amoniac, soluție concentrată de NH_4Cl , se încălzește pe baia de apă 5-7 min și precipitatul se separă prin centrifugare. Precipitatul care conține hidroxizi ai cationilor din grupa V analitică se dizolvă în acid clorhidric și se analizează în conformitate cu mersul analizei sistematice a amestecului de cationi din grupa V analitică.

Centrifugatul obținut după separarea grupei V de cationi include cationul Mg^{2+} și cationii grupei VI sub formă de amoniacați: ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$).

Într-o porțiune aparte din acest centrifugat se identifică ionul de Mg^{2+} prin reacția microcristaloscopică cu Na_2HPO_4 . Cealaltă parte a centrifugatului se acidulează cu acid clorhidric (are loc transformarea cationilor $[\text{Me}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ în Me^{2+} și se analizează în conformitate cu mersul analizei sistematice a amestecului de cationi din grupa VI analitică.

Schema analizei sistematice a amestecului de cationi din grupele IV-VI analitice este prezentată în *fig. 15*.

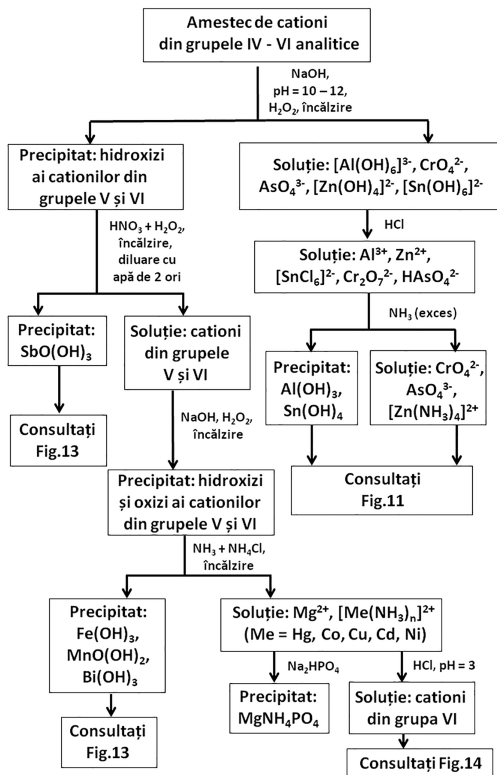


Fig. 15. Schema analizei sistematice a amestecului de cationi din grupele IV-VI analitice

9.4. Lucrare de laborator

De efectuat analiza unei soluții în care e posibilă prezența unor cationi din grupele IV-VI analitice.

9.5. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții

I. Studiați și recapitulați următoarele subiecte:

1. Analiza amestecului de cationi din grupa IV analitică.
2. Analiza amestecului de cationi din grupa V analitică.

3. Analiza amestecului de cationi din grupa VI analitică.
4. Analiza amestecului de cationi din grupele IV-VI analitice.
5. Elaborarea mersului analizei diferitor amestecuri de cationi din grupele IV-VI analitice.

II. Exerciții pentru autocontrolul însușirii temei.

1. Propuneți mersul analizei amestecurilor de cationi:
 - a) Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+}
 - b) Cr^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+}
 - c) Bi^{3+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+}
 - d) Mg^{2+} , As(III) , Co^{2+} , Fe^{2+}
 - e) Fe^{2+} , As(V) , Zn^{2+} , Ni^{2+}
 - f) Bi^{3+} , Cu^{2+} , As(III) , Co^{2+}
2. În soluția de analizat se conțin ionii: Al^{3+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} și Zn^{2+} . Care cationi se sedimentează la tratarea acestei soluții cu exces de NH_3 ?
3. Indicați cationii care se sedimentează la tratarea soluției, în care se conține ionii de Cr^{3+} , Ni^{2+} și As^{V} , cu exces de amoniac?
4. Care cationi se sedimentează la trecerea unui flux de H_2S prin soluția ce conține cationii: Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} și Cu^{2+} ?
5. În soluția de analizat se conțin ionii: Fe^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} și Mg^{2+} . Indicați ionii care se vor sedimenta la adăugarea excesului de bază alcalină?
6. Soluția care conține amestec de cationi Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} și Mg^{2+} se tratează cu NH_3 (exces) și H_2O_2 . Care cationi se vor precipita?
7. Arătați ionii care se precipită, dacă soluția care conține amestec de cationi As(V) , Zn^{2+} , Co^{2+} , Bi^{3+} și Mg^{2+} se tratează cu o cantitate echivalentă de NaOH ?
8. Soluția de analizat conține amestec de cationi Zn^{2+} , As(III) , Al^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} . Care ioni se vor precipita la tratarea ei cu o cantitate echivalentă de NaOH ?
9. Soluția care conține amestec de cationi Zn^{2+} , As(III) , Al^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} se tratează cu cantitate echivalentă de NH_3 . Care cationi formează precipitat?

ANALIZA ANIONILOR

10. CLASIFICAREA ANIONILOR. REACTIVI DE GRUPĂ

În funcție de comportare față de reactivii AgNO_3 și BaCl_2 toți anionii se împart în trei grupe analitice.

Grupa I de anioni: SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (BO_2^-), BrO_3^- , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , CrO_4^{2-} ș. a. Reactivul de grupă este soluția diluată de BaCl_2 în mediu neutru sau slab bazic. În aceste condiții reactivul de grupă precipită toți anionii enumerați (anionul SO_4^{2-} este precipitat de sărurile de bariu și în mediu acid, iar $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, BrO_3^- și AsO_4^{3-} se precipită numai din soluții concentrate).

Grupa II de anioni: Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} , IO_3^- ș. a. Reactivul de grupă este soluția diluată de AgNO_3 în prezența acidului azotic. Toți anionii enumerați formează cu AgNO_3 săruri insolubile în acid azotic diluat (Ag_2S este solubil la încălzire). Azotatul de argint formează săruri insolubile în apă și cu anionii grupei I analitice și NO_2^- din grupa a III, însă în prezența acidului azotic el precipită numai anionii grupei II.

Grupa III de anioni: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- ș. a. Acești anioni nu sunt precipitați nici de BaCl_2 și nici de AgNO_3 în condițiile menționate. Deci, ei nu au reactiv de grupă.

La analiza amestecului de anioni deseori sunt folosiți și alți reactivi comuni (de grupă) care ne permit să relevăm prezența sau lipsa anumitor grupe de anioni în sistemul de analizat. De exemplu:

- Soluția diluată de KMnO_4 în prezența acidului sulfuric** se decolorează la acțiunea anionilor-reducători Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} , AsO_3^{3-} , NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} ș. a. Anionul $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ decolorează soluția KMnO_4 la încălzire, iar I^- schimbă culoarea zmeurie a soluției KMnO_4 în galben datorită formării iodului liber.
- Soluția de iod în KI** e decolorată de următorii anioni-reducători (reducători puternici): S^{2-} , AsO_3^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} ș. a.
- Soluția de KI** reduce următorii anioni-oxidanți, rezultând iod elemental: NO_3^- , NO_2^- , BrO_3^- , IO_3^- , AsO_4^{3-} ș. a.
- Soluția diluată de HCl** descompune sărurile acizilor volatili, formând acizi liberi ce se degajă (H_2S , HCN , CH_3COOH) sau acizi instabili, care se descompun cu formare de gaze (CO_2 , SO_2 , NO_2). Deci soluția de HCl este un reactiv de grupă pentru anionii S^{2-} , CN^- , CH_3COO^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} și NO_2^- .
- Sărurile solubile de plumb** formează compuși greu solubili cu anionii grupelor I și II și nu precipită anionii din grupa III.

11. ANALIZA ANIONILOR DIN GRUPA I ANALITICĂ

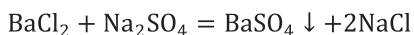
11.1. Reacțiile de identificare ale sulfat anionului (SO_4^{2-})

Ionul SO_4^{2-} este anionul acidului bibazic tare H_2SO_4 . Acidul sulfuric formează două feluri de săruri: acide și neutre. Majoritatea bisulfatilor și sulfatilor se dizolvă în apă. Practic insolubili sunt sulfatii de Ca, Sr, Ba, Pb și mercur monovalent.

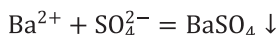
Identificarea anionului SO_4^{2-} se efectuează folosind următoarele reacții:

11.1.1. Reacția cu clorura de bariu BaCl_2 (farmacopeică)

Clorura de bariu formează cu anionul SO_4^{2-} un precipitat alb de BaSO_4 , insolubil în acizi minerali. Ceilalți anioni nu împiedică această reacție dacă ea se efectuează în mediu acid.



sau în formă ionică:



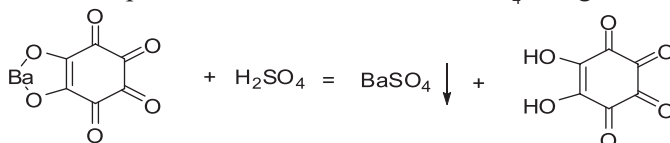
Efectuarea reacției. La 2-3 picături de soluție a unei sări a acidului sulfuric se adaugă același volum de soluție de BaCl_2 . Se încearcă solubilitatea precipitatului obținut în acizi minerali (HCl , HNO_3).

Reacția poate fi efectuată în prezența permanganatului de potasiu. În acest caz precipitatul este colorat (consultați reacția de identificare a ionului Ba^{2+} cu H_2SO_4 , descrisă în Capitolul 4).

11.1.2. Reacția de decolorare a rodizonatului de bariu

Rodizonatul de bariu (precipitat roșu) este decolorat prin descompunerea sa de către anionul SO_4^{2-} cu formarea precipitatului alb BaSO_4 .

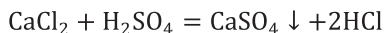
Efectuarea reacției. Pe o fâșie de hârtie se aplică o picătură soluție de BaCl_2 , apoi se adaugă o picătură de rodizonat de sodiu sau de acid rodizonic. Se formează o pată roz de rodizonat de bariu. Pata obținută se umezește cu 1-2 picături soluție de analizat. În prezența anionului SO_4^{2-} colorația rodizonatului de bariu dispare, deoarece se formează BaSO_4 mai greu solubil:



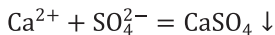
Această reacție este specifică pentru anionul SO_4^{2-} .

11.1.3. Reacția microcristaloscopică cu clorura de calciu CaCl_2

Anionul sulfat precipită incomplet cationul de calciu. În prezența alcoolului etilic această precipitare e mai pronunțată:

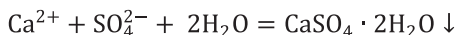


sau în forma ionică:



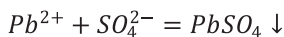
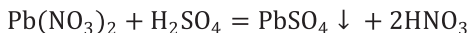
Sulfatul de calciu e solubil în soluție saturată de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (se formează complexul $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$). *Mai des această reacție se recomandă de efectuat pe cale microcristaloscopică.*

Efectuarea reacției. Pe o sticlă port-obiect se aplică o picătură soluție de sare de calciu și o picătură de soluție diluată de acid sulfuric. Amestecul se încălzește pe capacul unei bai de apă până la apariția unei dungi pe margini. Sub microscop se observă cristale în formă de ace, adunate în mănunchi (*fig. 6*). Ecuația reacției:



11.1.4. Reacția cu acetatul de plumb $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$

Acetatul de plumb precipită anionul SO_4^{2-} sub formă de PbSO_4 , alb cristalin, solubil în exces de NaOH , acizi minerali și $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (consultați reacția de identificare a Pb^{2+} cu H_2SO_4 , descrisă în Capitolul 3).



Efectuarea reacției. La 3-4 picături soluție de sare de plumb se adaugă 3-4 picături de soluție diluată a acidului sulfuric. Se studiază proprietățile precipitatului obținut. Reacția se efectuează în lipsa cationilor Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} și Hg^{2+} , care reacționează analog cu acidul sulfuric.

11.2. Reacțiile de identificare ale sulfid anionului (SO_3^{2-})

Ionul SO_3^{2-} este anionul acidului sulfuros H_2SO_3 . El există numai în soluții apoase. Majoritatea sărurilor numite sulfiți sunt puțin solubile în apă.

Numai sulfitii metalelor alcaline, ai magneziului și de amoniu sunt solubili în apă. Acidul sulfuros și sărurile lui acționează ca reducători cu oxidanți puternici (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 , Br_2 , I_2 etc.) și ca oxidanți cu reducători și mai puternici (Sn^{2+}).

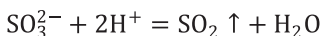
Identificarea anionului SO_3^{2-} se efectuează folosind următoarele reacții.

11.2.1. Reacția cu acizii (H_2SO_4 , HCl)

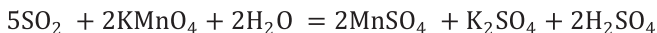
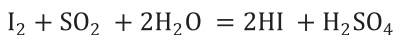
Acidul sulfuric (sau clorhidric) diluat descompune sulfitii cu eliminarea gazului SO_2 :



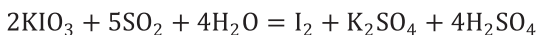
sau în formă ionică:



Bioxidul de sulf se recunoaște ușor după mirosul lui caracteristic de sulf ars și după proprietatea lui de a decolora soluțiile de iod și de KMnO_4 .



Bioxidul de sulf se recunoaște și cu ajutorul unei hârtii de filtru îmbibată cu o soluție de KIO_3 și amidon ținută deasupra eprubetei în care are loc reacția. Sub acțiunea lui SO_2 hârtia se înălăbăstrește, fiindcă IO_3^- este redus la iod elementar, care formează cu amidonul un compus de absorbție complex de culoare albastră.



Efectuarea reacției. Într-o eprubetă (*fig. 16*) se iau 5-6 picături soluție de Na_2SO_3 și același volum soluție diluată de H_2SO_4 . Eprubeta se astupă cu un dop de gumă, în care e introdusă o pipetă încovoiată, care conține 1-2 picături soluție diluată de KMnO_4 . Gazul SO_2 format în urma reacției, trecând prin pipetă, decolorează soluția de KMnO_4 .

În loc de soluția de KMnO_4 poate fi luată o soluție de KIO_3 și amidon (în acest caz are loc înălăbăstrirea soluției).

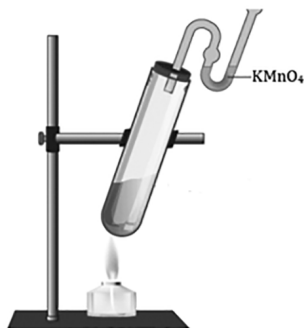
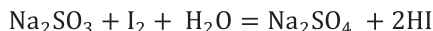


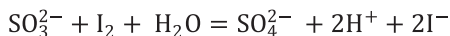
Fig. 16. Aparat pentru recunoașterea gazelor formate în urma reacțiilor

11.2.2. Reacția de oxidare cu apa de iod și alți oxidanți

Apa de iod este decolorată de soluțiile sulfurilor datorită reducerii I_2 până la anionul I^- :



sau în formă ionică:



Efectuarea reacției. Cinci - șase picături de soluție diluată de iod în KI se acidulează cu un volum egal de soluție diluată de HCl și se adaugă cu picătura soluție de Na_2SO_3 . Se observă decolorarea soluției de iod.

Pentru a se convinge de formarea sulfatilor, în soluția obținută se adaugă încă 2-3 picături soluție de HCl și câteva picături soluție de $BaCl_2$. Se observă sedimentarea precipitatului alb $BaSO_4$.

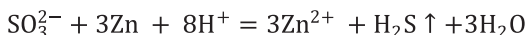
În afară de iod, pot fi utilizați și alți oxidanți colorați, care sunt reduși și decolorați de anionul SO_3^{2-} (de exemplu $KMnO_4$, Br_2).

11.2.3. Reacția de reducere cu Zn metalic

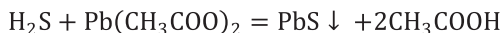
Zincul metalic în mediu de acid clorhidric reduce anionul SO_3^{2-} până la H_2S :



sau în formă ionică:

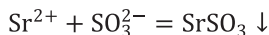
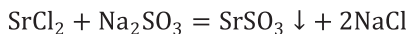


Sulfura de hidrogen se pune în evidență cu ajutorul unei hârtii de filtru îmbibată cu soluție de $Pb(CH_3COO)_2$, ținută deasupra eprubetei în care are loc reacția (hârtia se înnegrește):



11.2.4. Reacția cu clorura de stronțiu SrCl_2

Clorura de stronțiu sedimentează sulfiții sub formă de precipitat alb SrSO_3 :



Această reacție este aplicată pentru identificarea anionului SO_3^{2-} în prezența anionului $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, care nu se precipită cu acest reactiv.

Efectuarea reacției. La 2-3 picături soluție de analizat se adaugă 1-2 picături soluție de amoniac (până la reacția alcalină) și 2-3 picături soluție de SrCl_2 . Amestecul se încălzește pe baia de apă. În prezența anionului SO_3^{2-} se observă formarea precipitatului alb SrSO_3 .

11.2.5. Reacția cu nitroprusiatul de sodiu $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$

Nitroprusiatul de sodiu formează cu sulfiții și cu acidul sulfuros o colorație roz-roșetică. În prezența ZnSO_4 colorația devine mai intensă, iar la adăugarea ulterioară a unei picături de soluție de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ se obține un precipitat roșu. Așadar, ZnSO_4 formează cu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ precipitat alb $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, care, în prezența SO_3^{2-} și a $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, se colorează în roșu.

Reacția este zădărnicită de ionul S^{2-} . El ușor poate fi înlăturat precipitându-l cu HgCl_2 sau ZnSO_4 în formă de sulfură.

Ionul $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ nu împiedică reacția și deci această reacție poate fi utilizată la identificarea anionului SO_3^{2-} în prezența anionului $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

11.3. Reacțiile de identificare ale tiosulfat anionului ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)

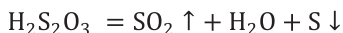
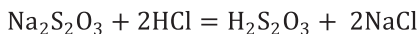
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ este anionul acidului tiosulfuric $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Acidul dat este instabil, el, fiind dezlocuit din săruri, se descompune în sulf, bioxid de sulf și apă. Tiosulfații sunt reducători puternici, caracterul produselor de oxidare formate și sensul reacției depind de condițiile de efectuare a reacției de oxido-reducere, precum și de natura oxidanților utilizați.

Reactivul de grupă BaCl_2 formează cu anionul $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ precipitatul alb BaS_2O_3 , solubil în acizi și uncrop. Din cauza obținerii soluției suprasaturate, precipitarea BaS_2O_3 devine dificilă. Se înlesnește precipitarea frecând pereții eprubetei cu o baghetă de sticlă.

Identificarea anionului $S_2O_3^{2-}$ se efectuează folosind următoarele reacții.

11.3.1. Reacția cu acizii minerali (HCl, H_2SO_4) (farmacopeică)

Acizii minerali diluați descompun tiosulfatii:



Aducem ecuația reacției globale în formă ionică:



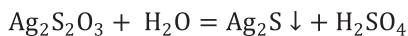
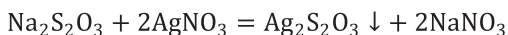
Din cauza degajării SO_2 se simte miros de sulf ars, iar soluția, peste câțva timp, se tulbură datorită depunerii sulfurului elementar. Grație acestui fapt reacția în cauză poate fi utilizată pentru identificarea ionului $S_2O_3^{2-}$ în prezența ionului SO_3^{2-} .

Degajarea SO_2 poate fi pusă în evidență cu ajutorul soluțiilor diluate de I_2 și $KMnO_4$ sau folosind hârtia îmbibată cu soluție de KIO_3 și amidon (consultați reacția analogică pentru SO_3^{2-}).

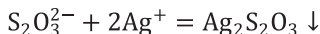
Efectuarea reacției. Se execută în același mod ca și reacția acestor reactivi cu anionul SO_3^{2-} .

11.3.2. Reacția cu $AgNO_3$ (farmacopeică)

Azotatul de argint formează cu soluțiile acidului tiosulfuric precipitatul alb $Ag_2S_2O_3$, care treptat se întunecă datorită formării precipitatului negru Ag_2S :



sau în formă ionică:

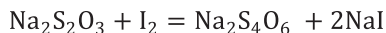


Precipitatul $Ag_2S_2O_3$ se dizolvă în exces de tiosulfat de sodiu, formând complexul $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$.

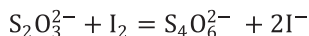
Efectuarea reacției. La 2-3 picături de soluție a unei sări a acidului tiosulfuric se adaugă cu picătura soluție de AgNO_3 până la formarea precipitatului alb. Precipitatul se agită și se împarte în două eprubete. În una din eprubete se adaugă exces de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ și se confirmă dizolvarea precipitatului, în cealaltă se urmărește schimbarea culorii lui. Reacția este împiedicată de prezenta sulfurilor.

11.3.3. Reacția de oxidare cu apa de iod

Soluția de iod este decolorată de către tiosulfați, formându-se săruri ale acidului tetratiionic $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$:



sau în formă ionică:



Efectuarea reacției. La 4-5 picături soluție de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ se adaugă cu picătura soluție diluată de iod în KI. Se observă decolorarea soluției de iod.

Anionul $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ este oxidat analogic și de Fe^{3+} . Oxidanții mai puternici (Cl_2 , K_2CrO_4 , KMnO_4) oxidează tiosulfații până la sulfați.

La procesul de decolorare a soluției de iod de către tiosulfați reacția mediului rămâne neutră (spre deosebire de sulfiți). Această particularitate a tiosulfaților poate fi utilizată la identificarea ionilor SO_3^{2-} și $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ în cazul prezenței lor concomitente în soluția de analizat. Se procedează în felul următor. La o porțiune de soluție de analizat se toarnă cu picătura soluție de iod și se măsoară pH-ul cu o hârtie indicatoare universală. În primul rând, cu I_2 reacționează anionul SO_3^{2-} , soluția se decolorează și devine acidă (dacă soluția de analizat are mediu acid, atunci ea se neutralizează cu Na_2CO_3). Soluția acidă iarăși se neutralizează cu Na_2CO_3 și se mai adaugă soluție de iod. Procesul de neutralizare și oxidare ulterioară se repetă până când reacția mediului, după adăugarea iodului, va rămâne neutră. În cazul prezenței ionului $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ în cantitate suficientă în soluția de analizat, decolorarea iodului va continua, însă reacția soluției va rămâne neutră.

Pentru identificarea ionului $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ mai pot fi utilizate reacțiile cu sărurile de Cu^{2+} și Hg^{2+} (vezi analiza cationilor grupei VI).

11.4. Reacțiile de identificare ale carbonat anionului (CO_3^{2-})

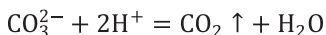
CO_3^{2-} este anionul acidului carbonic, care nu există în stare liberă. Fiind dezlocuit de acizi din săruri, el se descompune în CO_2 și H_2O . Majoritatea carbonaților sunt puțin solubili în apă. Numai carbonatul de amoniu și carbonații metalelor alcaline sunt solubili în apă (Li_2CO_3 se precipită din soluții concentrate). Majoritatea sărurilor formate de anionul HCO_3^- se dizolvă mai ușor în apă. Pentru identificarea anionilor CO_3^{2-} și HCO_3^- se aplică următoarele reacții.

11.4.1. Reacția cu acizii (*farmacopeică*)

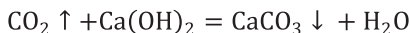
Acizii minerali și unii acizi organici (CH_3COOH și a.) descompun carbonații și hidrogenocarbonații cu eliminarea gazului CO_2 :



sau în formă ionică:



Bioxidul de carbon se recunoaște ușor după tulburarea apei de var prin care el se trece (se execută în aparatul de recunoaștere a gazelor prezentat în *fig. 16*):



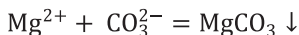
Efectuarea reacției. Într-o eprubetă se iau 5-6 picături de soluție a unei sări a acidului carbonic, se adaugă același volum de acid clorhidric diluat și eprubeta se închide repede cu un dop de gumă în care este introdusă o pipetă (*fig. 16*), care conține 2-3 picături apă de var. Se observă tulburarea soluției de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Identificarea ionului CO_3^{2-} în prezența ionilor SO_3^{2-} și $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Prezența ionilor SO_3^{2-} și $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ în soluția de analizat împiedică reacția de identificare a ionului CO_3^{2-} cu acizi minerali, ceea ce se explică prin faptul că SO_2 , de asemenea, conduce la tulburarea apei de var (se formează precipitatul alb CaSO_3). Pentru a evita acest lucru, anionii SO_3^{2-} și $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ se oxidează în prealabil. Pentru aceasta la soluția de analizat, înainte de a adăuga acid, se toarnă un surplus (6-7 picături) soluție de H_2O_2 sau KMnO_4 . Apoi se procedează așa, cum e descris mai sus.

11.4.2. Reacția cu MgSO_4 (farmacopeică)

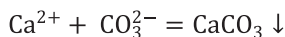
Sulfatul de magneziu formează cu soluțiile de carbonați precipitat alb solubil în acizi:



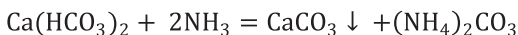
Hydrogenocarbonații formează așa fel de precipitat numai la încălzire până la fierbere.

Identificarea anionului HCO_3^- în prezența anionului CO_3^{2-}

În soluția de analizat se adaugă exces ide soluție de CaCl_2 . Se precipită anionul de carbonat:



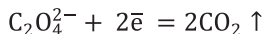
Precipitatul alb CaCO_3 , după verificarea plenitudinii sedimentării, se separă prin centrifugare și la centrifugat se adaugă soluție de NH_3 . În prezența ionului HCO_3^- în centrifugat din nou se formează precipitatul CaCO_3 .



11.5. Reacțiile de identificare ale oxalat anionului ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ este anionul acidului oxalic $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Acidul oxalic este o substanță albă, cristalină, solubilă în apă. Este un acid bibazic de tărie medie. Sărurile lui se numesc oxalați și majoritatea lor sunt insolubile în apă. Solubili sunt numai oxalații metalelor alcaline și de amoniu.

Oxalații și însuși acidul oxalic au proprietăți de reducător, oxidându-se până la CO_2 .

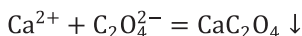
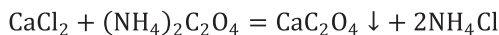


Anionii $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ au însușirea de a forma compuși complecși de tipul $[\text{Me}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{n-}$.

Pentru identificarea ionului $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ se aplică următoarele reacții:

11.5.1. Reacția cu clorura de calciu CaCl_2

Clorura de calciu precipită, în prezența anionilor de oxalat, oxalatul de calciu, alb insolubil în acid acetic și amoniac:



Reacția este împiedicată de majoritatea anionilor din grupa I analitică.

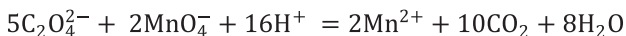
Efectuarea reacției. La 2-3 picături de soluție a unei sări a acidului oxalic se adaugă același volum soluție de CaCl_2 . Se observă formarea unui precipitat alb.

11.5.2. Reacția cu permanganat de potasiu KMnO_4

Permanganatul de potasiu în prezența acidului sulfuric, la o încălzire slabă, oxidează ionul $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ la CO_2 , permanganatul reducându-se la MnSO_4 (are loc decolorarea soluției de permanganat):



sau în formă ionică:



Efectuarea reacției. Într-o eprubetă se iau 5-6 picături de soluție a unei sări a acidului oxalic, se adaugă același volum de acid sulfuric, se încălzește puțin, după care se adaugă cu picătura soluție de permanganat de potasiu. Decolorarea soluției de KMnO_4 și eliminarea gazului CO_2 confirmă prezența ionului $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Gazul CO_2 se pune în evidență trecându-l prin soluția de apă de var (consultați reacția ionului CO_3^{2-} cu acizii).

Pentru identificarea ionului $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ în prezența ionilor CO_3^{2-} , SO_3^{2-} și $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, soluția de analizat mai întâi se acidulează și se încălzește puțin. Astfel se îndepărtează CO_2 și SO_2 obținuți din CO_3^{2-} și, respectiv, SO_3^{2-} și $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Apoi iar se adaugă acid sulfuric și KMnO_4 și se urmărește decolorarea soluției de KMnO_4 și degajarea de CO_2 .

11.6. Reacțiile de identificare ale fosfat anionului (PO_4^{3-})

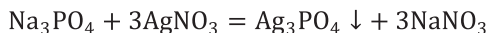
Ionul PO_4^{3-} provine de la acidul ortofosforic H_3PO_4 . Fiind un acid tribazic, acidul ortofosforic formează trei tipuri de săruri: săruri neutre (fosfații Me_3PO_4) și două tipuri de săruri acide (hidrogenofosfații Me_2HPO_4 și dihidrogenofosfații MeH_2PO_4). Soluțiile apoase ale fosfaților și hidrogenofosfaților metalelor alcaline au reacție alcalină, iar dihidrogenofosfații - reacție acidă. Majoritatea dihidrogenofosfaților sunt solubili în apă. Dintre hidrogenofosfați și fosfați sunt solubili în apă numai cei ai metalelor alcaline și de amoniu. Restul fosfaților se dizolvă în acizi minerali (cu excepția BiPO_4) sau chiar în acidul acetic.

Anionii HPO_4^{2-} și PO_4^{3-} , sunt sedimentați de reactivul de grupă - BaCl_2 - în formă de BaHPO_4 sau $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ de culoare albă, solubile în acizi.

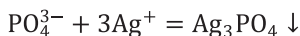
Pentru identificarea anionilor acidului fosforic se aplică următoarele reacții:

11.6.1. Reacția cu AgNO_3 (farmacopeică)

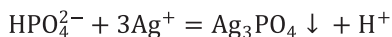
Azotatul de argint formează cu ionul PO_4^{3-} un precipitat galben de fosfat de argint:



sau în formă ionică:



Analogic reacționează și hidrogenofosfații

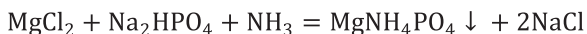


Precipitatul este solubil în acid azotic și exces de amoniac și insolubil în acid acetic.

Efectuarea reacției. La 2-3 picături soluție de Na_2HPO_4 se adaugă același volum soluție de AgNO_3 . Se observă apariția precipitatului galben.

11.6.2. Reacția cu mixtura magneziană (farmacopeică)

Amestecul de MgCl_2 , NH_4Cl și NH_3 (mixtura magneziană) formează cu anionii HPO_4^{2-} și PO_4^{3-} un precipitat alb cristalin de fosfat de magneziu și amoniu:



sau în formă ionică:



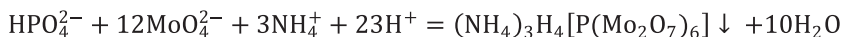
Un precipitat cristalin analog formează mixtura magneziană și cu anionul AsO_4^{3-} .

Reacția se execută pe cale microcristaloscopică.

Efectuarea reacției. Pe o lamelă de sticlă (port-obiect) se aplică o picătură de soluție de sare de magneziu și o picătură soluție de NH_4Cl . Lamela de sticlă se întoarce cu picătura în jos și se ține deasupra unui flacon deschis cu soluție concentrată de amoniac. Apoi pe sticlă se aplică o picătură soluție de Na_2HPO_4 (sau mai bine un mic cristal al acestei sări) și se cercetează la microscop. Forma cristalelor este arătată în *fig. 12*, la identificarea cationului Mg^{2+} cu hidrogenofosfatul de sodiu.

11.6.3. Reacția cu molibdatul de amoniu $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$

$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ în prezența acidului azotic, la cald, dă cu Na_2HPO_4 (sau Na_3PO_4) un precipitat galben cristalin de fosfomolibdat de amoniu, solubil în bază alcalină și amoniac:



Precipitarea va fi mai completă, dacă la soluția încălzită a reactivului se adaugă cu picătura soluție de analizat și nu invers (precipitatul se dizolvă în exces de fosfați).

Reacția este împiedicată de anionii AsO_4^{3-} , SO_3^{2-} și S^{2-} .

Efectuarea reacției. La 8-10 picături soluție $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ se adaugă câteva picături de HNO_3 , se încălzește până la 50-60 °C, după care se adaugă 1-2 picături soluție de Na_2HPO_4 . Se observă apariția precipitatului galben.

11.7. Reacțiile de identificare ale tetraborat anionului $(\text{B}_4\text{O}_7^{2-})$

Acidul ortoboric H_3BO_3 , numit, de obicei, acid boric, este o substanță solidă de culoare albă. La încălzirea lui până la 100-160 °C acesta pierde o parte din apă și trece în acid metaboric și apoi tetraboric:



Sărurile acidului boric în cele mai multe cazuri sunt derivați ai acizilor metaboric și tetraboric.

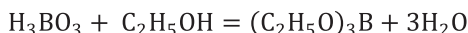
Borații metalelor alcaline și de amoniu sunt solubili în apă.

Cea mai importantă sare solubilă a acidului boric este tetraboratul de sodiu $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (boraxul). Reactivul de grupă – BaCl_2 – precipită numai din soluțiile concentrate de borax un precipitat alb al metaboratului de bariu $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$, solubil în acid acetic.

Pentru identificarea ionilor acidului boric se aplică următoarele reacții:

11.7.1. Reacția de colorare a flăcării (*farmacopeică*)

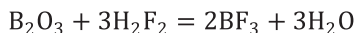
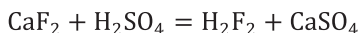
Borații și acidul boric în prezența acidului sulfuric concentrat formează cu alcoolul etilic esterul acidului boric $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{B}$, care este o substanță volatilă și arde cu o flăcărie verde:



Efectuarea reacției. Într-un creuzet de porțelan se iau 6-8 picături de soluție a unei sări a acidului boric și se evaporă la sicitate. La reziduu uscat și răcit se adaugă puțin alcool etilic și acid sulfuric concentrat, amestecul se agită cu o baghetă de sticlă, după care la suprafața amestecului se mai toarnă câteva picături de alcool și se aprinde. Se observă că flacăra alcoolului, care arde, se colorează pe margini într-un verde caracteristic.

Alți compuși volatili ai borului, de asemenea, colorează flacăra în coloră în verde.

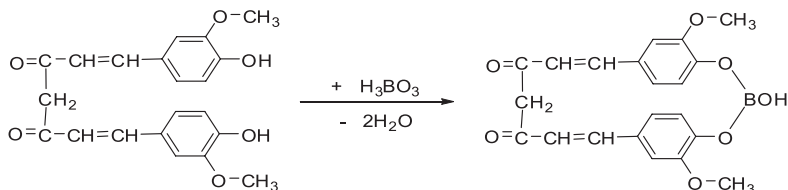
Deseori compușii nevolatili ai borului sunt transformați în BF_3 ușor volatil. Aceasta se efectuează în modul următor: substanța de analizat solidă (sau reziduu obținut la evaporarea soluției de analizat) se amestecă într-un creuzet de porțelan cu praf de CaF_2 și se umezește cu acid sulfuric concentrat. Dacă puțin amestec umezit, luat pe o baghetă de sticlă, se apropie de flacăra becului de gaz, atunci se observă apariția colorației verzi datorită formării compusului volatil BF_3 . Au loc reacțiile:



Sărurile de bariu și de cupru, de asemenea, colorează flacăra în verde, însă numai atunci când se introduc direct în flacăra. Fluorura de bor e mult mai volatilă și se colorează în verde deja la apropierea baghetei de flacăra becului.

11.7.2. Reacția cu hârtia de curcumă (farmacopeică)

Soluția acidă a boraților colorează hârtia indicatoare de curcumă în roșu-brun. Are loc transformarea colorantului galben de curcumă într-un complex al acidului boric de culoare brună-roșietică:



Dacă ulterior se adaugă o bază alcalină, hârtia se colorează în albastru-cenușiu sau negru-verzui. În prezența Fe^{3+} hârtia roșie nu-și schimbă culoarea la adăugarea de bază.

Efectuarea reacției. Pe o hârtie de curcumă se aplică o picătură soluție de borax acidulată cu acid clorhidric. Hârtia se usucă deasupra unui reșou și se umezește cu o picătură de bază alcalină. Modificarea culorii roșii în albastru-cenușiu sau negru-verzui indică prezența borat-anionului.

Complecși colorați cu acidul boric formează alizarina (culoare roșie), chinalizarina (culoare albastră) și alte oxiantrachinone.

11.8. Reacțiile de identificare ale arsenat anionului (AsO_4^{3-})

A se vedea reacțiile cationilor As^{3+} și As (V) (consultați grupa IV de cationi).

11.9. Reacțiile de identificare ale cromat anionului (CrO_4^{2-})

A se vedea reacțiile cationului Cr^{3+} (consultați grupa IV de cationi).

11.10. Reacțiile de identificare ale bromat anionului (BrO_3^-)

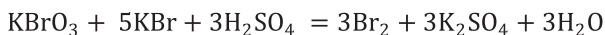
BrO_3^- este anionul acidului bromic. Sărurile lui numite bromați sunt destul de stabile în stare solidă și în soluții apoase. HBrO_3 liber se descompune ușor în oxigen și bromură de hidrogen, deci și acidul bromic, și sărurile lui în mediu acid manifestă, proprietăți de oxidant. În apă se dizolvă numai bromații metalelor alcaline.

Reactivii de grupă BaCl_2 și AgNO_3 sedimentează anionul BrO_3^- numai din soluții concentrate.

Pentru identificarea anionului BrO_3^- se folosesc în exclusivitate reacții cu reducători.

11.10.1. Reacția cu bromura de potasiu KBr

Bromurile reacționează cu bromatii în mediu acid, eliminând bromul elementar de culoare galbenă-brună:



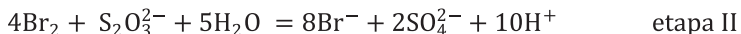
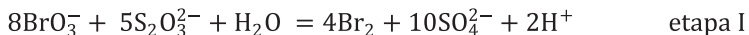
sau în formă ionică:



Efectuarea reacției. La 2-3 picături soluție de KBrO_3 se adaugă 4-5 picături soluție de KBr , 5-6 picături de cloroform (sau benzen) și câteva picături de acid sulfuric diluat. Amestecul obținut se agită. Se observă colorarea stratului organic în galben-brun.

11.10.2. Reacția cu tiosulfat de sodiu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Bromații se reduc la acțiunea cu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ în mediu acid la început până la brom elementar, apoi la adăugarea unui exces de reactiv, până la anionii Br^- :



Efectuarea reacției. La 2-3 picături soluție de KBrO_3 se adaugă 3-4 picături de acid sulfuric diluat, același volum de solvent organic (cloroform, benzen sau CCl_4) și 1-2 picături soluție de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. După o scurtă agitare a amestecului se observă colorarea în galben-brun a stratului organic. La adăugarea ulterioară a unui exces de tiosulfat culoarea galben-brună dispăre.

Analogic reacționează bromatii și cu alți reducători puternici (S^{2-} , SO_3^{2-}).

11.11. Lucrare de laborator

De efectuat reacțiile analitice ale anionilor din grupa I analitică.

11.12. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții la capitolele 10 - 11

I. Studiați și recapitulați următoarele subiecte:

1. Clasificarea analitică a anionilor.
2. Caracteristica generală a grupelor I-III analitice de anioni.
3. Reacțiile comune ale anionilor, acțiunea reactivelor de grupă.
4. Reacțiile analitice specifice ale anionilor din grupa I analitică.
5. Reacțiile farmacopeice ale anionilor din grupa I analitică.

II. Exerciții

1. De ce se utilizează reactivul de grupă BaCl_2 într-un mediu neutru sau slab bazic?

2. Scrieți ecuațiile ionice pentru reacțiile anionilor din prima grupă cu clorură de bariu. Indicați proprietățile distinctive ale precipitatelor.
3. Pot exista anioni de SO_3^{2-} , CO_3^{2-} și $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ într-o soluție acidulată?
4. Care sunt particularitățile efectuării unei reacții pe calea uscată pentru ionul tetraborat?
5. Dați exemple de anioni-reducători și anioni-oxidanți.
6. Soluția analizată nu decolorează apa de iod, dar decolorează soluția de permanganat de potasiu în mediu acid. Ce anioni reducători sunt prezenți în soluție?
7. Care anioni decolorează apa de iod? Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.
8. Care anioni decolorează soluția acidulată de permanganat de potasiu? Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.
9. Care anioni pot fi prezenți într-o soluție de analizat dacă la acțiunea acidului sulfuric se elimină un gaz? Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare și indicați efectul analitic.
10. Explicați ce este apa de var? Pentru ce se aplică în analiza chimică calitativă și cu ce poate fi înlocuită?

12. ANALIZA ANIONILOR DIN GRUPA II ANALITICĂ

Din grupa II analitică fac parte anionii Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} , IO_3^- ș. a.

Anionii enumerați formează precipitate cu reactivul de grupă AgNO_3 în mediu de acid azotic. Ei sunt precipitați și de acetatul de plumb (PbBr_2 se precipită numai din soluții concentrate). Toți ei, cu excepția anionului IO_3^- , au proprietăți de reducător.

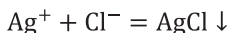
12.1. Reacțiile de identificare ale anionului clorură (Cl^-)

Cl^- este anionul acidului clorhidric HCl , care reprezintă o soluție apoasă a clorurii de hidrogen. Acidul clorhidric este un acid tare, monobazic. Majoritatea sărurilor lui sunt solubile în apă (cu excepția: AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , SbOCl , BiOCl ș. a).

Pentru identificarea anionului Cl^- se folosesc următoarele reacții:

12.1.1. Reacția cu AgNO_3 (farmacopeică)

Azotatul de argint precipită ionul Cl^- sub formă de AgCl , precipitat alb, cazeinic, insolubil în acid azotic și solubil în exces de NH_3 sau $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ cu formarea complexului $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.



La acțiunea acidului azotic cu soluția obținută la dizolvarea AgCl în NH_3 sau $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ iarăși se formează precipitatul (tulbureală) alb AgCl .



Spre deosebire de AgCl precipitatele sărurilor de argint ale celorlalți anioni din grupa II sunt mai greu solubile și nu se dizolvă în soluție concentrată de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (unele din ele, de exemplu, AgBr și AgSCN , se dizolvă parțial în soluție de NH_3). Aceasta înlesnește identificarea anionului Cl^- în prezența celorlalți anioni din grupa II analitică, folosind reactivul de grupă și $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Efectuarea reacției de identificare a anionului Cl^- în prezența celorlalți anioni din grupa II. Într-o eprubetă conică se iau 2-3 picături

de soluție de analizat, se adaugă 4-5 picături soluție de AgNO_3 , se centrifughează și se verifică plenitudinea sedimentării. Precipitatul se separă, se spală bine cu apă distilată și apoi se tratează cu soluție concentrată de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ($\omega = 10\%$), agitând amestecul cu o baghetă de sticlă. După centrifugare, la centrifugat se adaugă HNO_3 . Obținerea unui precipitat alb (o turbureală) indică prezența în soluția de analizat a anionului Cl^- .

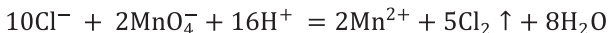
Clorurile în prezența altor halogenuri, tiocianuri și cianuri mai pot fi identificate prin reacția cu AgNO_3 , efectuând-o în prezența H_2O_2 , 8-oxichinoleinei, HNO_3 , CH_3COOH la încălzire. În aceste condiții precipită numai AgCl . Anionii I^- și Br^- se oxidează până la I_2 și Br_2 , care reacționează cu 8-oxichinoleina, formând derivații respectivi, iar tiocianurile până la H_2SO_4 ; cianurile se descompun cu formare de HCN volatil.

12.1.2. Reacția cu oxidanți puternici (MnO_2 , KMnO_4 , ș. a.)

Oxidantii puternici enumerați oxidează clorurile în mediu acid până la Cl_2 :



sau în formă ionică:



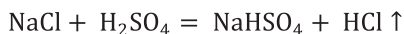
Clorul liber se identifică după miros sau cu ajutorul hârtiei amidonate îmbibate cu KI . Hârtia amidonată și îmbibată cu KI , umezită și ținută la gura eprubetei, se colorează în albastru, fiindcă clorul gazos oxidează I^- în I_2 , care, la rândul său, formează cu amidonul compusul de absorbție complex albastru.

Efectuarea reacției. Într-o eprubetă se iau 5 - 6 picături de soluție a unei sări a acidului clorhidric și tot atâtea picături de H_2SO_4 concentrat, se adaugă același volum de soluție concentrată de KMnO_4 (sau puțin MnO_2 solid) și se încălzește (sub nișă). Se observă o decolorare parțială sau completă a soluției de KMnO_4 și o degajare de clor gazos, recunoscut după înălbăstrirea hârtiei amidonate îmbibate cu KI .

Reacția este împiedicată de prezența anionilor Br^- și I^- , deoarece se va degaja Br_2 și I_2 . Însă ei ușor pot fi înlăturați, oxidându-i cu alți oxidanți mai slabi (H_2O_2 în mediu moderat acid).

12.1.3. Reacția cu H₂SO₄ concentrat

Acidul sulfuric concentrat reacționează cu sărurile solide ale acidului clorhidric degajând gazul HCl, care se recunoaște după miros și cu ajutorul hârtiei de turnesol albastre umezite (aceasta fiind ținută la gura eprubetei, se înroșește):



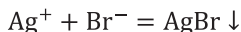
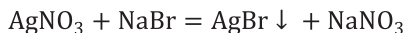
12.2. Reacțiile de identificare ale anionului bromură (Br⁻)

Br⁻ este anionul acidului bromhidric, care reprezintă o soluție apoasă a bromurii de hidrogen. Ca și acidul clorhidric, acidul bromhidric este un acid monobazic tare, dar cu proprietăți de reducător mai pronunțate. Majoritatea sărurilor lui sunt solubile în apă. Printre cele insolubile sunt: AgBr, Hg₂Br₂, PbBr₂, CuBr.

Pentru identificarea anionului Br⁻ se aplică următoarele reacții.

12.2.1. Reacția cu AgNO₃ (farmacopeică)

Azotatul de argint formează cu anionul Br⁻ un precipitat gălbui, cazeinic:

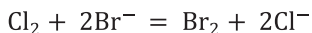


Precipitatul AgBr e solubil în soluție de Na₂S₂O₃ și parțial în soluție de NH₃ cu formare de complecși solubili: Na₃[Ag(S₂O₃)₂] și [Ag(NH₃)₂]Br. Bromura de argint, spre deosebire de AgCl, e insolubilă în soluție concentrată de (NH₄)₂CO₃.

Efectuarea reacției. La 2-3 picături soluție a unei sări a acidului bromhidric se adaugă același volum de soluție de AgNO₃. Precipitatul se separă prin centrifugare și se încearcă solubilitatea lui în HNO₃, NH₃, (NH₄)₂CO₃ și Na₂S₂O₃.

12.2.2. Reacția cu oxidanții (farmacopeică)

KMnO₄, MnO₂, PbO₂, Cl₂ (apa de clor) și alți oxidanți, în mediu acid, oxidează bromurile până la brom elementar:



Bromul elementar colorează soluția apoasă în brun. Dacă se adaugă solvenți organici (cloroform, benzen, tetraclorură de carbon ș. a.) și se agi-

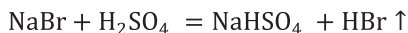
tă bine, atunci stratul de solvent organic se colorează în galben-brun datorită extragerii Br_2 în solventul organic. În exces de reactiv (Cl_2), Br_2 se oxidează până la BrCl de culoare gălbuie.

Efectuarea reacției. La 3-4 picături de soluție a unei sări a acidului bromhidric se adaugă același volum de H_2SO_4 diluat, 5-6 picături de cloroform sau benzen și câteva picături de apă de clor (de evitat adăugarea excesului de reactiv), apoi amestecul se agită bine. Se observă colorarea stratului de cloroform (sau benzen) în galben-brun.

Bromul elementar pus în libertate prin una din reacțiile de oxido-reducere poate fi identificat cu ajutorul soluției de fucsină (decolorată cu NaHSO_3 - reactivul Schiff). În mediu de acid clorhidric concentrat Br_2 colorează soluția de fucsină în albastru-violet. În practica analitică poate fi folosită o hârtie de filtru îmbibată cu reactivul Schiff și umezită cu acid clorhidric concentrat, care se colorează în albastru-violet venind în contact cu vaporii de brom. Acest mod de punere în evidență a bromului elementar obținut la oxidare permite identificarea anionului Br^- în prezența anionilor Cl^- și I^- (Cl_2 și I_2 nu colorează fucsina în albastru-violet).

12.2.3. Reacția cu H_2SO_4 concentrat

Acidul sulfuric concentrat reacționează cu bromurile solide degajând gazul HBr :



Spre deosebire de HCl , bromura de hidrogen parțial se oxidează până la Br_2 , dând o colorație brună gazului ce se degajă:



12.3. Reacțiile de identificare ale anionului iodură (I^-)

I^- este anionul acidului iodhidric, care, după proprietățile chimice, se aseamănă cu acizii clorhidric și bromhidric.

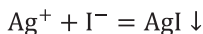
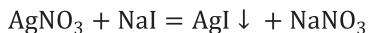
Iodurile în mediu acid și însuși acidul iodhidric sunt reducători puternici. Spre deosebire de anionii Cl^- și Br^- , iodurile se oxidează și cu oxidanți mai slabi (Fe^{3+} , Cu^{2+} , NO_2^- ș. a.).

Printre sărurile insolubile în apă sunt AgI , Hg_2I_2 , PbI_2 , BiI_3 , CuI ș. a.

Pentru identificarea anionului I^- se aplică următoarele reacții:

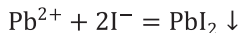
12.3.1. Reacția cu AgNO_3 (farmacopeică)

Azotatul de argint precipită anionul I^- în formă de AgI precipitat galben, insolubil în acid azotic și NH_3 , dar solubil în soluție de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.



12.3.2. Reacția cu acetatul de plumb $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$

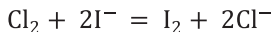
Iodura de potasiu formează cu ionul de plumb precipitatul galben PbI_2 solubil în exces de reactiv.



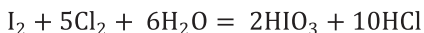
Efectuarea reacției. La 1-2 picături de soluție acetat de plumb se adaugă atent cu picătura soluție de iodură de potasiu până la formarea precipitatului.

12.3.3. Reacția cu oxidanții (farmacopeică)

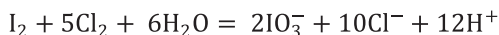
KMnO_4 , PbO_2 , Cl_2 și alți oxidanți, în mediu acid, oxidează iodurile în iod elementar de culoare brună:



Iodul elementar se recunoaște cu amidonul (colorație albastră) sau prin agitarea soluției cu un solvent organic (colorație violetă). La adăugarea unui surplus de apă de clor, culoarea dispare, deoarece iodul elementar se oxidează până la acid iodic incolor (HIO_3):

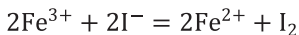
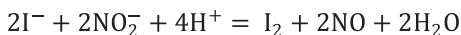


sau în formă ionică:



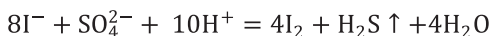
Efectuarea reacției. La 2-3 picături de soluție a unei sări a acidului iodhidric se adaugă 1-2 picături de acid sulfuric diluat, 5-6 picături de benzen și 1-2 picături apă de clor. Amestecul se agită energic. Iodul elementar se extrage în stratul de benzen, colorându-l în violet. Apoi se toarnă un exces de apă de clor până la decolorarea completă a stratului de solvent organic.

Anionii I^- sunt oxidați în mediu de acid acetic sau acid sulfuric diluat la iod elementar și de asemenea oxidanți nu prea puternici cum sunt: $NaNO_2$ și $FeCl_3$ (spre deosebire de Cl^- și Br^-):

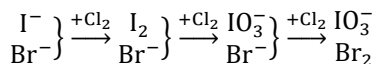


Aceste reacții se utilizează pentru identificarea anionului I^- în prezența celorlalți anioni din grupa II analitică.

Acidul sulfuric concentrat, de asemenea, oxidează anionul I^- la I_2 , reducându-se la SO_2 sau H_2S :



Identificarea anionului Br^- în prezența anionului I^- . La 3-5 picături soluție de analizat, în care e posibilă prezența concomitentă a anionilor Br^- și I^- se adaugă același volum de acid sulfuric diluat, 6-8 picături de benzen (sau cloroform) și, agitându-se continuu, se adaugă cu picătura apă de clor. La început stratul de benzen (sau cloroform) se colorează în violet (eliminarea iodului elementar), iar la adăugarea unui exces de reactiv, culoarea violetă dispăre (oxidarea I_2 la HIO_3). Mărind treptat volumul de apă de clor adăugat, atingem momentul când stratul solventului organic iarăși se colorează, de data aceasta în galben-brun (oxidarea Br^- în Br_2). Schema acestui proces:



12.4. Reacțiile de identificare ale anionului cianură (CN^-)

CN^- este anionul acidului cianhidric (HCN), care reprezintă un acid monobazic foarte slab. Sărurile acidului cianhidric, numite cianuri, sunt descompuse de către bioxidul de carbon din aer cu formarea HCN, care posedă un miros puternic de migdale (**HCN și sărurile lui sunt extrem de toxice**, din această cauză operarea cu ele necesită respectarea strictă a regulilor de securitate).

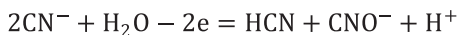
HCN este un lichid incolor, volatil, arde cu flacără violetă cu formare de CO_2 , N_2 și H_2O .

Cianurile metalelor alcaline și alcalino-pământoase sunt solubile în apă. Majoritatea cianurilor celorlalte metale sunt greu solubile în apă ($\text{Hg}(\text{CN})_2$ e solubilă, însă e un electrolit slab ca și HgCl_2), dar solubile în exces de cianuri alcaline cu formare de complecși stabili ($\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ș. a.).

Proprietățile anionului CN^- sunt asemănătoare cu cele ale anionilor halogeni, de aceea cianurile se mai numesc pseudohalogenuri.

Reactivul de grupă AgNO_3 formează cu anionul CN^- precipitat alb cazeinic de AgCN , insolubil în acid azotic, dar solubil în exces de CN^- cu formarea complexului $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Prin adăugarea unui exces de AgNO_3 ionul $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ se precipită sub formă de $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

Anionul CN^- are proprietăți de reducător, oxidându-se la dician sau cianati:



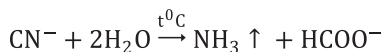
Pentru identificarea anionul CN^- se efectuează următoarele reacții:

12.4.1. Reacția de descompunere hidrolitică

La fierberea soluției apoase ale cianurilor are loc descompunerea lor hidrolitică, însoțită de formare de amoniac:



sau în formă ionică:



Eliminarea de amoniac se pune în evidență cu ajutorul unei fâșii de hârtie de filtru umezită cu reactivul Nessler (sau cu soluție de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$).

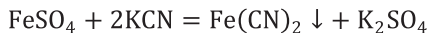
Efectuarea reacției. Într-o eprubetă se iau câteva picături ale unei soluții a acidului cianhidric și se încălzește până la fierbere (în nișă!). Se ține deasupra eprubetei o hârtie umezită cu reactiv Nessler.

Se observă colorarea hârtiei în roșu-brun.

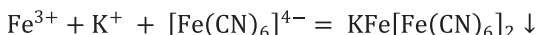
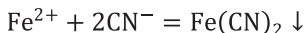
12.4.2. Reacția cu sulfat de fier(II) FeSO_4

Cianurile reacționează cu sărurile de Fe (II) în mediu alcalin, formând hexacianoferatul (II) corespunzător, care poate fi confirmat prin reacția cu

o sare de Fe (III) (se formează un precipitat albastru, consultați reacția Fe^{3+} cu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$):



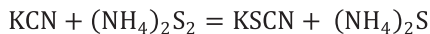
sau in formă ionică:



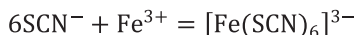
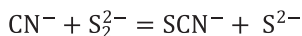
Efectuarea reacției. Intr-o eprubetă se iau 4-6 picături de soluție de KCN și se adaugă câte o picătură soluție de bază alcalină și sare de fier II). Amestecul se încălzește pe baia de apă, apoi se acidulează cu acid clorhidric și se adaugă o picătură de soluție a unei sări de fier (III). Se observă depunerea precipitatului albastru. Reacția e împiedicată de anionii $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ și $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

12.4.3. Reacția cu polisulfura de amoniu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$

Polisulfura de amoniu - $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ - determină transformarea cianurii în sulfocianură, care se recunoaște cu ajutorul unei sări de Fe (III) (se formează compusul coordinativ de culoarea sângelui):



sau în formă ionică:



Efectuarea reacției. Se iau într-un creuzet de porțelan câteva picături de KCN și se adaugă același volum de soluție de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$. Amestecul se evaporă pe baia de apă (în nișă!). După răcire reziduul uscat se acidulează cu 2-3 picături de acid clorhidric și se adaugă 1-2 picături de soluție a unei sări de fier (III). Se observă apariția colorației roșii ca sângele.

12.5. Reacțiile de identificare ale anionului tiocianură (SCN⁻)

SCN⁻ este anionul acidului sulfocianic HSCN, un lichid uleios, cu miros înțepător, puțin stabil. Spre deosebire de HCN, acidul sulfocianic este un acid tare. Majoritatea sărurilor lui se dizolvă bine în apă (cu excepția AgSCN, CuSCN, Pb(SCN)₂ etc.). Ele sunt numite sulfocianuri sau tiocianuri.

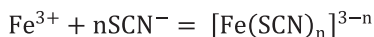
Sulfocianurile manifestă proprietăți de reducător, iar în reacțiile cu unii reducători puternici HSCN și sărurile lui se comportă ca oxidanți.

Reactivul de grupă AgNO₃ formează cu anionul SCN⁻ precipitatul alb cazeinic AgSCN, insolubil în acizi minerali diluați, însă solubil în soluții de NH₃, Na₂S₂O₃, KCN și exces de SCN⁻.

Pentru identificarea anionului SCN⁻ se aplică următoarele reacții.

12.5.1. Reacția cu clorura de fier (III) FeCl₃

Sărurile de fier trivalent în mediu acid colorează soluțiile tiocianurilor în roșu (ca sângele).

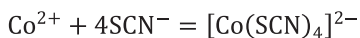


Reacția este împiedicată de anionii acizilor oxigenați (PO₄³⁻, AsO₄³⁻ ș. a.), anionul F⁻ (se formează complexul incolor mai stabil [FeF₆]³⁻) și anionul NO₂⁻ (formează compusul NOSC₂N de culoare roșie).

Efectuarea reacției. La 2-3 picături soluție de KSCN se adaugă 1-2 picături de acid clorhidric și 3-5 picături soluție de FeCl₃. Se observă obținerea unei soluții de culoarea sângelui. Reacția se efectuează în mediul acid pentru a evita precipitarea Fe(OH)₃ (în urma hidrolizei).

12.5.2. Reacția cu sărurile de cobalt (II)

La acțiunea sărurilor de cobalt (II) cu soluțiile de sulfocianură apare o colorație albastră-intens, provocată de formarea anionului complex [Co(SCN)₄]²⁻.



Complexul este mai stabil în solvenți organici.

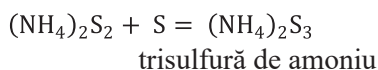
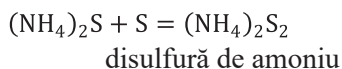
Efectuarea reacției. Într-o eprubetă se iau 2-3 picături de soluție a unei sări de cobalt (II), se adaugă puțin NH₄SCN cristalin sau câteva picături de

soluție saturată de NH_4SCN și conținutul eprubetei se agită bine (până când se dizolvă toată sarea). Se observă apariția colorației albastre.

12.6. Reacțiile de identificare ale anionului sulfură (S^{2-})

S^{2-} este anionul acidului sulfhidric (sulfura de hidrogen), care reprezintă o soluție apoasă a gazului incolor H_2S , cu miros de ouă alterate, foarte toxic. Acidul sulfhidric este acid bibazic foarte slab, reducător puternic, în prezența oxigenului din aer se oxidează depunând sulf. Sub acțiunea oxidanților puternici H_2S se oxidează până la H_2SO_4 . Majoritatea sărurilor lui sunt greu solubile în apă. Unele din ele nu se dizolvă nici în acizi. Sulfurile metalelor alcaline și alcalino-pământoase sunt solubile în apă. De asemenea e solubilă sulfura de amoniu. Ușor solubile sunt și toate sărurile acide, adică hidrogenosulfurile.

Soluțiile apoase de sulfuri ale metalelor alcaline și de amoniu dizolvă sulful și se transformă în polisulfuri:

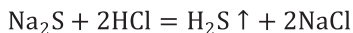


Reactivul de grupă AgNO_3 precipită anionul S^{2-} în formă de Ag_2S - precipitat negru, solubil în acid azotic diluat la încălzire.

Pentru identificarea anionului S^{2-} pot fi folosite următoarele reacții.

12.6.1. Reacția cu acizii minerali

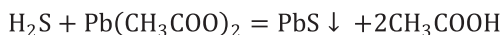
Acizii minerali diluați descompun majoritatea sulfurilor cu eliminarea gazului H_2S .



sau în formă ionică:



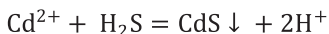
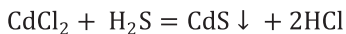
Degajarea sulfurii de hidrogen ușor se recunoaște după miros sau după înnegrirea hârtiei de filtru îmbibate cu soluție de acetat de plumb:



Efectuarea reacției. La 2-3 picături soluție Na_2S se adaugă (în nișă!) 4-5 picături de acid clorhidric diluat și se astupă eprubeta cu un dop cu pâlnie mică. Pâlnia se acoperă cu o hârtie de filtru, umezită cu soluție de acetat de plumb. Se observă înnegrirea hârtiei.

12.6.2. Reacția cu sărurile de cadmiu

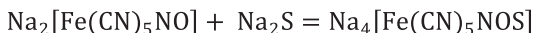
Sărurile de cadmiu dau cu anionul S^{2-} un precipitat caracteristic galben – CdS.



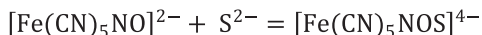
Și sărurile altor cationi formează cu anionul S^{2-} compuși greu solubili diferit colorați.

12.6.3. Reacția cu nitroprusiatul de sodiu $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$

Nitroprusiatul de sodiu în soluție alcalină, formează cu anionul S^{2-} un complex colorat în roșu-violet:



sau în formă ionică:



Colorația roșie-violetă dispare la acidulare.

Efectuarea reacției. La o picătură soluție de Na_2S se adaugă câte o picătură soluții de bază alcalină și de nitroprusiat de sodiu. Se observă apariția colorației roșii-violete.

Reacția poate fi efectuată și altfel: într-o eprubetă se iau 3 - 4 picături soluție de Na_2S și se adaugă (în nișă!) 4 - 5 picături de soluție a acidului clorhidric diluat. Deasupra eprubetei se ține o hârtie îmbibată cu soluție de nitroprusiat de sodiu și cu soluție de NH_3 . Hârtia se colorează în roșu-violet din cauza contactului cu H_2S ce se degajă.

Reacția e împiedicată de ionul SO_3^{2-} .

Pentru identificarea anionului S^{2-} pot fi utilizate și reacțiile de oxidare cu KMnO_4 (are loc decolorarea soluției acide de KMnO_4 și formarea sulfului elementar), H_2O_2 (depunerea S) și $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (se formează sulf elementar și culoarea oranj a $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ trece în verde a Cr^{3+}).

12.7. Reacțiile de identificare ale anionului iodat (IO_3^-)

IO_3^- este anionul acidului iodic HIO_3 , care este un acid tare. Sărurile acidului iodic sunt numite iodați. Majoritatea acestor săruri sunt greu solubile în apă. Ușor se dizolvă în apă iodații alcalini și de magneziu.

Reactivul de grupă AgNO_3 precipită anionul IO_3^- sub formă de AgIO_3 - precipitat alb cazeinic, ușor solubil în amoniac și greu solubil în acid azotic diluat. La încălzire cu acid clorhidric, iodatul de argint trece în AgCl cu degajare de Cl_2 și formare de ICl_3 .

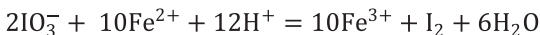
Pentru identificarea anionului IO_3^- se aplică următoarele reacții.

12.7.1. Reacția cu sulfat de fier (II) FeSO_4

Ionii de Fe(II) în mediu acid reduc anionii IO_3^- la iod elementar:



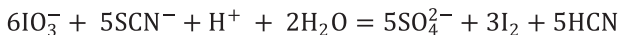
sau în formă ionică:



Iodul elementar se recunoaște: după propria-i culoare, după colorația violetă a unui solvent organic (cloroform, benzen etc.), sau cu ajutorul amidonului.

Efectuarea reacției. La câteva picături soluție de FeSO_4 se adaugă același volum de acid sulfuric diluat, 6-8 picături de cloroform (sau benzen) și cu picătura soluție de KIO_3 . Amestecul se agită; se observă colorarea stratului organic în violet.

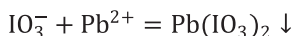
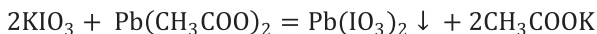
Același efect se obține, dacă în calitate de reducător se ia soluție de tiocianură:



Reducătorii mai puternici (S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) reduc în mediu acid iodații, inițial până la I_2 , iar în exces de reactiv până la anionul I^-

12.7.2. Reacția cu acetatul de plumb $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$

Acetatul de plumb precipită anionul IO_3^- în formă de $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ - precipitat alb, puțin solubil în acid azotic diluat:



12.8. Lucrare de laborator

De efectuat reacțiile analitice ale anionilor din grupa II analitică.

12.9. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții

I. Studiați și recapitulați următoarele subiecte:

1. Reacțiile comune ale anionilor din grupa II analitică, acțiunea reactivului de grupă.
2. Reacțiile analitice specifice ale anionilor din grupa II analitică.
3. Reacțiile farmaceutice ale anionilor din grupa II analitică.

II. Exerciții

1. De ce reactivul de grupă AgNO_3 se utilizează în prezența acidului azotic?
2. Scrieți ecuațiile ionice pentru reacțiile anionilor din grupa a doua cu azotatul de argint. Indicați proprietățile distinctive ale precipitatelor.
3. Ce se întâmplă dacă amestecul de AgCl , AgBr și AgI este tratat cu o soluție apoasă de amoniac?
4. De ce ar trebui să fie adăugată apa de clor cu picătură atunci când sunt identificați ioni de bromură și iodură?
5. La tratarea soluției de analizat cu apa de clor, HCl diluat și clorform, stratul organic se colorează în galben-cafeniu. Ce anion e posibil să fie prezent în soluție?
6. La tratarea soluției de analizat cu AgNO_3 se formează precipitat de culoare galbenă, insolubil în NH_3 și HNO_3 . Ce anion e posibil să fie prezent în soluție?
7. Care anion formează compuși cu miros de migdalii?

13. ANALIZA ANIONILOR DIN GRUPA III ANALITICĂ

Grupa III analitică de anioni include ionii: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- ș. a. Acești anioni nu sunt precipitați de reactivii AgNO_3 și BaCl_2 .

13.1. Reacțiile de identificare ale nitrat (azotat) anionului (NO_3^-)

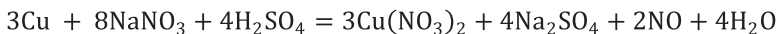
NO_3^- este anionul acidului azotic HNO_3 , care reprezintă unul din cei mai tari acizi. Majoritatea azotaților sunt solubili în apă (excepție fac azotații bazici de bismut și mercur bivalent).

Acidul azotic și azotații în mediu acid sunt oxidanți energici, reducându-se la NO_2 sau NO . În unele cazuri reducerea anionului NO_3^- poate să aibă loc până la N_2 sau chiar până la NH_3 .

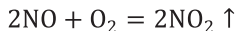
Din cauza solubilității bune a azotaților pentru identificarea lor nu se aplică reacții de precipitare, se aplică practic numai reacții de reducere cu diferiți reducători.

13.1.1. Reacția de reducere cu Cu

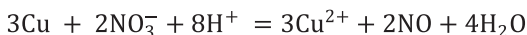
Cuprul metalic în prezența acidului sulfuric reduce anionul NO_3^- la NO , care este un gaz incolor:



Oxidul de azot (II), combinându-se cu O_2 din aer, formează NO_2 de culoare brună-roșcată.



sau în formă ionică:



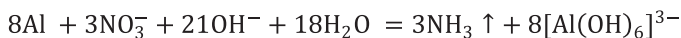
Efectuarea reacției. Se iau într-o eprubetă 4-5 picături soluție a unei sări a acidului azotic, se adaugă 5-6 picături de acid sulfuric concentrat, o bucatică de Cu și se încălzește (în nișă!). Se observă apariția gazului brun.

13.1.2. Reacția de reducere cu Al sau Zn

Aluminiul și zincul în mediu alcalin reduc anionul NO_3^- până la NH_3 :



sau în formă ionică:

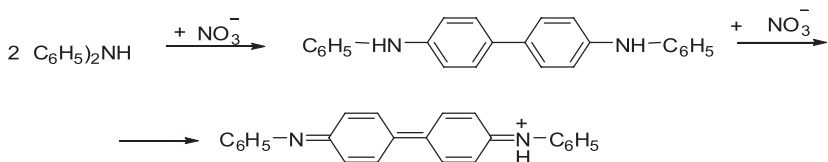


Efectuarea reacției. Într-o eprubetă se iau 3-4 picături soluție de KNO_3 sau NaNO_3 , se adaugă 6-8 picături soluție de NaOH sau KOH și se introduc 1-2 bucățele de aluminiu sau zinc. Pentru a accelera reacția, conținutul eprubetei se încălzește puțin, dar îndată ce amoniacul începe să se degaje activ, încălzirea se oprește. Amoniacul degajat se recunoaște după miros: după înălbăstirea hârtiei roșii de turnesol sau înroșirea hârtiei incolore de fenolftaleină; după înnegrirea hârtiei de filtru, umezite cu soluție de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$; după colorarea în brun-roșcat a hârtiei de filtru, umezite cu soluție de reactiv Nessler.

Reacția este împiedicată de ionii NH_4^+ , NO_2^- , CN^- , SCN^- ș. a. care conțin azot, fiindcă în aceleași condiții pot fi descompuși sau reduși, dând amoniac. Pentru identificarea anionului dintr-o soluție, în care e posibilă și prezența ionilor enumerați mai sus, aceștia trebuie să fie în prealabil înlăturați (CN^- și SCN^- se precipită cu acetat de argint în mediu de acid acetic, NO_2^- se descompune la fierbere cu NH_4Cl sau $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, iar ionul NH_4^+ cu bază alcalină).

13.1.3. Reacția cu difenilamina (*farmacopeică*)

Difenilamina este oxidată de azotați în mediu acid, formând un compus chinoidic de culoare albastră-închis:



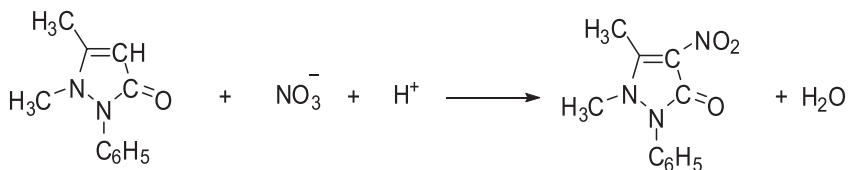
Efectuarea reacției. Pe o sticlă de ceas (sau într-o adâncitură a unei plăci de porțelan) se toarnă 3 picături soluție de difenilamină, 5 picături de H_2SO_4 concentrat și 2 picături de soluție a unei sări a acidului azotic. Se observă apariția culorii albastre.

Difenilamina analogic poate fi oxidată și de anionii NO_2^- , BrO_3^- , IO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ și de alți oxidanți.

Reducătorii puternici (S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ etc.) care sunt oxidați de amestecul de HNO_3 și H_2SO_4 , împiedică reacția.

13.1.4. Reacția cu antipirină

Antipirina formează cu anionul NO_3^- , în mediu puternic acid, nitroantipirină de culoare roșie:



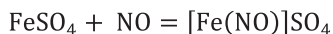
La diluare culoarea roșie trece în roșu-carmin.

Efectuarea reacției. La 2 picături soluție de NaNO_3 (sau alt azotat) se adaugă o picătură soluție apoasă de antipirină cu partea de masă egală cu 5 % și 3 picături de H_2SO_4 concentrat, apoi amestecul se agită cu precauție: apare o culoare roșie-intens.

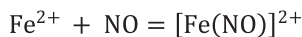
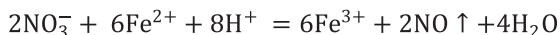
Cu ajutorul acestei reacții se pot diferenția azotații de azoțiți.

13.1.5. Reacția cu FeSO_4

Sulfatul de fier (II) este oxidat de azotați în mediu de acid sulfuric concentrat la sulfat de fier (III), iar excesul de sulfat de fier (II) formează cu oxidul de azot (II) rezultat din reacție o combinație coordinativă de culoare brună $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$.



sau în formă ionică:



Efectuarea reacției. Se iau într-o eprubetă 2 picături soluție de NaNO_3 și un cristal de FeSO_4 , apoi se adaugă încet pe pereții eprubetei o picătură de H_2SO_4 concentrat. În locul de contact al celor două lichide ia naștere un inel brun. Un efect analogic dă și ionul NO_2^- . Reacția este împiedicată și de anionii I^- și Br^- (din cauza oxidării lor de către H_2SO_4 concentrat la iod, și, respectiv, brom elementar).

13.2. Reacțiile de identificare ale nitrit (azotit) anionului (NO_2^-)

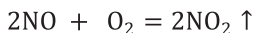
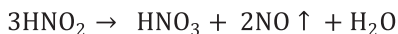
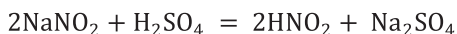
NO_2^- este anionul acidului azotos HNO_2 , care nu este cunoscut în stare liberă, ci numai în soluții apoase diluate. La dezlocuirea din săruri cu ajutorul acizilor HNO_2 se descompune în NO , NO_2 și apă.

Acidul azotos și sărurile lui acționează ca oxidanți cu reducători puternici (S^{2-} , SO_3^{2-} , I^- , Fe^{2+} etc.) și ca reducători cu oxidanți puternici (MnO_4^- , PbO_2 , MnO_2 , ClO_3^- etc.).

Sărurile acidului azotos sunt compuși relativ stabili. În stare solidă unele din ele (NaNO_2 , KNO_2) se topesc fără descompunere, altele (AgNO_2 , NH_4NO_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ etc.) la calcinare se descompun. Majoritatea sărurilor acidului azotos sunt solubile în apă. Cel mai puțin solubil e azotitul de argint (3,8 g/l). Pentru anionul NO_2^- este caracteristic formarea unor compuși complecși, de exemplu: $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ ș. a. Pentru identificarea anionului NO_2^- se folosesc următoarele reacții:

13.2.1. Reacția cu H_2SO_4 (farmacopeică)

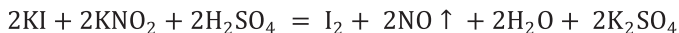
Acidul sulfuric diluat, chiar la rece, substituie din azotiți acidul azotos, care se descompune în NO , NO_2 și apă.



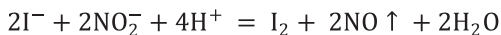
Efectuarea reacției. La 3-4 picături soluție de NaNO_2 se adaugă 6-8 picături de acid sulfuric. Se observă degajarea gazului brun-roșcat NO_2 . Reacția nu este împiedicată de prezența în soluția de analizat a anionului NO_3^- . După cum se vede din ecuația prezentată mai sus, HNO_2 descompunându-se, trece parțial în HNO_3 . Deci această reacție nu poate fi utilizată pentru separarea anionului NO_2^- cu scopul identificării ulterioare a anionului NO_3^- în soluția de analizat.

13.2.2. Reacția de reducere cu KI

Iodura de potasiu în mediu acid este oxidată de azotiți până la iod elementar:



sau în formă ionică:



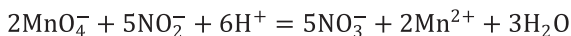
Efectuarea reacției. La 3-4 picături soluție de KNO_2 (sau NaNO_2) se adaugă 4-5 picături de acid acetic și același volum de soluție de KI. Iodul elementar se recunoaște cu amidonul (colorație albastră) sau prin agitarea soluției cu un solvent organic (colorație violetă). Reacția este împiedicată de alți oxidanți (NO_3^- , BrO_3^- etc.).

13.2.3. Reacția de oxidare cu KMnO_4

Permanganatul de potasiu în mediu de acid sulfuric diluat este decolorat de sărurile acidului azotos:



sau în formă ionică:

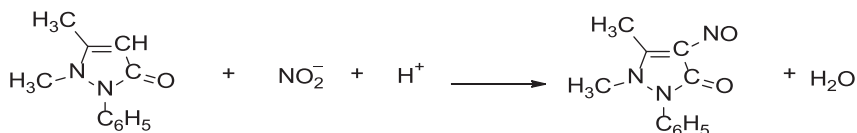


Reacția este împiedicată de alți reducători, însă în lipsa lor, ea poate fi aplicată pentru identificarea anionului NO_2^- în prezența anionului NO_3^- .

Efectuarea reacției. Se iau într-o eprubetă 2-3 picături soluție de KMnO_4 și 3-4 picături de H_2SO_4 diluat. Amestecul obținut se încălzește până la 50-60 °C, apoi se adaugă câteva picături soluție de KNO_2 sau NaNO_2 . Se observă decolorarea soluției de KMnO_4 .

13.2.4. Reacția cu antipirina (*farmacopeică*)

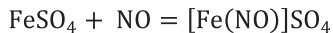
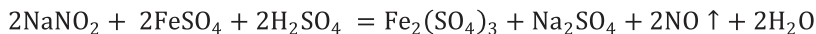
Antipirina formează cu azotii în mediu acid nitrozoantipirina de culoare verde:



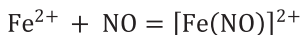
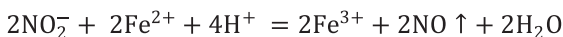
Efectuarea reacției. La 5 picături soluție apoasă de antipirină (cu partea de masă a antipirinei egală cu 5 %) se adaugă 2 picături soluție de NaNO_2 și o picătură de H_2SO_4 concentrat. Amestecul obținut se agită cu o baghetă de sticlă. Se observă apariția culorii verzi.

13.2.5. Reacția cu sulfatul de fier(II) FeSO₄

Sulfatul de fier (II) reduce în mediu slab acid anionul NO₂⁻ până la NO, care formează cu excesul de FeSO₄ complexul [Fe(NO)]SO₄ de culoare brună.



sau în formă ionică:



Spre deosebire de anionul NO₃⁻, azoții pot fi reduși cu FeSO₄ și în prezența acidului acetic diluat. În aceste condiții reacția este aplicată pentru recunoașterea anionului NO₂⁻ în prezența ionului NO₃⁻.

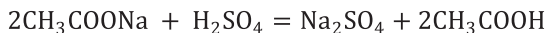
Anionul NO₂⁻ mai poate fi recunoscut prin reacția cu Co(NO₃)₂ și o sare de potasiu (se formează precipitatul K₂Na[Co(NO₂)₆] sau cu acidul sulfanilic și α-naftilamina în mediu de acid azotic (se formează un colorant roșu).

13.3. Reacțiile de identificare ale acetat anionului (CH₃COO⁻)

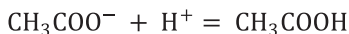
CH₃COO⁻ este anionul acidului acetic CH₃COOH. Acesta reprezintă un acid slab, monobazic. Aproape toate sărurile acidului acetic sunt solubile în apă. Mai puțin solubile sunt acetatul de mercur (I) și acetatul de argint. Pentru identificarea ionului CH₃COO⁻ se folosesc următoarele reacții.

13.3.1. Reacția cu acid sulfuric H₂SO₄

Acidul sulfuric substituie acidul acetic din sărurile lui:



sau în formă ionică:

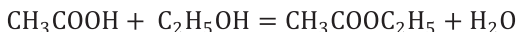
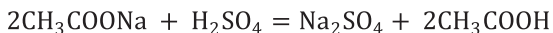


Acidul acetic se recunoaște după mirosul lui caracteristic.

Efectuarea reacției. La 3-4 picături soluție de CH₃COONa se adaugă 4-5 picături de acid sulfuric diluat. Amestecul se încălzește puțin și apoi se miroase. Se simte un miros caracteristic de oțet.

13.3.2. Reacția cu alcool etilic C₂H₅OH (*farmacopeică*)

Alcoolul etilic formează cu sărurile acidului acetic în prezența H₂SO₄ concentrat acetatul de etil cu miros caracteristic de fructe verzi:



Încălzirea și prezența catalizatorului (un cristal de AgNO₃) accelerează reacția.

Efectuarea reacției. Se iau într-o eprubetă 10 picături soluție de CH₃COONa, 15 picături de alcool etilic și tot atâta acid sulfuric concentrat. După 2-3 min de încălzire, conținutul eprubetei se varsă într-o ceașcă de porțelan cu apă rece. Esterul format CH₃COOC₂H₅ se recunoaște după mirosul plăcut de fructe.

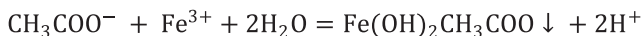
13.3.3. Reacția cu clorura de fier (III) FeCl₃ (*farmacopeică*)

Clorura de fier (III) formează cu acetații un compus coordinativ solubil de culoare roșie-brună, care la diluare cu apă și încălzire ușoară, hidrolizează, formând precipitatul roșu-brun de acetat bazic de fier (III).

Ecuatia globală:



sau în formă ionică:



Efectuarea reacției. La 10 picături soluție de CH₃COONa se adaugă 2 picături soluție de FeCl₃. Apare o colorație roșie de nuanța ceaiului, care, după diluare cu apă și fierbere, trece în precipitat roșu-brun.

Reacția este împiedicată de prezența anionilor I⁻ (sunt oxidați de Fe³⁺ la iod elementar de culoare roșie-brună), SCN⁻ (formarea complexului de culoare roșie-aprins), CO₃²⁻, PO₄³⁻ ș. a. (care precipită ionul de fier(III)). Acești anioni, ușor pot fi înlăturați din soluția de analizat prin acțiunea cu reactivii Ba(NO₃)₂ și AgNO₃.

13.4. Lucrare de laborator

De efectuat reacțiile analitice ale anionilor din grupa III.

13.5. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții

I. Studiați și recapitulați următoarele subiecte:

1. Reacțiile analitice specifice ale anionilor din grupa III analitică.
2. Reacțiile farmaceutice ale anionilor din grupa III analitică.

II. Exerciții

1. Cum pot fi separați anionii grupei III analitice de anionii grupelor I și II?
2. Ce reactivi se aplică pentru efectuarea reacțiilor farmaceutice la identificarea anionului de CH_3COO^- ?
3. Ce reactivi se aplică pentru efectuarea reacțiilor farmaceutice la identificarea anionului de NO_2^- ?
4. Ce reactivi se aplică pentru efectuarea reacțiilor farmaceutice la identificarea anionului de NO_3^- ?
5. Care este efectul analitic al reacției farmaceutice a anionului CH_3COO^- cu H_2SO_4 și $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$?
6. Care anioni pot fi identificați cu antipirina?

14. ANALIZA AMESTECULUI DE ANIONI DIN GRUPELE I - III ANALITICE

Se presupune că în soluția de analizat sunt prezente săruri solubile ale anionilor din grupele I-III (adică săruri ale metalelor alcaline sau de amoniu).

14.1. Încercări preliminare

a) Stabilirea caracterului mediului soluției de analizat. Reacția mediului se determină cu hârtie indicatoare universală. Reacția acidă ($\text{pH} < 2$) a soluției de analizat indică prezența acizilor tari liberi și lipsa în ea a anionilor CO_3^{2-} , SO_3^{2-} și $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Dacă soluția acidă nu are miros, înseamnă că în ea lipsesc anionii S^{2-} și NO_2^- .

În mediu acid, de regulă, nu pot fi prezenți concomitent reducători și oxidanți (I^- și NO_2^- ; I^- și IO_3^- ; S^{2-} și BrO_3^- etc.). Aceasta devine evident dacă consultăm Tabelul 7, în care sunt incluse potențialele standard ale perechilor de oxido-reducere respective. Arsenatii și arseniții nu pot exista împreună cu anionii S^{2-} în mediu acid din cauza precipitării sulfurilor de arsen (As_2S_3 , As_2S_5). În cazul când reacția soluției de analizat este neutră sau alcalină e posibilă prezența diferiților anioni.

b) Proba pentru anionii din grupa I. La 3-4 picături de soluție neutră sau slab alcalină se adaugă 4-5 picături soluție de BaCl_2 . Formarea precipitatului indică prezența anionilor din grupa I analitică.

Dacă la adăugarea soluției de BaCl_2 la soluția neutră de analizat nu se formează precipitat, reiese că majoritatea anionilor grupei I lipsesc. Excepție fac ionii $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, BO_2^- , AsO_3^{3-} și BrO_3^- care pot, totuși, fi prezenți, deoarece aceștia, cu ionul Ba^{2+} , formează precipitate numai în soluții concentrate.

c) Proba pentru anionii din grupa II. La 2-3 picături soluție de analizat se adaugă câteva picături soluție diluată de acid azotic până la $\text{pH} = 1-2$ și 4-5 picături soluție de AgNO_3 . Formarea precipitatului indică prezența anionilor din grupa II analitică. Culoarea lui atestă prezența sau lipsa anionului S^{2-} .

d) Proba pentru anionii-oxidanți. Trei-patru picături soluție de analizat se acidulează cu acid sulfuric diluat și la amestecul obținut se adaugă întâi 1-2 picături de soluție KI, apoi câteva picături soluție de amidon. În

prezența anionilor-oxidanți (IO_3^- , BrO_3^- , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^-) soluția se va colora în albastru (în urma eliminării iodului elementar).

e) Proba pentru anionii-reducători. Câteva picături soluție de analizat se acidulează cu acid sulfuric diluat și se încălzește ușor, după care se adaugă cu picătura soluție diluată de KMnO_4 . Decolorarea acesteia este un semn al prezenței anionilor-reducători (S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I^- , Br^- , NO_2^- , Cl^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CN^- , SCN^-) în soluția de analizat.

Tabelul 7

Potențialele standard de oxidare E° în raport cu potențialul electro-dului standard de hidrogen la 25 °C

Forma oxidată	+ nē	Forma redusă	E° , V
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+$	+ 3 ē	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.69
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+$	+ 10 ē	$\text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1.52
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	+5 ē	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+$	+ 6 ē	$\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.45
$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+$	+ 6 ē	$\text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.44
$\text{Cl}_2\uparrow$	+ 2 ē	2Cl^-	+1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	+6 ē	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+$	+ 4 ē	$\text{N}_2\text{O}\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.29
$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+$	+ 10 ē	$\text{N}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1.24
$\text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$	+ 4 ē	$2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+$	+ 10 ē	$\text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1.19
Br_2	+ 2ē	2Br^-	+1.09
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$	+ 6 ē	$\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.08
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+$	+ ē	$\text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0.98
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	+ 3 ē	$\text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	+ 2 ē	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0.94
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	+ ē	$\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0.80
$(\text{SCN})_2\uparrow$	+ 2 ē	2SCN^-	+0.77
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+$	+ 2ē	$\text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.56
$\text{I}_2\uparrow$	+ 2 ē	2I^-	+0.54
$(\text{CN})_2\uparrow + 2\text{H}^+$	+ 2 ē	2HCN	+0.37
$\text{HCNO} + 2\text{H}^+$	+ 2 ē	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$	+0.35
$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$	+ 8 ē	$\text{H}_2\text{S}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+0.31
$2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$	+ 8 ē	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	+0.29
$\text{S}\downarrow + 2\text{H}^+$	+ 2 ē	$\text{H}_2\text{S}\uparrow$	+0.17
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	+ 2 ē	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0.17
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	+2 ē	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0.09

f) Proba pentru anionii-reducători puternici. La câteva picături soluție de analizat în mediu neutru sau slab acid se adaugă cu picătura soluție diluată de I_2 în KI. Decolorarea acesteia indică prezența în soluția de analizat a anionilor-reducători puternici (SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , S^{2-}).

g) Proba pentru anionii acizilor volatili sau care ușor se descompun. La 5-6 picături soluție de analizat se toarnă 8-10 picături de acid sulfuric diluat. În cazul eliminării unor bule de gaz se conchide că sunt prezenți anionii CO_3^{2-} , NO_2^- , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} și posibil CN^- și CH_3COO^- .

Dacă soluția acidulată încălzită nu are miros specific, reiese că în ea lipsesc anionii NO_2^- , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} , CN^- și CH_3COO^- .

Eliminarea I_2 și Br_2 la încălzirea soluției cu acid sulfuric diluat poate fi cauzată de oxidarea anionilor I^- și Br^- de anionii-oxidanți sau reducerea anionilor IO_3^- și BrO_3^- de unii reducători.

Acțiunea diverșilor reactivi asupra anionilor este prezentată în *Tabelul 8*.

14.2. Identificarea anionilor

Luând drept bază rezultatele obținute în experiențele preliminare, se trece la identificarea diferiților anioni.

Spre deosebire de analiza cationilor, majoritatea anionilor se identifică prin reacții fracționate. Reactivii selectivi, comuni și de grupă se folosesc la analiza anionilor nu atât pentru separarea grupelor și subgroupelor, cât pentru identificarea lor.

Totuși, unele dificultăți pot fi întâlnite la analiza amestecului de anioni, mai ales în cazurile prezenței concomitente a I^- și Br^- , SO_3^{2-} și $S_2O_3^{2-}$, NO_2^- și NO_3^- etc. În aceste cazuri se procedează astfel:

a) Identificarea anionului SO_4^{2-} în prezența lui $S_2O_3^{2-}$

Intr-o eprubetă conică se iau 4-5 picături soluție de analizat și se toarnă același volum soluție de acid clorhidric. În cazul prezenței anionului $S_2O_3^{2-}$ se elimină gazul SO_2 și se depune S elementar. După centrifugare precipitatul se aruncă, iar la centrifugat se adaugă soluție de $BaCl_2$. Formarea precipitatului alb indică prezența anionului SO_4^{2-} .

Pentru identificarea anionului SO_4^{2-} poate fi folosită și reacția cu rodizonatul de bariu.

Produsele reacțiilor anionilor cu unii reactivi

Anionii	Reactivii, efectele analitice					
	BaCl ₂ pH = 7	AgNO ₃ + HNO ₃	H ₂ SO ₄ (diluât)	KI + H ₂ SO ₄	KMnO ₄ + H ₂ SO ₄	I ₂
SO ₄ ²⁻	BaSO ₄ ↓, alb	-	-	-	-	-
SO ₃ ²⁻	BaSO ₃ ↓, alb	-	SO ₂ ↑	-	se decolorează	se decolorează
CO ₃ ²⁻	BaCO ₃ ↓, alb	-	CO ₂ ↑	-	-	-
S ₂ O ₃ ²⁻	BaS ₂ O ₃ *↓, alb	-	SO ₂ ↑, S↓	-	se decolorează	se decolorează
PO ₄ ³⁻	BaHPO ₄ ↓, alb	-	-	-	-	-
C ₂ O ₄ ²⁻	BaC ₂ O ₄ ↓, alb	-	-	-	se decolorează la încălzire	-
B ₄ O ₇ ²⁻	BaB ₄ O ₇ *↓, alb	-	-	-	-	-
AsO ₄ ³⁻	Ba ₃ (AsO ₄) ₂ ↓, alb	-	-	I ₂	-	-
AsO ₃ ³⁻	Ba ₃ (AsO ₃) ₂ *↓, alb	-	-	-	se decolorează	se decolorează
BrO ₃ ⁻	Ba(BrO ₃) ₂ *↓, alb	-	-	I ₂	-	-
IO ₃ ⁻	Ba(IO ₃) ₂ ↓, alb	AgIO ₃ ↓, alb	-	I ₂	-	-
CrO ₄ ²⁻	BaCrO ₄ ↓, galben	-	Cr ₂ O ₇ ²⁻ oranj	I ₂	-	-
Cl ⁻	-	AgCl↓, alb	-	-	se decolorează	-
Br ⁻	-	AgBr↓, galben-pal	-	-	Br ₂	-
I ⁻	-	AgI↓, galben	-	-	I ₂	-
SCN ⁻	-	AgSCN↓, alb	-	-	se decolorează	-
CN ⁻	-	AgCN↓, alb	-	-	se decolorează	-
S ²⁻	-	Ag ₂ S↓, negru	H ₂ S↑, miros	-	se decolorează	se decolorează
NO ₃ ⁻	-	-	-	I ₂	-	-
NO ₂ ⁻	-	-	NO ₂ ↑ roșcat	I ₂	se decolorează	-
CH ₃ COO ⁻	-	-	CH ₃ COOH, miros	-	--	-

b) Identificarea anionului SO_3^{2-} în prezența anionilor $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ și S^{2-}

Se iau într-o eprubetă conică 5-6 picături soluție de analizat, se toarnă același volum soluție de SrCl_2 și se centrifughează. Ionii SO_3^{2-} formează precipitatul SrSO_3 , pe când anionii $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ și S^{2-} rămân în centrifugat. Precipitatul se spală și se tratează cu acid clorhidric. Eliminarea gazului SO_2 se identifică cu ajutorul unei hârtii de filtru îmbibată cu o soluție de KIO_3 și amidon ținută deasupra eprubetei în care are loc reacția. Sub acțiunea lui SO_2 hârtia se înălăbăstrește, fiindcă IO_3^- este redus la iod elementar, care formează cu amidonul un compus de absorbție complex de culoare albastră.

c) Identificarea ionului CO_3^{2-} în prezența ionilor SO_3^{2-} și $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Prezența ionilor SO_3^{2-} și $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ în soluția de analizat împiedică reacția de identificare a ionului CO_3^{2-} cu acizi minerali, ceea ce se explică prin faptul că SO_2 , de asemenea, conduce la tulburarea apei de var (se formează precipitatul alb CaSO_3). Pentru a evita acest lucru, anionii SO_3^{2-} și $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ se oxidează în prealabil. Pentru aceasta la soluția de analizat, înainte de a adăuga acid, se toarnă un surplus (6-7 picături) soluție de H_2O_2 sau KMnO_4 . Apoi se adaugă același volum de acid clorhidric diluat și eprubeta se închide repede cu un dop de gumă, în care e introdusă o pipetă încovoiată, (fig. 16), în care se găsesc 2-3 picături apă de var. Se observă tulburarea soluției de Ca(OH)_2 .

d) Identificarea ionilor PO_4^{3-} și AsO_4^{3-} în cazul prezenței lor comitente. Anionul AsO_4^{3-} se recunoaște ușor trecând prin soluția de analizat, puternic acidulată cu acid clorhidric, un curent de gaz H_2S . Precipitatul se centrifughează și se aruncă, iar în centrifugat se identifică anionul PO_4^{3-} cu molibdatul de amoniu sau cu mixtura magneziană.

e) Identificarea anionului $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ în prezența altor reducători

La o porțiune soluție de analizat se adaugă CaCl_2 în mediu de acid acetic. Anionii grupei II și III rămân în soluție, iar în precipitat se vor afla aproape toți anionii din grupa I analitică. Precipitatul se spală, apoi se tratează cu acid sulfuric. La o ușoară încălzire se adaugă cu picătura soluție diluată de KMnO_4 . În prezența anionilor $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ soluția de KMnO_4 se decolorează. Ionii SO_3^{2-} și $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ în mediu de CH_3COOH , apoi și de H_2SO_4 se descompun și nu împiedică reacția.

f) Identificarea anionului Cl^- în prezența celorlalți anioni din grupa II. Într-o eprubetă conică se iau 2-3 picături de soluție de analizat, se adaugă 4-5 picături soluție de AgNO_3 , se centrifughează și se verifică ple- nitudinea sedimentării. Precipitatul se separă, se spală bine cu apă distilată și apoi se tratează cu soluție concentrată de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ($\omega = 10\%$), agitând amestecul cu o baghetă de sticlă. După centrifugare, la centrifugat se adau- gă HNO_3 . Obținerea unui precipitat alb (o turbureală) indică prezența în so- luția de analizat a anionului Cl^- . Anionul Cl^- poate fi identificat cu AgNO_3 în prezența celorlalți anioni din grupa II dacă precipitarea se face adăugând și reactivii: H_2O_2 , 8-oxichinoleină, HNO_3 și CH_3COOH .

g) Identificarea anionilor I^- și Br^- în cazul prezenței lor conco- mitente. La 3-5 picături soluție de analizat, în care e posibilă prezența concomitentă a anionilor Br^- și I^- se adaugă același volum de acid sulfuric diluat, 6-8 picături de benzen (sau cloroform) și, agitându-se continuu, se adaugă cu picătura apă de clor. La început stratul de benzen (sau cloroform) se colorează în violet (eliminarea iodului elementar), iar la adăugarea unui exces de reactiv, culoarea violetă dispăre (oxidarea I_2 la HIO_3). Mărind treptat volumul de apă de clor adăugat, atingem momentul când stratul solventului organic iarăși se colorează, de data aceasta în galben-brun (oxi- darea Br^- în Br_2).

h) Identificarea I^- și SCN^- în cazul prezenței lor concomitente. Ani- onul I^- se identifică prin reacția de oxidare cu apă de clor la iod elementar, iar anionul SCN^- cu reactivul $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

i) Identificarea I^- și CH_3COO^- în cazul prezenței lor concomitente. Pentru identificarea anionului I^- se aplică o reacție de oxidare la I_2 (numai nu cu Fe^{3+}), iar anionul CH_3COO^- poate fi identificat folosind reacția cu $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ în prezența acidului sulfuric (se formează acetatul de etil cu miros plăcut).

î) Identificarea SCN^- și CH_3COO^- în cazul prezenței lor conco- mitente. Folosirea reactivului FeCl_3 pentru identificarea anionului SCN^- e imposibilă din cauza obținerii aproximativ a aceluiași efect analitic și cu anionul CH_3COO^- .

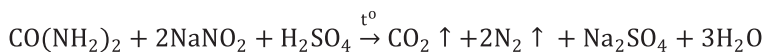
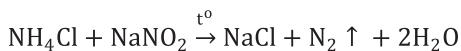
Deci, anionul SCN^- se identifică folosind reactivul $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ sau CoCl_2 , iar anionul CH_3COO^- prin reacțiile cu H_2SO_4 sau cu $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ în prezența acidului sulfuric.

j) Identificarea NO_3^- și NO_2^- în cazul prezenței lor concomitente.

Anionul NO_2^- lesne poate fi identificat în prezența anionului NO_3^- . Pentru aceasta se aplică reacțiile cu reactivii H_2SO_4 , KMnO_4 etc.

Pentru recunoașterea anionului NO_3^- în prezența anionului NO_2^- , ultimul se îndepărtează și numai după aceasta se identifică anionul NO_3^- , aplicând reacțiile cu antipirina, Al sau Zn metalic.

Pentru izolarea anionilor NO_2^- se aplică reacțiile de descompunere a azoților cu săruri de amoniu, uree sau alți compuși ce conțin azot. Are loc reducerea azoților până la azot elementar:



Efectuarea reacției de descompunere a azoților cu ureea. La 8-10 picături soluție în care se presupune prezența anionului NO_2^- se adaugă circa 0,2 g de uree și se agită. La soluția obținută se adaugă 5-7 picături de acid sulfuric diluat. Se observă eliminarea de gaz.

Plenitudinea îndepărtării anionilor NO_2^- se verifică, tratând o picătură din soluția finală cu soluție de KI și amidon în prezența H_2SO_4 .

Reacția de descompunere a azoților cu NH_4Cl se efectuează la încălzire.

De relevat că în toate cazurile de descompunere a azoților, parțial ei trec în azotați. Azoții parțial se oxidează în azotați și la păstrarea lor în soluții apoase. Din aceste considerente pentru identificarea anionilor NO_3^- , după înlăturarea anionilor NO_2^- , se aplică reacția cu Cu și H_2SO_4 care este relativ puțin sensibilă și facilitează evidențierea unor cantități însemnate de azotați.

Identificarea BrO_3^- și IO_3^- în cazul prezenței lor concomitente. Pentru identificarea acestor anioni, de obicei, se folosesc reacții de reducere cu diferiți reducători. Ca rezultat al acestor reacții se obțin Br_2 (culoare brună) și, respectiv, I_2 (culoare violetă) care nu pot fi evidențiați împreună. Din această cauză ne folosim de reactivul de grupă AgNO_3 , care în mediu de acid azotic diluat precipită numai anionul IO_3^- . Astfel se separă acești doi anioni, apoi se identifică prin reacții de reducere până la hlogeni.

14.3. Lucrare de laborator

De efectuat analiza unei soluții în care e posibilă prezența unor anioni din grupele I, II și III.

14.4. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții

I. Studiați și recapitulați următoarele subiecte:

1. Analiza amestecului de anioni.
2. Care este particularitatea analizei anionilor în comparație cu analiza unui amestec de cationi?

II. Exerciții

1. Propuneți mersul analizei următoarelor amestecuri de anioni:

- a) CO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , CH_3COO^- ;
- b) SCN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_3^- , NO_2^- ;
- c) Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} ;
- d) CO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- , Cl^- ;
- e) BrO_3^- , Cl^- , I^- , PO_4^{3-} ;
- f) AsO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- .

2. Cum pot fi identificați în prezența concomitentă anionii:

- a) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ și SO_4^{2-} ;
- b) CO_3^{2-} și SO_3^{2-} ;
- c) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ și SO_3^{2-} ;
- d) Br^- și Cl^- ;
- e) AsO_4^{3-} și PO_4^{3-} ;
- f) Br^- și I^- ;
- g) SCN^- , I^- și CH_3COO^- ;
- h) NO_3^- și NO_2^- .

3. O soluție neutră de analizat nu formează precipitat cu BaCl_2 dar decolorează soluția de iod. Ce anion este prezent în soluția de analizat? Scrieți ecuația de reacție.
4. După acidularea soluției de analizat se formează sulf. Ce anion este prezent în soluția de analizat?
5. Se analizează o soluție de sare necunoscută de potasiu. Când la ea se adaugă soluție acidulată de permanganat de potasiu se observă decolorarea, iar la tratarea cu iodura de potasiu se elimină I_2 . Ce sare s-a analizat? Scrieți ecuațiile de reacție.

6. Despre lipsa căror anioni putem spune dacă la adăugarea H_2SO_4 diluat la soluția de analizat nu se observă nici un efect analitic?
7. Se analizează o soluție necunoscută de sare de potasiu. La tratarea acestei soluții cu BaCl_2 , AgNO_3 și H_2SO_4 nu se observă nici un efect analitic. Însă când la soluția de analizat se adaugă NaOH și Al se elimină amoniac. Ce sare este prezentă în soluție de analizat? Scrieți ecuația de reacție.
8. Prezența căror anioni poate fi presupusă în soluție de analizat, dacă la tratarea ei cu AgNO_3 se formează precipitat negru? Scrieți ecuațiile de reacție.

15. ANALIZA UNUI AMESTEC DE SUBSTANȚE SOLIDE

Analiza modelului de analizat se efectuează conform următorului plan: pregătirea substanței pentru analiză și luarea probei; analiza preliminară; dizolvarea substanței de analizat; analiza cationilor; analiza anionilor.

15.1. Pregătirea substanței pentru analiză și luarea probei

Pentru analiza completă a substanței solide de analizat sau a amestecului de substanțe se ia o probă cu masa de până la 1 g. În cazul când se cere de determinat compoziția medie a unei cantități foarte mari de substanță, proba luată pentru analiză trebuie să corespundă compoziției întregii mase de substanță și se numește **probă medie**. Ea se obține mărunțind o cantitate necesară de substanță în râșnițe speciale sau mojar, după care se cerne prin sită și se amestecă bine. Din amestecul rezultat se ia proba medie.

Proba medie pregătită pentru analiză se împarte în două porțiuni: una pentru analiza propriu-zisă și alta pentru control (contraanaliză). Prima porțiune, la rândul ei, se împarte în trei porțiuni. Una din ele servește pentru analiza preliminară, iar celelalte două pentru analiza cationilor și anionilor.

15.2. Analiza preliminară

Orice analiză calitativă începe cu probele preliminare care relevă prezența sau lipsa unor componenți (cationi, anioni).

Operațiile preliminare dau informații de orientare, necesare pentru alegerea unei metode raționale de analiză sistematică a ionilor.

De obicei în analiza preliminară se utilizează următoarele probe: examenul organoleptic; proba volatilității; colorarea flăcării; obținerea perlelor colorate; proba cu acid sulfuric diluat, acid sulfuric concentrat, acid sulfuric + alcool etilic; comportarea față de alcalii; proba prin reacții redox; comportarea față de diverși solvenți.

15.2.1. Examenul organoleptic

Cercetarea modelului de analizat începe cu examinarea lui cu lupa sau la microscop. Astfel se observă omogenitatea sau neomogenitatea substanței de analizat și chiar se poate obține o oarecare informație privind numărul de componenți din ea.

Cele mai de seamă semne caracteristice care indică prezența unor săruri sunt: culoarea, forma cristalelor, mirosul. Cristalele omogene incolore sau albe atestă lipsa în proba de analizat a cationilor și anionilor colorați (Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^-). Culoarea albastră se datorește sărurilor de cupru (II), roz-de cobalt(II) și mangan (II), verde-de fier (II), nichel (II) și cupru (II), galbenă-de fier (III) și cromați, oranj-de bicromați, violetă-de permanganați.

15.2.2. Proba volatilității

O porțiune mică din substanța de analizat se introduce într-un creuzet de porțelan și se încălzește la flacăra becului de gaz. Temperatura se ridică treptat până la 600 °C. În timpul încălzirii se observă fenomenele: degajare de gaze (dezagregare termică), sublimare, formarea unui reziduu.

La încălzirea unei substanțe necunoscute pot avea loc reacții chimice între unii componenți ce intră în compoziția ei, rezultând o aprindere sau chiar o explozie. Din aceste considerente, inițial se încearcă o cantitate foarte mică din substanța de analizat. E mai indicat de efectuat încălzirea în tubul de călire, care reprezintă un tub din sticlă refractară cu lungimea de 5-6 cm și diametrul de 0,5 cm, prevăzut cu o bulă la capătul închis. Circa 0,1 g de substanță de analizat se introduc în bula tubului de sticlă, care apoi se fixează în poziția orizontală, și se încălzește treptat în flacăra, urmărind modificările pe care le suferă substanța.

În Tabelul 9 sunt prezentate fenomenele ce au loc la încălzirea substanței de analizat și natura substanțelor care le pot cauza.

Dacă substanța de analizat este nevolatilă, atunci în componența ei lipsesc sărurile de mercur și de amoniu, carbonații (care se descompun, formând CO_2), compușii organici, cristalohidrații ș. a.

Fenomenele care au loc la încălzirea substanței de analizat

Fenomenul observat	Substanțele care pot fi prezente (care pot cauza fenomenul observat)
Formarea picăturilor de apă	Cristalohidrați, hidroxizi, compuși organici, săruri bazice sau acide
Degajarea oxigenului	Peroxizi, azotați, clorați, permanganați și alți compuși bogăți în oxigen
Degajarea CO ₂	Carbonați, oxalați și compuși organici
Degajarea NO și NO ₂	Azotați și azotiți
Degajarea Cl ₂ , Br ₂ și I ₂	Cloruri, bromuri, ioduri, hipocloriți, clorați, bromăți, iodați
Degajarea NH ₃	Săruri de amoniu, cianuri, tiocianuri
Degajarea SO ₂	Sulfii, tiosulfați
Topirea substanței de analizat	Azotați, azotiți, acetati, carbonați și sulfați ai metalelor alcaline; alauni, sulfati de fier, zinc, cupru; Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O, Na ₃ AsO ₄ ·12H ₂ O ș a.
Sublimarea completă sau parțială	Substanțe volatile (NH ₄ Cl, Hg ₂ Cl ₂ , HgCl ₂ ș.a.)
Sublimat alb	Săruri de amoniu, Hg ₂ Cl ₂ , HgCl ₂ , PbCl ₂ , As ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ ș.a.
Sublimat galben	HgI ₂ , S, As ₂ O ₃ ș.a.
Sublimat cenușiu sau negru	Ioduri, compuși organici, săruri de mercur și As (are loc formarea de I ₂ , As, HgS etc.).
Reziduu de culoare neagră	Substanțe organice (are loc carbonizarea lor), în acest caz se adaugă KNO ₃ și se prelungește încălzirea până la dispariția cărbunelui; substanțe anorganice ale unor metale grele (se formează oxizi sau metale).
Reziduu alb	Săruri ale metalelor alcaline, alcalinopământoase, de Al etc.

15.2.3. Colorarea flăcării

Introducerea substanței de analizat în zona inferioară de oxidare a flăcării incolore a unui bec de gaz conduce, în cazul prezenței compușilor chimici ai unor elemente, la colorarea flăcării.

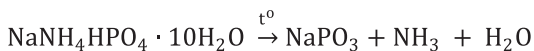
În funcție de natura elementului se observă următoarele culori: sodiu-galbenă, calciu-roșie-cărămizie; stronțiu-roșie-carmin; litiu-roșie-purpurie; potasiu-violetă; bariu-galbenă-verzuie; borul, cuprul și bismutul-verde; plumbul, staniul, stibiul și arsenul albastră-deschis; cuprul (clorură sau bromură) – albastră.

Efectuarea reacției. O sârmă subțire de platină, sudată într-o baghetă de sticlă și cu capătul îndoit sub formă de ureche se introduce într-o soluție concentrată de HCl și apoi în zona oxidantă a flăcării becului de gaz. Sârma se căleşte până când colorația dispăre (în așa fel ea se curăță de impurități). Apoi sârma încălzită se atinge de praful mărunț al unei sări sau se înmoaie în soluția sării și se introduce în zona inferioară a flăcării. Se observă schimbarea culorii flăcării. Sârma de platină poate fi înlocuită cu un bețișor de grafit sau oxid de magneziu.

15.2.4. Reacția de obținere a perlelor colorate

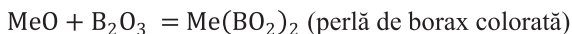
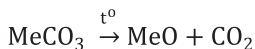
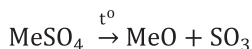
Pe o sârmă de platină sau un bețișor de grafit încălzit în flacără se ia o porțiune mică de borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) sau hidrogenofosfat de sodiu și amoniu ($\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$), se introduce în zona inferioară de oxidare a flăcării becului de gaz și se încălzește până la formarea unei mase sticloase transparente (perlă).

Au loc reacțiile:

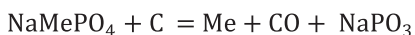
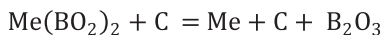


Dacă cu perla obținută se ia o cantitate mică din substanța de analizat și se continuă încălzirea în flacără, mai întâi în zona inferioară de oxidare, apoi în cea de reducere, atunci se va observa colorarea diferită a perlei. Colorarea perlei depinde de natura substanței de analizat, de zona flăcării (oxidantă sau reducătoare) și de temperatură (la cald sau la rece).

În flacăra oxidantă au loc următoarele reacții:



Reacțiile care au loc în flacăra reducătoare:



Deci, culoarea perlei în flacăra reducătoare se datorește metalului liber. În Tabelul 10 sunt prezentate culorile perlelor de borax ale unor elemente.

Tabelul 10

Culorile perlelor de borax ale unor elemente

Elementul	În flacăra oxidantă		În flacăra reducătoare	
	la cald	la rece	la cald	la rece
Bismutul	brună-galbenă	galbenă-deschis	roșie	galbenă
Cromul	verde	verde	verde	verde
Cobaltul	albastră	albastră	albastră	albastră
Cuprul	verde	albastră	roșie	roșie-brună
Fierul	roșie-brună	brună-verde	verde	verde
Manganul	violetă	violetă	violetă	violetă
Nichelul	galbenă	roșie-brună	verde	violetă-cenușie

15.2.5. Proba cu acid sulfuric diluat, acid sulfuric concentrat și $H_2SO_4 + C_2H_5OH$

a) Proba cu acid sulfuric diluat. O porțiune mică de substanță de analizat se tratează cu câteva picături de acid sulfuric diluat și se observă fenomenele care au loc mai întâi la rece și apoi la încălzire. Se pot degaja gaze incolore sau colorate: CO_2 (provenit din carbonați și cianați), SO_2 (provenit din sulfiți și tiosulfați), H_2S (provenit din sulfuri), HCN (provenit din cianuri), vapori de CH_3COOH (proveniți din acetati).

Gazele respective se recunosc după miros, culoare sau se pun în evidență prin alte modalități (consultați reacțiile anionilor respectivi).

b) Proba cu acid sulfuric concentrat. Se ia într-o eprubetă uscată o porțiune mică de substanță de analizat și se adaugă cu picătura acid sulfuric concentrat. Se observă efectele analitice care au loc atât la rece, cât și la încălzire.

În acest caz afară de gazele enumerate mai sus se mai pot degaja:

CO_2 (provenit din substanțe organice), CO (arde cu flacăra albastră și e provenit din cianuri), Cl_2 (din cloruri în prezența substanțelor oxidante), Br_2 (din bromuri), vapori de I_2 (din ioduri), vapori violeti de Mn_2O_7 (din permanganati, care la încălzire se descompun cu explozie).

c) Proba ou acid sulfuric și alcool. Această probă se folosește pentru identificarea în substanța de analizat a acetaților, acidului boric și sărurilor lui.

Pentru recunoașterea acetaților proba se execută într-o eprubetă uscată în care se ia puțină substanță, la care se toarnă etanol și H_2SO_4 concentrat (cu precauție). Degajarea acetatului de etil, care se recunoaște după mirosul plăcut de fructe verzi, indică prezența acetaților.

Analogic se identifică acidul boric și sărurile lui, dar în acest caz procesul se execută într-un creuzet de porțelan, iar conținutului i se dă foc. În prezența boraților se formează boratul de etil, care arde cu flacără verde caracteristică.

15.2.6. Comportarea față de alcalii

Reacția cu hidroxizii alcalini are ca scop identificarea sărurilor de amoniu, mai precis a ionului de amoniu, care pe parcursul analizei poate fi introdus cu anumiți reactivi și devine inutilă recunoașterea lui în procesul ulterior de analiză a cationilor.

Se ia într-o eprubetă puțină substanță de analizat, se adaugă soluție concentrată de NaOH și se încălzește. Degajarea gazului NH_3 cu miros caracteristic indică prezența sărurilor de amoniu. Amoniacul se recunoaște și prin alte modalități (consultați reacțiile cationului de amoniu).

15.2.7. Probe prin reacții redox

Oxidanții și reducătorii care intră în componenta substanței de analizat pot suferi diverse transformări în procesul analizei sistematice, provocate de reacții redox. De aceea trebuie efectuate experiențe preliminare în urma cărora se clarifică prezența oxidanților (cu KI și H_2SO_4) și reducătorilor (cu H_2SO_4 și $KMnO_4$, H_2SO_4 și I_2). Aceste experiențe pun în evidență, în primul rând, prezența anionilor-reducători și a anionilor-oxidanți.

KI în mediu slab acid (H_2SO_4) este oxidat la iod elementar de următorii anioni: NO_2^- , MnO_4^- , CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , IO_3^- , BrO_3^- ș. a.

Soluția de I_2 în mediu neutru sau slab acid este decolorată de anionii puternic reducători: S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , iar soluția acidă de permanganat, și de cei slabi reducători: Cl^- , Br^- , SCN^- , CN^- , NO_2^- etc.

15.2.8. Comportarea față de diverși solvenți

Pentru a trece la dizolvarea substanței de analizat și apoi la analiza cationilor și anionilor din soluția obținută, mai întâi e necesar să clarificăm în ce solvent poate fi dizolvată ea. Informația cu privire la solubilitatea sau insolubilitatea în apă, acizi, alcalii sau alți reactivi conduce la unele concluzii sau presupuneri referitoare la prezența în modelul de analizat a unor substanțe.

Determinarea solubilității se execută cu porțiuni mici de substanță de analizat. Se încearcă mai întâi solubilizarea în apă distilată la rece și la cald, apoi în acizi minerali diluați (HCl, HNO₃, H₂SO₄). În cazul când substanța nu se dizolvă nici în apă, nici în acizi minerali diluați, se încearcă solubilizarea în acizi și baze concentrate, apoi în amestec de HCl și HNO₃ (apa regală).

Rezultatele experiențelor se compară cu datele din tabelul 11.

Chiar dacă substanța de analizat se dizolvă în apă, e rezonabil de încercat solubilitatea în HCl și H₂SO₄, deoarece dizolvarea ei în acizii respectivi indică lipsa în componența substanței date a cationilor Ag⁺, Hg₂²⁺, Pb²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺ și Ca²⁺. Insolubilitatea în acizii enumerați ar putea fi cauzată de prezența substanțelor AgCl, Hg₂Cl₂, PbCl₂, PbSO₄, BaSO₄, SrSO₄, unii sulfizi și oxizi.

Substanța de analizat ar putea să fie parțial solubilă în apă (de exemplu: substanța de analizat constituită din doi componenți, dintre care unul e solubil în apă, iar celălalt nu), de aceea se recomandă de efectuat și o probă la solubilizarea parțială. Pentru aceasta într-o eprubetă se iau circa 0,02-0,03 g de substanță de analizat, se toarnă 1-2 ml de apă distilată și se agită puternic. După centrifugare se iau 2-3 picături de centrifugat, se toarnă pe o lamelă de sticlă și se încălzește deasupra reșoului.

Formarea unei pete specifice pe lamela de sticlă, care reprezintă un reziduu solid, demonstrează solubilitatea parțială a substanței de analizat.

15.3. Dizolvarea substanței de analizat

15.3.1. Dizolvarea în apă

În cazul când substanța de analizat e solubilă în apă, se iau circa 0,2 g din proba respectivă, se dizolvă în 8-10 ml de apă și se începe analiza soluției obținute în conformitate cu schema: evaporarea cu scopul de a concentra soluția, cercetări preliminare, analiza sistematică a cationilor, analiza anionilor.

Dacă modelul de analizat este parțial solubil în apă, atunci soluția apoasă se separă de partea insolubilă prin centrifugare, iar precipitatul se dizolvă în alt solvent și soluțiile respective se analizează separat.

Tabelul 11

Solubilitatea în apă a sărurilor în funcție de anioni

Anionii	Săruri ale metalelor alcaline	Săruri ale metalelor alcalino-Pământoase	Săruri ale metalelor grele	Observații
Acetat	+	+	+	Greu solubili: acetatii de Hg_2^{2+} , Ag^+
Azotat	+	+	+	Greu solubili: unii azotați bazici
Azotit	+	+	+	Greu solubili: $AgNO_3$
Arsenit	+	-	-	-
Arsenat	+	-	-	-
Borat	+	-	-	Unii borați greu solubili se dizolvă în NH_4Cl
Bromat	+	-	-	-
Bromură	+	+	+; -	Greu solubili: $AgBr$, Hg_2Br_2 , $PbBr_2$, $CuBr$, $BiOBr$, $SbOBr$, $Mg(OH)Br$
Carbanat	+	-	-	Carbonații în acizi sunt solubili
Cianura	+	+	-	Cianurile metalelor grele sunt solubile în exces de KCN
Clorura	+	+	+; -	Greu solubili: $AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$, $BiOCl$, $SbOCl$, $Mg(OH)Cl$
Cromat	+	+; -	+; -	-
Fosfat	+	+; -	+; -	Fosfații primari ai metalelor bivalente sunt solubili
Tiosulfat	+	+	+	Greu solubili: tiosulfii de Ag^+ , Ba^{2+} , Pb^{2+}
Iodat	+	-	-	-
Iodura	+	+	+; -	Greu solubili: AgI , Hg_2I_2 , PbI_2 , HgI_2 , CuI , BiI_3
Sulfat	+	-	+	Greu solubili: $PbSO_4$, unii sulfați bazici
Tiocianura	+	+	-	Tiocianurile metalelor grele sunt solubile în exces de KSCN
Oxalat	+	-	-	-
Sulfit	+	-	-	Sulfiții în acizi sunt solubili

15.3.2. Dizolvarea În acizi

Când substanța de analizat complet (sau parțial) e insolubilă în apă, atunci o porțiune din proba respectivă (sau acea parte din probă care nu s-a dizolvat în apă) se dizolvă în acid clorhidric, acid azotic sau apă regală, în funcție de rezultatele încercărilor solubilizării substanței de analizat (consultați compartimentul 15.2.8.). Pentru dizolvare în acid se preferă HNO_3 , iar soluția obținută se încălzește într-o ceașcă de porțelan pentru a o concentra și a înlătura excesul de acid.

15.3.3. Dizolvarea substanțelor insolubile în acizi

Insolubilitatea substanței de analizat în acizi poate fi cauzată de prezența: clorurilor cationilor din grupa II analitică, sulfaților de plumb și ale cationilor din grupa III analitică, a unor oxizi (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 etc.) ș. a.

AgCl se trece în soluție tratându-l cu exces de soluție concentrată de amoniac (se formează complexul $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ iar AgI și AgBr sunt dezagregați acționând cu Zn și H_2SO_4 la încălzire:



Precipitatul negru de Ag se dizolvă apoi în acid azotic ($c(\text{HNO}_3) = 6 \text{ mol/l}$) și se recunoaște ionul Ag^+ cu reacțiile caracteristice pentru el.

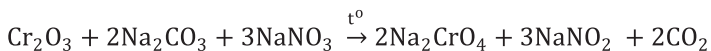
Sulfatul de plumb este dizolvat în exces de acetat de amoniu sau de bază alcalină.

Dezagregarea alcalină, folosită pentru dizolvarea substanțelor insolubile în acizi, se clasifică în câteva tipuri.

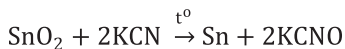
a) Dezagregarea alcalină propriu-zisă. Se efectuează cu ajutorul hidroxizilor alcalini sau carbonaților alcalini. Se folosesc și amestecurile lor. În acest scop într-un creuzet de cuarț, nichel, argint sau platină se ia o porțiune de substanță de dezagregare, la care se adaugă dezagregant solid (NaOH , Na_2CO_3) în exces și se supune topirii. Acest tip de dezagregare se aplică la solubilizarea sulfaților cationilor din grupa III.

b) Dezagregarea alcalină oxidantă. Substanța de analizat se topește cu bază alcalină sau carbonat de sodiu în prezența unui oxidant (NaNO_3 , Na_2O_2 etc.).

Exemplu: topirea oxidului de crom cu un amestec alcătuit din Na_2CO_3 și NaNO_3 conduce la transformarea Cr_2O_3 în Na_2CrO_4 solubil.



c) Dezagregarea alcalină reducătoare. Se efectuează cu ajutorul unui dezagregant cu proprietăți reducătoare. De exemplu: dezagregarea SnO_2 cu KCN.



Staniul metalic în continuare se dizolvă în acid.

d) Dezagregarea alcalină prin sulfurare. Substanța de dezagregare se topește cu un amestec de carbonat alcalin și sulf. Ca rezultat se obțin sulfosăruri solubile.

15.4. Analiza cationilor

Soluțiile obținute la dizolvarea probei substanței de analizat în apă (dizolvarea completă sau parțială) sau în alt solvent (reactiv) se studiază cu scopul identificării cationilor în conformitate cu schema: observații preliminare (culoarea soluției), încercări preliminare (determinarea pH-lui, proba cu reactivii de grupă, identificarea unor ioni cu reactivi specifici), analiza sistematică a cationilor (*Anexa I*).

15.5. Analiza anionilor

Majoritatea anionilor din sistemul de analizat au fost identificați la efectuarea cercetărilor prealabile a modelului de analizat. La această etapă se evidențiază prezența celorlalți anioni și se aplică metoda fracționată cu unele elemente ale analizei sistematice.

15.6. Lucrare de laborator

De efectuat analiza unui amestec de substanțe solide anorganice (lucrare practică de control).

Studentilor facultății de Farmacie li se propune efectuarea analizei calitative a unui amestec de substanțe anorganice medicamentoase.

**Lista substanțelor medicamentoase care pot fi prezente
în modelul de analizat
(se menționează denumirea, formula și proprietățile)**

1. **Acidul boric** – H_3BO_3 . Cristale având forma de foițe lucioase, incolore, translucide, grase la pipăit. Solubil în 24 p. apă.
2. **Sulfatul de aluminiu** – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Cristale albe, bucăți cristaline sau pulbere cristalină albă, fără miros, la aer pierde parțial apa de cristalizare. Solubil în 1,2 p. apă.
3. **Bromura de amoniu** – NH_4Br . Pulbere cristalină albă, higroscopică, fără miros. Prin încălzire se volatilizează. Solubilă în 1,5 p. apă.
4. **Clorura de amoniu** – NH_4Cl . Pulbere cristalină albă, fără miros. Prin încălzire se volatilizează. Solubilă în 3 p. apă.
5. **Azotatul de argint** – AgNO_3 . Cristale incolore, translucide, cu fractură lucioasă, fără miros. La lumină sau în prezența substanțelor organice se înnegrește. Solubil în 0,6 p. apă.
6. **Sulfatul de bariu** – BaSO_4 . Pulbere albă, fină, grea, fără miros. Practic insolubil în apă, în dizolvanți organici, în hidroxizi și acizi diluați.
7. **Azotatul bazic de bismut** – $\text{BiONO}_3 \cdot \text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$. Pulbere fină, albă, fără miros. Practic insolubil în apă. Se dizolvă în acizi minerali.
8. **Carbonatul de calciu** – CaCO_3 . Pulbere fină, microcristalină, albă, fără miros. Practic insolubil în apă. Se dizolvă în acizi cu degajare de CO_2 .
9. **Clorura de calciu** – $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Cristale incolore, foarte deliquescente, fără miros, peste 30° se dizolvă în apa de cristalizare. Solubilă în 0,2 p. apă.
10. **Fosfatul de calciu** – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Pulbere albă, fără miros. Practic insolubil în apă. Se dizolvă în acizi azotic și clorhidric diluați.
11. **Sulfatul de cupru** – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Cristale albastre sau pulbere cristalină albastră. Prin încălzire pierde relativ ușor patru molecule de apă, iar pe a cincea abia la 200-300 °C, transformându-se în sare anhidră de culoare albă. Este ușor solubil în apă.
12. **Fierul redus** – **Fe**. Pulbere fină, grea, neagră-cenușie, fără luciu metalic, fără miros, este atrasă de magnet, practic insolubilă în apă. Se

- dizolvă în acizi clorhidric și sulfuric diluați cu degajare de hidrogen. Fe se mai dizolvă în HNO_3 diluat, formând sarea fierului (III), apă și un produs de reducere a acidului azotic NH_3 sau N_2O și N_2 .
13. **Oxidul de mercur (II) – HgO.** Pulbere galbenă sau galbenă-portocalie, amorfă, fină, grea, fără miros. La lumină se descompune. Prin încălzire se colorează în roșu. La încălzire se descompune și se volatilizează. Practic insolubilă în apă. Se dizolvă în acizi azotic și clorhidric diluați.
 14. **Acetatul de potasiu – CH_3COOK .** Pulbere cristalină albă, fără miros sau cu un miros slab de acid acetic, higroscopic, parțial se topește în apă absorbită. Ușor solubil în apă.
 15. **Bromura de potasiu – KBr.** Cristale incoloro sau pulbere cristalină albă, fără miros. Solubilă în 1,7 p. apă.
 16. **Carbonatul de potasiu – K_2CO_3 .** Pulbere albă, granuloasă, higroscopică, fără miros. Foarte ușor solubil în apă.
 17. **Clorura de potasiu – KCl.** Cristale incoloro sau pulbere cristalină albă, fără miros. Solubilă în 3 p. apă.
 18. **Iodura de potasiu – KI.** Cristale incoloro sau pulbere cristalină albă, fără miros. Solubilă în 0,7 p. apă.
 19. **Permanganatul de potasiu – KMnO_4 .** Cristale de culoare violetă, cu luciu metalic, fără miros. Solubil în 17 p. apă.
 20. **Carbonatul de litiu – Li_2CO_3 .** Pulbere albă, ușoară, fără miros; puțin solubilă în apă.
 21. **Oxidul de magneziu – MgO.** Pulbere albă, ușoară, fără miros, amorfă, la aer se carbonatează. Practic insolubil în apă, dar solubil în acizi diluați.
 22. **Carbonatul bazic de magneziu – $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.** Pulbere albă, ușoară, uneori conglomerată, fără miros. Practic insolubil în apă, dar solubil în acizi diluați cu efervescentă și în soluțiile sărurilor de amoniu.
 23. **Sulfatul de magneziu – $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.** Cristale incoloro, eflorescente, fără miros. Solubil în 1 p. apă.
 24. **Bromura de sodiu – NaBr.** Pulbere cristalină albă, higroscopică, fără miros. Solubilă în 1,2 p. apă.
 25. **Clorura de sodiu – NaCl.** Cristale incoloro sau pulbere cristalină albă, fără miros. Solubilă în 3 p. apă.

26. **Hidrogenocarbonatul de sodiu** – NaHCO_3 . Pulbere cristalină albă, fără miros. Solubil în 12 p. apă.
27. **Iodura de sodiu** – NaI . Pulbere cristalină, albă, higroscopică, fără miros. La aer și lumină se colorează. Solubilă în 0,6 p. apă.
28. **Hidrogenofosfatul de sodiu** – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Cristale incolore, eflorescente. La 35°C se dizolvă în apă de cristalizare; la aer pierde 5 molecule de apă de cristalizare. Devine anhidru la 130°C , solubil în 7 p. apă.
29. **Azotitul de sodiu** – NaNO_2 . Cristale sau bastonașe albe sau gălbui-pal, higroscopice, fără miros. Solubil în 1,5 p. apă.
30. **Sulfatul de sodiu** – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Cristale incolore, transparente, eflorescente, fără miros. La 33°C se dizolvă în apa de cristalizare, la aer pierde apa de cristalizare și se transformă în pulbere. Solubil în 3 p. apă.
31. **Tiosulfatul de sodiu** – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Cristale incolore, transparente, eflorescente, fără miros, se dizolvă în apa de cristalizare la aproximativ 50°C . Solubil în 0,7 p. apă.
32. **Tetraboratul de sodiu (boraxul)** – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Cristale mari, incolore, transparente, eflorescente la aer. La încălzire se topește în apa de cristalizare, pe care o pierde la 350°C și se topește din nou, anhidru la 745°C . Această topitură se solidifică ca sticla. Boraxul topit dizolvă oxizi metalici, dând sticle colorate caracteristice pentru fiecare metal (perla de borax).
33. **Oxidul de plumb** – PbO . Pulbere galbenă sau galbenă-roșietică, fără miros. Practic insolubil în apă, dar solubil în acid acetic, acid azotic și în soluții de hidroxizi alcalini.
34. **Oxidul de zinc** – ZnO . Pulbere albă, fină, amorfă, fără miros. Practic insolubil în apă, dar se dizolvă în acizi minerali diluați, acid acetic și în exces de soluții de hidroxizi alcalini și de amoniac.
35. **Sulfatul de zinc** – $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Cristale. incolore, transparente sau pulbere cristalină albă, fără miros, la aer pierde apa de cristalizare, sunt ușor solubile în apă.
36. **Sulfatul de fier (II)** – $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Cristale de culoare verde deschisă, sau în stare pură de culoare albastră. La supunere în aer uscat, sau temperaturi de 70°C , pierde apa de cristalizare devenind monohidrat care se prezintă sub formă de pulbere incoloră. Solubil în apă.

15.6.1. Mersul analizei amestecului de substanțe anorganice medicamentoase

Pregătirea substanței pentru analiză și luarea probei

A se vedea compartimentul 15.1 din acest capitol.

Analiza preliminară

A se vedea compartimentul 15.2 și proprietățile substanțelor anorganice medicamentoase enumerate mai sus.

Dizolvarea probei substanței de analizat

A se vedea compartimentul 15.3 și schema dizolvării amestecului de analizat (fig. 17).

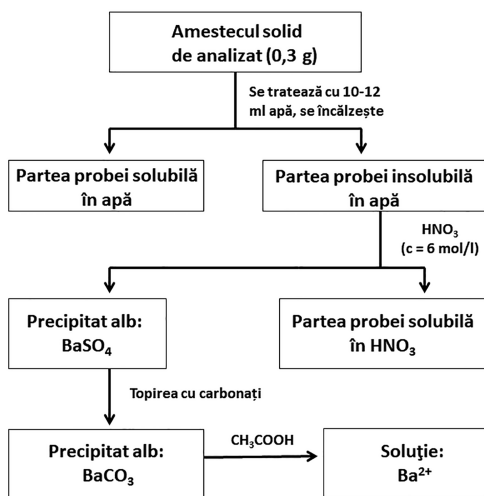


Fig. 17. Schema dizolvării amestecului de analizat

Analiza cationilor în fracția solubilă în apă

a) **Cercetări preliminare.** Soluția incoloră indică lipsa cationului Cu^{2+} și a permanganat-anionului. Deci, în amestecul solid inițial lipsesc substanțele $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ și KMnO_4 . Culoarea albastră-deschis sau violetă a soluției confirmă prezența substanțelor menționate.

Determinarea pH-ului soluției. Într-o porțiune aparte a soluției se determină pH-ul cu ajutorul hârtiei indicatoare universale. Dacă $\text{pH} \approx 7$, atunci în soluție pot fi prezenți cationi din diverse grupe, însă lipsește aci-

dul boric și sărurile ce hidrolizează. În cazul când $\text{pH} < 7$ se presupune prezența acidului boric sau a sărurilor acizilor tari și bazelor slabe (NH_4Cl , NH_4Br , ZnSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4). Mediul bazic sau slab bazic poate fi cauzat de prezența sărurilor acizilor slabi și bazelor tari (K_2CO_3 , NaNO_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, CH_3COOK etc.).

Proba cu Na_2CO_3 . La 3-4 picături soluție de analizat se adaugă soluție carbonat de sodiu. Formarea unui precipitat indică prezența cationilor din grupele analitice II-VI (și, posibil, cationului Li^+), în caz contrar cationii grupelor indicate lipsesc.

Proba cu soluție de HCl . La 6-8 picături soluție de cercetat se adaugă acid clorhidric diluat. Apariția precipitatului alb este dovadă a prezentei cationului Ag^+ . Se confirmă acest lucru încercând solubilitatea precipitatului în exces de soluție amoniacală și iar sedimentarea la acțiunea cu HNO_3 .

Proba cu H_2SO_4 . La 4-5 picături soluție de cercetat se adaugă soluție diluată de acid sulfuric și alcool etilic. Formarea precipitatului alb indică prezența cationului Ca^{2+} .

Proba cu soluție de NaOH . La 3-4 picături soluție de cercetat se toarnă exces soluție de NaOH . Formarea unui precipitat insolubil în exces de bază alcalină poate fi cauzată de prezenta cationilor Mg^{2+} și Cu^{2+} . Dacă precipitatul format se dizolvă în surplus de bază alcalină, atunci se presupune prezenta cationilor Zn^{2+} și Al^{3+} .

Identificarea ionului NH_4^+ . A se vedea reacțiile specifice pentru acest cation.

Identificarea ionului Fe^{2+} . A se vedea reacțiile specifice pentru acest cation.

b) Analiza sistematică. A se vedea schema analizei în *fig. 18*.

Analiza cationilor în fracția acidosolubilă

Conform schemei de dizolvare a probei amestecului de analizat (*fig. 17*), acea parte ce nu s-a dizolvat în apă, se trece în soluție tratând-o cu acid azotic.

În apă sunt practic insolubile sau puțin solubile următoarele substanțe: H_3BO_3 , BiONO_3 , $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, BaSO_4 , CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Fe , HgO , Li_2CO_3 , MgO , $(\text{MgCO}_3)_4$, $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , PbO , ZnO , BaSO_4 .

Toate aceste substanțe, cu excepția BaSO_4 , sunt solubile în acid azotic. Deci, în fracția acidosolubilă e posibilă prezența următorilor cationi: Bi^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Li^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Pb^{2+} și Zn^{2+} .

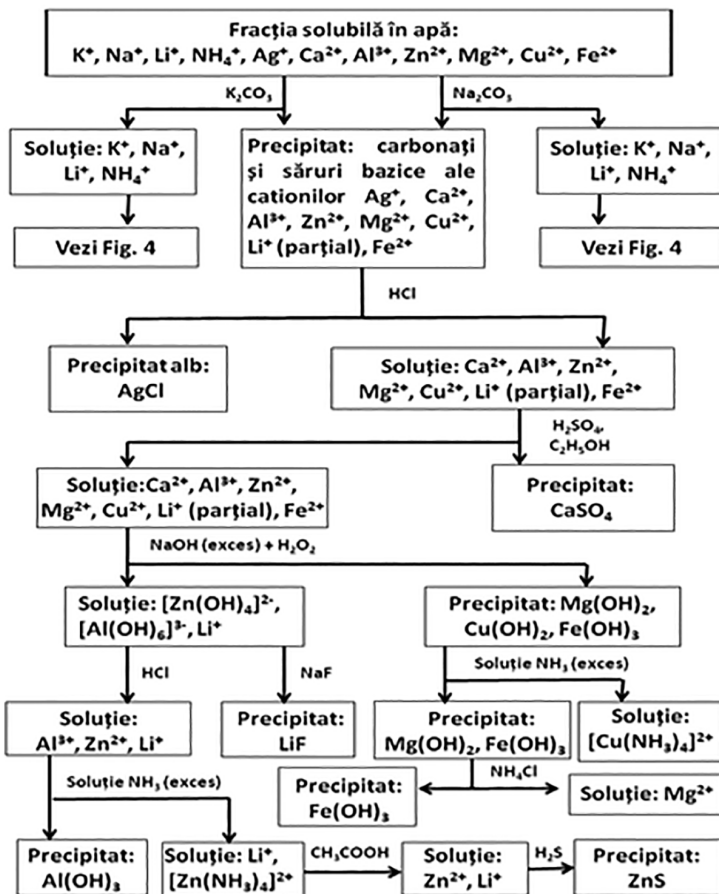


Fig. 18. Schema analizei sistematice a cationilor în fracția solubilă în apă a modelului de analizat

Cercetări preliminare. Soluția incoloră indică lipsa cationului Fe^{3+} și deci lipsa Fe redus în amestecul solid inițial. Culoarea galbenă a soluției poate fi cauzată de prezența cationului Fe^{3+} . Aceasta se confirmă prin reacția cu $K_4[Fe(CN)_6]$ sau $KSCN$.

În porțiuni aparte de soluție de analizat se identifică cationii Bi^{3+} (cu KI sau H_2O), Hg^{2+} (cu o monedă de Cu) și Pb^{2+} (cu HCl).

Analiza sistematică. A se vedea schema analizei în fig. 19.

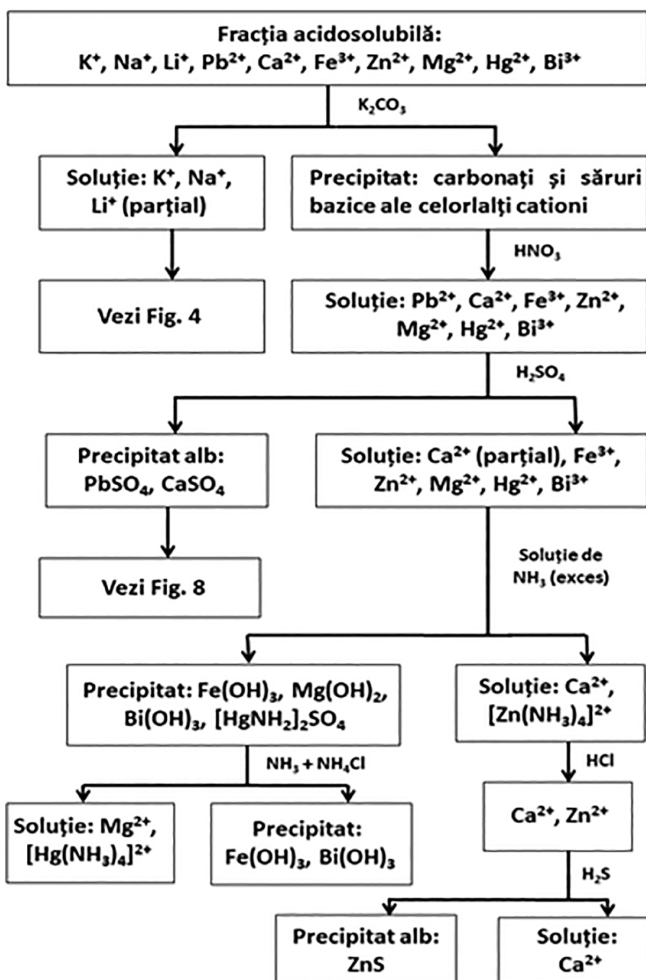


Fig. 19. Schema analizei sistematice a cationilor în fracția acidosolubilă

Analiza rezidului insolubil în apă și acid azotic

Din substanțele care pot intra în componența modelului de analizat numai $BaSO_4$ este insolubil în HNO_3 , deci în acest caz se presupune prezența acestei substanțe. Pentru confirmare, sulfatul de bariu se trece în carbonat, care apoi se dizolvă în acid acetic și se identifică cationul Ba^{2+} prin reacția cu $K_2Cr_2O_7$.

Analiza anionilor

Luând în considerație proprietățile de dizolvare în apă a substanțelor anorganice medicamentoase care pot face parte din componența modelului de analizat, se presupune prezența în fracția solubilă în apă a următorilor anioni: CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, Cl^- , Br^- , I^- , MnO_4^- , NO_3^- , NO_2^- și CH_3COO^- .

Problema prezenței unui șir de anioni enumerați (CO_3^{2-} , HCO_3^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Br^- , I^- , MnO_4^- , NO_2^- și CH_3COO^-) practic a fost rezolvată la etapa cercetărilor preliminare ale modelului solid de analizat. Pentru confirmarea rezultatelor probelor preliminare și identificarea celorlalți anioni menționați, se procedează în dependență de rezultatele analizei cationilor.

Sunt prezenți numai cationi din grupa I analitică. În acest caz în 10 ml de apă se dizolvă 0,2-0,3 g de amestec solid de analizat și în soluția obținută se identifică anionii SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , Cl^- și NO_3^- cu reacțiile caracteristice respective.

Sunt prezenți numai cationi din grupele II-VI analitice. Dacă în soluția de analizat sunt prezenți cationi din grupele II-VI analitice, ei trebuie să fie complet separați. Aceasta se efectuează, deoarece cationii metalelor grele împiedică identificarea unor anioni. Înlăturarea cationilor se realizează prin fierbere cu soluție saturată de carbonat de sodiu. Pentru aceasta la 2-3 ml soluție de cercetat se adaugă circa 1 ml de soluție saturată de carbonat de sodiu și se fierbe 2-3 min, după care precipitatul format se centrifughează și se aruncă. În centrifugat rămân toți anionii din soluția de analizat sub aspectul diferitelor săruri de sodiu. Centrifugatul se neutralizează cu acid acetic diluat și prin reacțiile caracteristice respective se identifică anionii prezenți.

Analiza anionilor în fracția acidosolubilă

Fracția acidosolubilă s-a obținut la dizolvarea în HNO_3 a azotatului bazic de bismut, fosfatului de calciu, carbonaților și oxizilor unor metale. Deci, în acest caz în soluție trebuie de identificat numai anionii PO_4^{3-} și NO_3^- . Din această cauză fracția acidosolubilă se obține din nou, dizolvând proba modelului de analizat (după separarea fracției solubile în apă) în soluție de acid clorhidric, în care apoi se identifică anionul NO_3^- cu difenilamina sau prin reacția cu Cu în mediu acid, iar anionul PO_4^{3-} cu AgNO_3 .

Concluzia generală despre conținutul substanțelor medicamentoase anorganice solide în modelul de analizat se face ținând cont de rezultatele

obținute la fiecare etapă (analiza preliminară, analiza cationilor și anionilor).

15.7. Recapitulare și sistematizare prin întrebări și exerciții

I. Exerciții

1. Sulfatul de magneziu, „sarea amară”, este o substanță folosită în medicina clasică cât și cea naturistă. În scop medical, sulfatul de magneziu este indicat pentru ameliorarea durerilor musculare, în constipație, colecistită și dischinezie biliară, curățarea intestinului înainte de procedurile de diagnosticare. Indicați reactivii, care se aplică pentru analiza calitativă a acestei substanțe medicamentoase:

- A. clorură de bariu
- B. 8-oichinolină
- C. Clorură de cupru(II)
- D. azotat de plumb(II)
- E. hidrogenofosfatul de sodiu

Scrieți ecuațiile reacțiilor.

2. Azotatul de argint, „piatra iadului”, în medicină este folosit ca antiseptic și astringent sub formă de soluții cu o concentrație de 0,5 % azotat de argint în tratamente locale. Indicați reactivii, care pot fi folosiți pentru identificarea cationului și anionului în această substanță medicamentoasă:

- A. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
- B. HCl
- C. H_2SO_4
- D. difenilamina
- E. CH_2O

Scrieți ecuațiile reacțiilor.

3. Iodura de potasiu se recomandă pentru tratamentul și profilaxia tulburărilor datorate deficitului de iod. Indicați reactivii, care pot fi folosiți pentru identificarea cationului și anionului în această substanță medicamentoasă:

- A. AgNO_3
- B. apa de clor
- C. HClO_4
- D. H_2SO_4 (diluată)
- E. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

Scrieți ecuațiile reacțiilor.

4. Hidrogenocarbonatul de sodiu este indicat pentru corectarea acidozei metabolice. Indicați reactivii, care se aplică pentru analiza calitativă a acestei substanțe medicamentoase:

- A. $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$
- B. H_2SO_4
- C. $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$
- Д. MgSO_4
- E. HCl

Scrieți ecuațiile reacțiilor.

5. Dacă acționați la o sare de culoare albă cu o soluție de hidroxid de potasiu și o încălziți, se eliberează un gaz cu un miros înțepător, care colorează hârtia universală umedă în albastru. Alegeți formula pentru această sare:

- A. NaNO_3
- B. NH_4NO_2
- C. NH_4Cl
- D. NaNO_2
- E. NH_4NO_3

6. O substanță cristalină solubilă ușor în apă, se descompune la încălzire cu eliberarea de gaz brun. Cu acid clorhidric formează un precipitat cazeinic alb. Cu difenilamina în acid sulfuric concentrat, dă o culoare violetă. Indicați această substanță:

- A. BiI_3
- B. AgNO_3
- C. AgCl
- D. Co_2O_3
- E. Ag_2SO_4

7. O substanță albă, ușor solubilă în apă, colorează flacăra incoloră a becului de gaz în violet. La tratarea acestei substanțe cu acid acetic se elimină un gaz incolor, care trecând prin apa barită formează un precipitat alb care la rândul său la fel se dizolvă în acid acetic. Alegeți o formulă pentru această substanță:

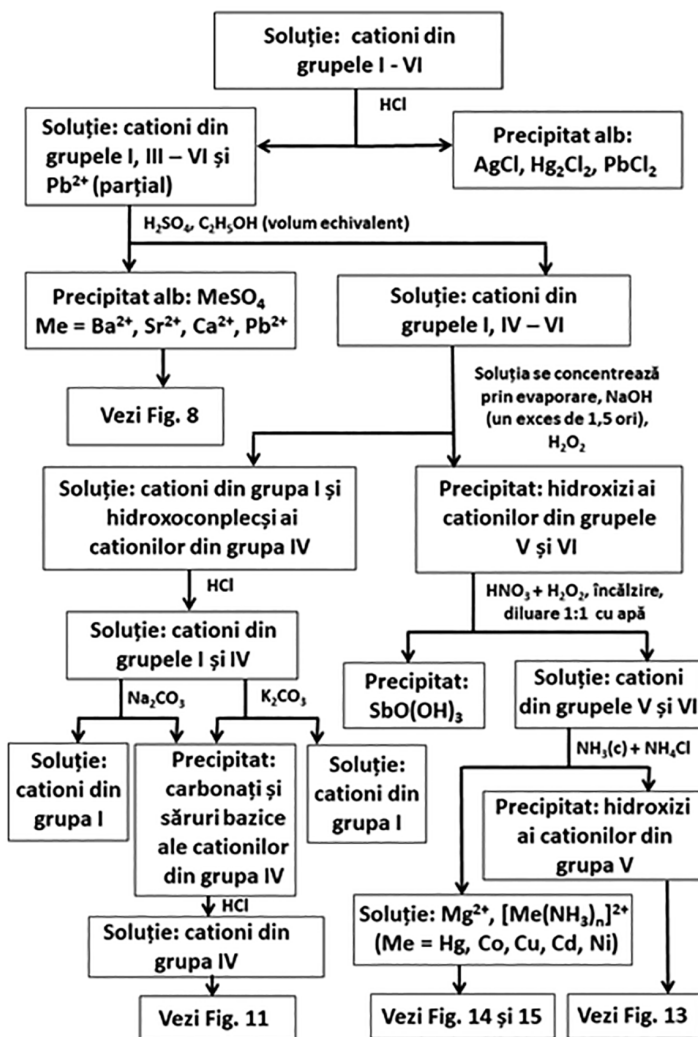
- A. K_2CO_3
- B. Na_2CO_3
- C. KCl
- D. Na_2SiO_3
- E. $Na_2S_2O_3$

8. Ce reacții farmaceutice putem utiliza pentru analiza substanței medicamentoase $NaHCO_3$?

9. Ce reacții farmaceutice putem utiliza pentru analiza substanței medicamentoase $AgNO_3$?

10. Ce reacții farmaceutice putem utiliza pentru analiza substanței medicamentoase KI ?

Schema analizei amestecului de cationi din grupele I – VI analitice



Prepararea reactivilor utilizați în analiza calitativă

REACTIVUL	MODUL DE PREPARARE
1	2
<i>Soluții de acizi</i>	
Acidul acetic, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2 \text{ mol/l}$	Se amestecă 118 ml de acid acetic concentrat cu 884 ml de apă
Acidul azotic, $c(\text{HNO}_3) = 6 \text{ mol/l}$	385 ml de acid azotic concentrat ($\rho = 1,42 \text{ g/ml}$) se diluează cu apă până la 1 L
Acidul clorhidric, $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/l}$	Se amestecă 167 ml de acid clorhidric concentrat ($\rho = 1,19 \text{ g/ml}$) cu 836 ml de apă
Acidul sulfuric, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$	La 945 ml de apă se adaugă cu atenție 55 ml de acid sulfuric concentrat ($\rho = 1,84 \text{ g/ml}$)
Acidul tartric, $c(\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6) = 1 \text{ mol/l}$	150 g de acid tartric se dizolvă în apă și apoi se diluează cu apă până la 1 L
Amoniac, soluție apoasă cu $c(\text{NH}_3) = 2 \text{ mol/l}$	Se amestecă 133 ml de soluție concentrată de amoniac ($\rho = 0,9 \text{ g/ml}$) cu 687 ml de apă
Hidroxidul de potasiu, soluție cu $c(\text{KOH}) = 2 \text{ mol/l}$	112 g de KOH se dizolvă în apă și apoi se diluează cu apă până la 1L
Hidroxidul de sodiu, soluție cu $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/l}$	80 g NaOH se dizolvă în apă și apoi se diluează cu apă până la 1L
Apă de var, $c(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,025 \text{ mol/l}$	Soluție apoasă saturată de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (conține 1,3 g CaO în 1 L)
<i>Reactivi specifici</i>	
Alizarina	Soluție saturată de alizarină – $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})_2\text{SO}_3\text{Na}$ – în alcool etilic (95 %)
Aluminona, soluție de 0,1 %	1 g de aluminonă – $(\text{NH}_4)_3\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_3(\text{COO})_3$ – se dizolvă într-un litru de apă
Sulfura de amoniu	200 ml de soluție concentrată de amoniac se barbotează cu H_2S până la saturare, apoi se adaugă încă 200 ml soluție concentrată de amoniac și se diluează cu apă până la 1L
Tetratiocianatomercuratul(II) de amoniu	În 100 ml de apă se dizolvă 8 g de HgCl_2 și 9 g NH_4SCN
Antipirină, soluție cu $\omega(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{HON}_2(\text{CH}_3)_2) = 5 \%$	5 g de antipirină se dizolvă în 95 ml de apă
Apa de clor	Soluție apoasă saturată de Cl_2
Azotatul de bismut	40,5 g azotat de bismut – $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – se dizolvă în 500 ml de acid azotic cu $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ și apoi se diluează cu apă până la 1 L

Apa de brom	Soluție apoasă saturată de brom
Dimetilgloxima (reactivul Ciugaev)	1 g de dimetilgloximă (diacetildioximă) – $(\text{CH}_3\text{CNOH})_2$ — se dizolvă în 100 ml de alcool etilic (95 %)
Difenilamina	1 g de difenilamină — $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ — se dizolvă în 100 ml de acid sulfuric concentrat ($\rho = 1,84$ g/ml)
Difenilcarbazona	1 g difenilcarbazonă — $(\text{NH}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ - se dizolvă în 100 ml de alcool etilic (95 %)
Ditizona (difeniltiocarbazonă)	0,01 g de ditizonă - $\text{CS}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)_2$ — se dizolvă în 100 ml de CCl_4 sau CHCl_3 . Se păstrează în balonașe din sticlă colorată timp de 35-4 zile.
Apa de ghips	Soluție apoasă saturată de ghips — $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (conține 2,6 g CaSO_4 în 1 L)
Peroxidul de hidrogen, soluție cu $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 3 \%$	10 ml soluție concentrată de peroxid de hidrogen ($\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 30 \%$) se diluează cu apă până la 100 ml
Apa de iod	1,3 g I_2 și 3 g KI se dizolvă în 25 ml de apă și apoi se diluează cu apă până la 1 L
Mixtura magneziană ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$)	100 g $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și 100 g NH_4Cl se dizolvă în apă, apoi se adaugă 50 ml de soluție concentrată de amoniac și se diluează cu apă până la 1 L
Lichidul molibdenic ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$)	În 1 L de apă se dizolvă 150 g molibdat de amoniu; soluția obținută se toarnă în 1 L de acid azotic concentrat ($\rho = 1,2$ g/ml). Se lasă să stea timp de 48 ore, apoi, dacă e necesar, se separă de precipitat. Se păstrează în balonașe din sticlă întunecată.
Reactivul Nessler ($\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$)	115 g HgI_2 și 80 g KI se dizolvă în apă, apoi se diluează cu apă până la 500 ml. Se adaugă 500 ml soluție de bază alcalină cu $c(\text{KOH}) = 6$ mol/l, apoi soluția se decantează de pe precipitat și se păstrează la întuneric
α -Nitrozo- β -naftol (reactivul Ilinski)	18 g de reactiv — $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{OH}$ — se adaugă la 1L soluție de acid acetic cu $\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = 50 \%$. După un timp oarecare lichidul de pe precipitat se decantează cu precauție.
8-Oxichinoleina	2,5 g de 8-oxichinoleină — $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$ - se dizolvă în 100 ml de acid acetic cu $\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = 6 \%$

8-Oxichinoleina și iodura de potasiu (reactiv pentru Bi^{3+})	2 g de 8-oxichinoleină se dizolvă în 4 ml de acid clorhidric cu $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/l}$, se adaugă 80 ml de apă și 4 g de KI, apoi se diluează cu apă până la 100 ml
Hexahidroostibiutul (V) de potasiu	22 g de $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ se dizolvă la încălzire în 1 L de apă și amestecul se fierbe timp de 3-5 min până la dizolvarea completă. La răcire se adaugă 35 ml soluție de KOH cu $c(\text{KOH}) = 6 \text{ mol/l}$ și după un timp oarecare amestecul se filtrează
Hexacianoferatul (III) de potasiu	110 g de sare – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - se dizolvă în apă și apoi se diluează până la 1 L
Hexacianoferatul (II) de potasiu	105 g de sare – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - se dizolvă în apă și apoi se diluează până la 1 L
Hexanitrocobaltatul (III) de sodiu $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	21 g NaNO_2 (c. p.) și 29 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se dizolvă în 50 ml de apă, se acidulează cu 1 ml de acid acetic ($\omega = 80\%$) și după un timp de 24 ore se filtrează, apoi se diluează cu apă până la 100 ml. Se păstrează în balonașe din sticlă întunecată.
Hidrofosfatul de sodiu $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	120 g de sare se dizolvă în apă și se diluează până la 1 L
Nitroprusiatul de sodiu, soluție cu $\omega(\text{Na}_2[\text{Co}(\text{CN})_5\text{NO}]) = 3\%$	3 g de reactiv se dizolvă în 97 ml de apă
Radizonatul de sodiu, soluție cu $\omega(\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6) = 5\%$	5 g de reactiv se dizolvă în 95 ml de apă
Sulfura de sodiu	480 g Na_2S și 40 g de NaOH se dizolvă în 1 L de apă
Arsenatul de sodiu	141 g $\text{Na}_2\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ se dizolvă în apă și se diluează până la 1 L
Arsenitul de sodiu	13 g NaAsO_2 se dizolvă în apă și se diluează până la 1 L
Hexanitrocupratul(II) de sodiu și plumb $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$	2 g NaNO_2 (ce nu conține potasiu în calitate de impurități), 0,9 g de acetat de cupru (II) și 1,6 g de acetat de plumb se dizolvă în 15 ml de apă în prealabil acidulată cu 0,2 ml de acid acetic cu $\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = 30\%$. Reactivul își păstrează utilitatea timp de 3-4 zile.

Clorura de staniu(II)	15 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se dizolvă în 500 ml de acid clorhidric concentrat, se lasă în repaus până se va limpezi complet, apoi se diluează cu apă până la 1 L
Clorura de stibiu(III)	114 g SbCl_3 se dizolvă în apă, se adaugă acid clorhidric până la dispariția precipitatului alb și se diluează cu apă până la 1 L
Acetatul de zinc și uranil	În 55 ml de apă se dizolvă 10 g de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2$ și 30 g $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$, se adaugă 9 ml de acid acetic cu $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 6 \text{ mol/l}$, se încălzește până la dizolvarea completă a sărurilor și se diluează cu apă până la 100 ml, apoi se lasă în repaus timp de 24 ore și se filtrează.

BIBLIOGRAFIE

1. Chirigiu L. M., Chirigiu L., Ganescu A. Chimie analitică, Editura Universitaria, Craiova, 2019.
2. Ledeti A. „Chimie Analitică Calitativă”, Editura Mirton, Timișoara, 2016
3. Budu G. Curs de chimie Analitică. Partea I. Analiza chimică calitativă. Ch.: USMF „Nicolae Testemițanu”, Biblioteca electronică, 2015.
4. Budu G.; Melnic S. Chimie analitică. Probleme și teste. Ch.: CEP „Medicina”, 2009.
5. Dulman V., Bazele chimiei analitice, Editura Tehnopress, 2004.
6. Vlădescu L., Echilibre omogene în chimia analitică, Editura Didactică și Pedagogică, București, 2003.
7. Roman L. Chimie Analitica - Analiza Chimica Calitativa. București, 1999.
8. Radulescu Gh. Chimie Analitica Calitativa. București, 1997.
9. Posipaico V. S., Kozirieva N. A., Logacieva I. P. Metode chimice de analiză. Ch.: „Universitas”, 1992.
10. Dorneanu V., Stan M., Miftode M. Chimie analitici: lucrări practice. Iași, 1990.
11. Farmacopea română. Ed. a 10-a.
12. Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Fundamentals of Analytical Chemistry, Seventh Edition, Saunders College Publishing, 1991.
13. Harvey D., Modern Analytical Chemistry, McGraw-Hill, 2000.
14. Nelson P.G. Introduction to Inorganic chemistry: Key ideas and their experimental bases. Peter G. Nelson and Ventus Publishing Aps, 2011.
15. Strohfeldt, A. Katja. Essentials of inorganic chemistry: for students of pharmacy, pharmaceutical sciences and medicinal chemistry. John Wiley & Sons, Ltd 2015.
16. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. М., Академия, 2012.
17. Ищенко А.А. Аналитическая химия. М., Академия, 2012.
18. Барбалат Ю, Гармаш А, Основы аналитической химии. Практическое руководство, М., Высшая школа, 2003.
19. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М., Мир, 2001.
20. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 2013.
21. Толстоусов В.Н., Эфрос С. М. Задачник по количественному анализу. Л.: „Химия”, 1986.