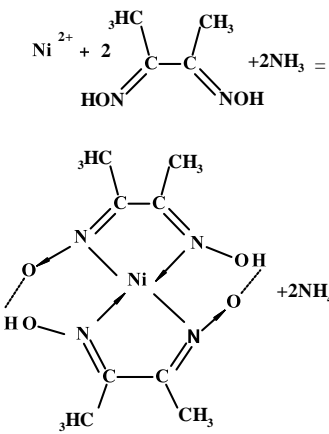
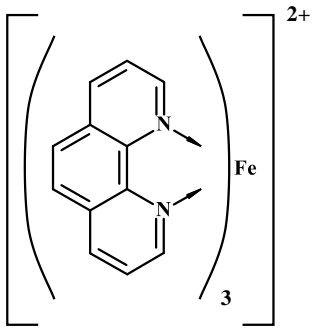
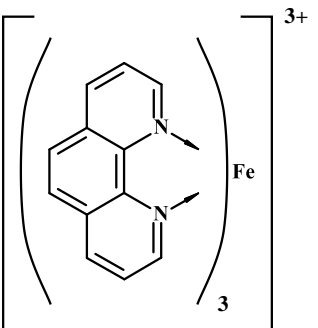


Reacțiile cationilor din grupa aIII-a analitică

Reacțiile ionilor Co^{II} , Ni^{II} , Fe^{II} , Fe^{III}

Reactivul	Reacția și caracterele produsului de reacție			
	Co^{II}	Ni^{II}	Fe^{II}	Fe^{III}
1	2	3	4	5
Sulfura de amoniu	$Co^{II} + HS^- + NH_3 = CoS + NH_4^+$ > precipitat negru care prezintă fenomenul de dimorfism: CoS_α este solubilă în acizi diluați; trece în timp în CoS_β , practic insolubilă în acid clorhidric; > $K_{psCoS_\alpha} = 7 \cdot 10^{-23}$; > $K_{psCoS_\beta} = 1,9 \cdot 10^{-27}$; > CoS_β este solubilă în apă regală: $3CoS + 6HCl + 2HNO_3 = 3CoCl_2 + 3S + 2NO + 4H_2O$	$Ni^{II} + HS^- + NH_3 = NiS + NH_4^+$ > precipitat negru care există în trei modificații: NiS_α este ușor solubilă în acizi și trece în NiS_β și NiS_γ , practic insolubile în acid clorhidric; > $K_{psNiS_\alpha} = 3 \cdot 10^{-21}$; > $K_{psNiS_\beta} = 1 \cdot 10^{-26}$; > $K_{psNiS_\gamma} = 2 \cdot 10^{-28}$; > NiS_β și NiS_γ sunt solubile în apă regală: $3NiS + 6HCl + 2HNO_3 = 3NiCl_2 + 3S + 2NO + 4H_2O$ > are tendința să treacă în stare coloidală, mai ales prin ședere în prezența unui exces de sulfură de amoniu	$Fe^{II} + HS^- + NH_3 = FeS + NH_4^+$ > precipitat negru ; > $K_{ps} = 1 \cdot 10^{-19}$; > solubil în acizi minerali și acid acetic: $FeS + 2H_3O^+ = Fe^{II} + H_2S + 2H_2O$ > nu precipită cu H_2S decât în mediu tamponat cu acetat de sodiu la $pH > 4,5$.	$2Fe^{III} + 3HS^- + 3NH_3 = Fe_2S_3 + 3NH_4^+$ > precipitat negru ; > $K_{ps} = 1 \cdot 10^{-88}$; > solubil în acizi minerali și acid acetic: $Fe_2S_3 + 4H_3O^+ = 2Fe^{II} + S + 2H_2S + 4H_2O$ > nu precipită cu H_2S în mediu acid datorită procesului redox: $2Fe^{III} + H_2S + 2H_2O = 2Fe^{II} + S + 2H_3O^+$

1	2	3	4	5
<p><i>Tiocianații alcalini și de amoniu</i></p>	$\text{Co}^{\text{II}} + 4\text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ <p>> complex solubil albastru intens stabil în solvenți organici; se extrage în amestec de alcool izoamilic (sau amilic) și eter 1:1 (<i>reacția Vogel</i>)¹.</p>			$\text{Fe}^{\text{III}} + 6\text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ <p>> complex solubil roșu-sânge; > în funcție de cantitatea de reactiv se pot forma următoarele combinații: FeSCN^{2+}, $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{2-}$; > se extrag în solvenți organici (de exemplu, amestec de alcool izoamilic și eter)</p>
<p><i>Hexacianoferatul (II) tetrapotasic</i></p>				$4\text{Fe}^{\text{III}} + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ <p>> precipitat albastru (<i>albastrul de Berlin</i>); > $K_{\text{ps}} = 3 \cdot 10^{-41}$; > practic insolubil în acid clorhidric diluat.</p>
<p><i>Hexacianoferatul (III) tripotasic</i></p>			$3\text{Fe}^{\text{II}} + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ <p>> precipitat albastrui (<i>albastrul de Turnbull</i>).</p>	

1	2	3	4	5
<p>Reactivi organici <i>α</i>-dimetil- glioxima</p>		 <p> $\text{Ni}^{2+} + 2 \begin{array}{c} \text{^3HC} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} - \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{HON} \quad \text{NOH} \end{array} + 2\text{NH}_3 =$ $\begin{array}{c} \text{^3HC} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{Ni} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \quad / \\ \text{^3HC} \quad \text{CH}_3 \end{array} + 2\text{NH}_4^+$ </p> <ul style="list-style-type: none"> > precipitat roșu, cristalin; > practic insolubil în amoniac²; > solubil în acizi. 		
<p><i>o</i>-fenantrolina</p>			 <p> $\left[\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \end{array} \right) \text{Fe} \right]^{2+}_3$ </p> <ul style="list-style-type: none"> > complex solubil, roșu 	 <p> $\left[\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \end{array} \right) \text{Fe} \right]^{3+}_3$ </p> <ul style="list-style-type: none"> > complex solubil, albastru

¹Într-o eprubetă se aduc 2-3 picături soluție de analizat, se adaugă câteva cristale NH_4SCN , 1-2 mL amestec alcool izoamilic și eter și se agită energic; stratul de solvent organic se colorează în albastru; reacția este interferată de prezența Fe^{III} , chiar în cantitate mică. Acesta se maschează cu NaF.

²Într-o eprubetă se aduc 2-3 picături soluție de analizat, se adaugă câteva picături α -dimetil- glioximă și 1-2 picături NH_3 diluat.

Reacțiile ionilor Cr^{III} , Mn^{II} , Al^{III} , Zn^{II}

Reactivul	Reacția și caracterele produsului de reacție			
	Cr^{III}	Mn^{II}	Al^{III}	Zn^{II}
1	2	3	4	5
Sulfura de amoniu	$2Cr^{III} + 3HS^- + 3NH_3 + (x+3)H_2O = Cr_2O_3 \cdot xH_2O + 3H_2S + 3NH_4^+$ <p>> precipitat verde-cenușiu, gelatinos; > $K_{ps} = 6,7 \cdot 10^{-31}$; > are caracter amfoter, fiind solubil în acizi și baze alcaline:</p> $Cr_2O_3 \cdot xH_2O + 6H_3O^+ \rightleftharpoons 2Cr^{III} + (x+9)H_2O$ $Cr_2O_3 \cdot xH_2O + 2HO^- \rightleftharpoons 2[Cr(OH)_4]^- + (x-3)H_2O$ <p>$[Cr(OH)_4]^-$ este stabil numai în mediu bazic; la diluare reprecipită $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$; > începe să precipite la pH 4,6 (din soluții $10^{-2}M$), iar la pH 11,2 începe să se dizolve.</p>	$Mn^{II} + HS^- + NH_3 = MnS + NH_4^+$ <p>> precipitat roz-carne care reține multă apă: $MnS \cdot H_2O$; prin fierbere în exces de reactiv se transformă într-o varietate de culoare verde, mai puțin hidratată, $3MnS \cdot H_2O$;</p> <p>> $K_{ps} = 1,1 \cdot 10^{-15}$; > solubil în acizi minerali și acid acetic:</p> $MnS + 2H_3O^+ = Mn^{II} + H_2S + 2H_2O$ <p>> se oxidează în timp, brunificându-se:</p> $MnS + O_2 + H_2O = MnO_2 \cdot H_2O + S$ <p>> nu precipită cu H_2S decât în mediu tamponat cu acetat de sodiu la pH > 6.</p>	$Al^{III} + HS^- + 2NH_3 + 3H_2O = Al(OH)_3 + H_2S + 2NH_4^+$ <p>> precipitat gelatinos translucid; > $K_{ps} = 1,9 \cdot 10^{-33}$; > are caracter amfoter; este solubil în acizi și baze alcaline:</p> $Al(OH)_3 + 3H_3O^+ \rightleftharpoons Al^{III} + 6H_2O$ $Al(OH)_3 + HO^- \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^-$ <p>$[Al(OH)_4]^-$, la pH < 11, reprecipită $Al(OH)_3$;</p> <p>> începe să precipite la pH 3,75 (din soluții $10^{-2}M$), iar la pH > 8 începe dizolvarea, care este completă la pH 10,9;</p>	$Zn^{II} + HS^- + NH_3 = ZnS + NH_4^+$ <p>> precipitat alb, gelatinos; > $K_{ps} = 4,5 \cdot 10^{-24}$; > insolubil în acid acetic; > solubil în acizi minerali:</p> $ZnS + 2H_3O^+ = Zn^{II} + H_2S + 2H_2O$ <p>> precipită cu hidrogenul sulfurat la pH > 1,5; precipitarea este completă în mediu tamponat cu acetat de sodiu:</p> $Zn^{II} + H_2S + 2CH_3COO^- = ZnS + 2CH_3COOH$ <p>> la calcinare se formează ZnO, galben la cald, alb la rece.</p>

1	2	3	4	5
<p><i>Hidroxizii alcalini</i></p>	$2\text{Cr}^{\text{III}} + 6\text{HO}^- + (\text{x}-3)\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{xH}_2\text{O}$ <p>> precipitat verde-cenușiu, gelatinos.</p>	$\text{Mn}^{\text{II}} + 2\text{HO}^- = \text{Mn}(\text{OH})_2$ <p>> precipitat alb, gelatinos; > practic insolubil în exces de reactiv; > solubil în acizi minerali:</p> $\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ = \text{Mn}^{\text{II}} + 4\text{H}_2\text{O}$ <p>> se oxidează în prezența oxigenului atmosferic colorându-se în brun cu formarea oxizilor de mangan la trepte de oxidație III și IV:</p> $4\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 = 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 = 2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $4\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 = 2\text{MnMnO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ <p>> Mn_2O_3 se dizolvă în acid oxalic cu formarea unui complex roz¹:</p> $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{H}[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}^{\text{III}} + 3\text{HO}^- = \text{Al}(\text{OH})_3$ <p>> precipitat gelatinos translucid.</p>	$\text{Zn}^{\text{II}} + 2\text{HO}^- = \text{Zn}(\text{OH})_2$ <p>> precipitat alb, gelatinos; > are caracter amfoter, fiind solubil în acizi la $\text{pH} < 6,8$ și în baze alcaline:</p> $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{\text{II}} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{HO}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ <p>> începe să precipite la $\text{pH} 6,8$ (din soluție 10^{-2}M) și începe să se dizolve la $\text{pH} \sim 11$, dizolvarea fiind completă la $\text{pH} \sim 14$; este stabil la pH cuprins între 6,8 și 8,3. > ușor solubil în amoniac (deosebire de aluminiu):</p> $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ <p>$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ reprecipită în prezența hidrogenului sulfurat ZnS:</p> $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{H}_2\text{S} = \text{ZnS} + 2\text{NH}_3 + 2\text{NH}_4^+$

1	2	3	4	5
<p><i>Amoniacul</i></p>			$\text{Al}^{\text{III}} + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4^+$ <p>> precipitatul este practic insolubil în exces de reactiv.</p>	$\text{Zn}^{\text{II}} + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+$ <p>> precipitatul este solubil în exces de reactiv.</p>
<p><i>Oxina</i> (8-hidroxi-chinolina)</p>			$\text{Al}^{\text{III}} + 3 \left[\text{C}_8\text{H}_6\text{NO} \right] + 3\text{CH}_3\text{COO}^- = \left[\left(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO} \right)_3 \text{Al} \right] + 3\text{CH}_3\text{COOH}$ <p>> precipitat galben - verzui, stabil în mediu tamponat la pH ~ 5²;</p> <p>> solubil în acizi minerali;</p> <p>> solubil în solvenți organici.</p>	

1	2	3	4	5
<i>Oxidantii</i>	Peroxidul de hidrogen³ $2[\text{Cr}(\text{OH})_4]^- + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HO}^- = 2\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}$	PbO₂ în mediu de HNO₃ concentrat (reacția Volhard - Crum) $2\text{Mn}^{\text{II}} + 5\text{PbO}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ = 2\text{MnO}_4^- + 5\text{Pb}^{\text{II}} + 6\text{H}_2\text{O}$ <p>> reacția este pozitivă în absența ionilor care se oxidează ușor în prezența MnO₄⁻ în mediu acid (de exemplu, Cl⁻)⁴.</p>		

¹Într-o eprubetă de centrifugă se aduc 3-4 picături soluție de analizat și se tratează cu NaOH 4M până la reacție bazică; se încălzește pe baia de apă până când precipitatul format se colorează în brun închis; se centrifughează și se decantează soluția; peste precipitat se adaugă picătură cu picătură, sub agitare, soluție de acid oxalic, până la apariția unei colorații roz. În exces de acid oxalic complexul se descompune (soluția se decolorează).

²Într-o eprubetă se aduc 3-4 picături soluție de analizat, se adaugă 1-2 picături CH₃COONa și 2-3 picături oxină și se agită.

³Într-o eprubetă se aduc 3-4 picături soluție de analizat, se adaugă NaOH 4M până la formarea unui precipitat verde-cenușiu gelatinos; se adaugă NaOH 4M în exces până la dizolvarea precipitatului format; peste soluție se adaugă câteva picături H₂O₂ 6%; soluția se colorează în galben.

⁴Într-o eprubetă se aduc 3-4 picături soluție de analizat, se adaugă PbO₂ solid și 4-5 picături HNO₃ conc. Se încălzește pe baia de apă; se observă apariția unei colorații violet.

