

Reacții ale cationilor din grupa a II-a analitică

Reactivul	Reacții și caracterele produsului de reacție				
	Sulfobaze				Sulfoacizi
	Hg^{II}	Bi^{III}	Cu^{II}	Cd^{II}	As^{III}/As^V
1	2	3	4	5	6
<p><i>Hidrogenul sulfurat</i></p>	<p>$Hg^{II} + H_2S + 2H_2O = HgS + 2H_3O^+$</p> <p>➤ precipitat negru; ➤ $K_{ps} = 2 \cdot 10^{-53}$; ➤ $L_R = 5 \mu g$; ➤ $L_D = 2 \cdot 10^{-6}$;</p> <p>din soluția acidulată cu HCl precipită mai întâi sulfocloruri ($2HgS \cdot HgCl_2$), albe, care în exces de reactiv trec în galben, apoi în brun și în final în negru, datorită formării HgS; ➤ practic insolubil în acizi tari și concentrați, sulfură și polisulfură de amoniu; ➤ solubil în apă regală:</p> <p>$3HgS + 2HNO_3 + 6HCl =$ $3HgCl_2 + 3S + 2NO + 4H_2O$</p>	<p>$2Bi^{III} + 3H_2S + 6H_2O = Bi_2S_3 + 6H_3O^+$</p> <p>➤ precipitat brun-negru; ➤ $K_{ps} = 1,6 \cdot 10^{-72}$; ➤ $L_R = 2 \mu g$; ➤ $L_D = 3,3 \cdot 10^{-7}$; ➤ practic insolubil în acizi minerali diluați la rece și în polisulfură de amoniu; ➤ solubil în acid nitric diluat la cald:</p> <p>$Bi_2S_3 + 8HNO_3 = 2Bi(NO_3)_3 + 3S + 2NO + 4H_2O$</p>	<p>$Cu^{II} + H_2S + 2H_2O = CuS + 2H_3O^+$</p> <p>➤ precipitat negru; ➤ $K_{ps} = 8 \cdot 10^{-37}$ ➤ $L_R = 1 \mu g$; ➤ $L_D = 2 \cdot 10^{-7}$;</p> <p>➤ practic insolubil în acid clorhidric concentrat (deosebire de CdS și Sb_2S_3), în acid sulfuric diluat (deosebire de CdS), în sulfuri alcaline (deosebire de HgS și Bi_2S_3) sau de amoniu; ➤ solubil în acid nitric diluat la cald:</p> <p>$3CuS + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 3S + 2NO + 4H_2O$</p> <p>➤ solubil parțial în polisulfuri alcaline și de amoniu, la cald, când se presupune că se formează o tiosare.</p>	<p>$Cd^{II} + H_2S + 2H_2O = CdS + 2H_3O^+$</p> <p>➤ precipitat galben intens; ➤ $K_{ps} = 7,1 \cdot 10^{-28}$; ➤ $L_R = 5 \mu g$; ➤ $L_D = 10^{-6}$;</p> <p>➤ practic insolubil în sulfuri și polisulfuri alcaline și de amoniu; ➤ solubil în acid clorhidric și sulfuric diluați la cald (deosebire de CuS):</p> <p>$CdS + 2HCl = CdCl_2 + H_2S$</p> <p>➤ solubil în acid nitric diluat la cald:</p> <p>$3CdS + 8HNO_3 = 3Cd(NO_3)_2 + 3S + 2NO + 4H_2O$</p>	<p>$2H[AsCl_4] + 3H_2S = As_2S_3 + 8HCl$</p> <p>➤ precipitat galben; ➤ $K_{psAs_2S_3} = 1,43 \cdot 10^{-29}$; ➤ $L_R = 10 \mu g$; ➤ $L_D = 10^{-8}$;</p> <p>$2H[AsCl_6] + 5H_2S = As_2S_5 + 12HCl$</p> <p>➤ $K_{psAs_2S_5} = 10^{-43}$; ➤ precipitat galben; ➤ As_2S_3 și As_2S_5 sunt solubile în mediu bazic la $pH > 7,5$ (hidroxizi alcalini, amoniac, carbonați alcalini și de amoniu, sulfuri și polisulfuri alcaline și de amoniu) cu formare de tiosăruri și oxosăruri.</p>

1	2	3	4	5	6
<i>Hidroxizii alcalini</i>	$\text{Hg}^{\text{II}} + 2\text{HO}^- = \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$ <ul style="list-style-type: none"> > precipitat galben (când este obținut pe cale uscată este de culoare roșie); cele două modifi cații ale HgO au aceeași structură cristalină și se deosebesc numai prin starea lor de diviziune; > $K_{\text{ps}} = 1,4 \cdot 10^{-26}$; > practic insolubil în exces de reactiv; > solubil în acizi minerali diluați, cianuri alcaline, sulfuri alcaline. > HgO se descompune la încălzire în mercur și oxigen 				
<i>Amoniacul</i>			$2\text{Cu}^{\text{II}} + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{CuOH})_2^{2+} + 2\text{NH}_4^+$ <ul style="list-style-type: none"> > precipitat verde albastrui; > solubil în: <ul style="list-style-type: none"> - acizi - exces de reactiv; $(\text{CuOH})_2^{2+} + 6\text{NH}_3 + 2\text{NH}_4^+ = 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ <p style="margin-left: 40px;">Ammina complexă rezultată ($\beta = 5 \cdot 10^{12}$), de culoare albastru intens, reprecipită CuS la adăugare de hidrogen sulfurat.</p>	$\text{Cd}^{\text{II}} + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+$ <ul style="list-style-type: none"> > precipitat alb; > solubil în exces de reactiv: $\text{Cd}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 = [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ <p style="margin-left: 40px;">Ammina complexă ($\beta = 1,78 \cdot 10^7$) reprecipită CdS în prezența hidrogenului sulfurat.</p>	
<i>Hidroliza</i>		$\text{Bi}^{\text{III}} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{BiO}^+ + 2\text{H}_3\text{O}^+$ <ul style="list-style-type: none"> > precipitat alb; > sărurile bazice de bismut, albe, greu solubile au o compoziție variabilă: BiO^+, BiOH^{2+}, $\text{Bi}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{Bi}_3\text{O}_5^{5+}$ etc. > retrogradarea hidrolizei are loc în mediu acid, la $\text{pH} < 1$; > $K_{\text{psBiONO}_3} = 5,01 \cdot 10^{-7}$; 			

1	2	3	4	5	6
<i>Iodura</i>	$\text{Hg}^{\text{II}} + 2\text{I}^- = \text{HgI}_2$ <p>➤ precipitat roșu; ➤ solubil în exces de reactiv cu formarea unui complex incolor:</p> $\text{HgI}_2 + 2\text{I}^- = [\text{HgI}_4]^{2-}$ <p>$[\text{HgI}_4]^{2-}$ în soluție neutră (reactivul Valser) sau acidă (reactivul Mayer) formează cu bazele organice precipitate, care permit identificarea acestora; $[\text{HgI}_4]^{2-}$ în soluție bazică (reactivul Nessler) formează în prezența ionului NH_4^+ un precipitat roșu-brun (a se vedea reacțiile ionului NH_4^+).</p>	$\text{Bi}^{\text{III}} + 3\text{I}^- = \text{BiI}_3$ <p>➤ precipitat negru cu reflexe verzui; ➤ solubil în exces de reactiv cu formarea unui complex de culoare portocalie, extractibil în solvenți organici:</p> $\text{BiI}_3 + \text{I}^- = [\text{BiI}_4]^-$ <p>$[\text{BiI}_4]^-$ în mediu acid (reactivul Dragendorff) formează cu bazele organice precipitate de culoare portocalie, care permit identificarea acestora; precipitatele sunt solubile în solvenți organici.</p>			
<i>Reducătorii</i>		<p>➤ staniții alcalini, în soluție proaspăt preparată, în mediu alcalin, reduc sărurile de bismut la bismut metalic (precipitat negru)¹:</p> $2\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-} = 2\text{Bi} + 3[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$			<p>➤ acidul hipofosforos reduce arsenatii (III) și (V) la arsen metallic; reacția are loc la cald, în mediu acid (hipofosfitii în mediu de acid clorhidric concentrat constituie reactivul Bougault)²</p> $4\text{H}[\text{AsCl}_4] + 3\text{HPO}_2\text{H}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{As} + 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 16\text{HCl}$ $4\text{H}[\text{AsCl}_6] + 5\text{HPO}_2\text{H}_2 + 10\text{H}_2\text{O} = 4\text{As} + 5\text{H}_3\text{PO}_4 + 24\text{HCl}$

¹ Într-o eprubetă se aduc 2-3 picături reactiv Bettendorf ($\text{H}_2[\text{SnCl}_4]$) și se tratează cu soluție NaOH 2M până la formarea unui precipitat alb de $\text{Sn}(\text{OH})_2$; se continuă adăugarea de NaOH 2M până la dizolvarea precipitatului. Peste soluția astfel obținută se adaugă 2-3 picături soluție de analizat; se observă formarea unui precipitat negru de bismut metalic.

² Într-o eprubetă se aduc 3-4 picături soluție de analizat, se adaugă 2 mL reactiv Bougault și se încălzește amestecul pe baia de apă 20 min; se formează un precipitat brun de arsen metallic.