

Norme de protecție, prevenire a accidentelor și măsuri de prim ajutor în laboratorul de chimie

Multe experiențe pot deveni periculoase dacă experimentatorul nu cunoaște natura reactivilor utilizați, caracteristicile acestora și ale aparaturii sau nu este atent la manipularea, respectiv manevrarea lor.

În vederea protecției și prevenirii accidentelor din laboratorul de chimie este necesară respectarea unor reguli numite **NORME**.

Orice accident care survine în laborator trebuie imediat adus la cunoștință cadrului didactic care va aprecia gravitatea lui și va stabili măsurile de prim ajutor, o intervenție imediată putând preveni o agravare a situației.

În cele ce urmează se vor prezenta principalele tipuri de accidente care pot surveni în laboratoarele de chimie, normele de protecție precum și măsurile de prim ajutor care trebuie luate în legătură cu persoana accidentată. Principalele accidente care se pot produce în laboratoarele de chimie sunt: intoxicații, arsuri, traumatisme și electrocutări.

Intoxicațiile pot fi:

- **acute**, produse datorită pătrunderii în organism a unor substanțe toxice, într-o cantitate care depășește limita admisă;
- **cronice** produse în urma pătrunderii unor substanțe toxice în organism în cantități mici, timp îndelungat. Pătrunderea substanțelor toxice în organism se poate produce: pe cale respiratorie (sub formă de fum, ceață, pulbere), pe cale digestivă, prin piele, de unde, prin difuzie ajung în sânge (sulfura de carbon, alcool metilic, mercurul, etc.). În scopul evitării intoxicațiilor, substanțele chimice ca: cianură de potasiu, hidrogen sulfurat, soluție de hidroxid de amoniu concentrat, oxid de carbon, dioxid de sulf, acid cianhidric etc., se vor prepara sau utiliza numai sub nișă.

- Este interzisă testarea substanțelor chimice prin gustare.
- Este interzisă pipetarea prin aspirare cu gura a soluțiilor corozive sau toxice.

La încheierea ședinței de laborator, studenții sunt obligați să facă ordine pe masa de lucru, să predea ustensilele utilizate și să se spele pe mâini.

Măsurile de prim ajutor în cazul intoxicațiilor cu substanțe chimice se aplică diferențiat în funcție de natura reactivului care a provocat intoxicația (tabel I).

Tabel I - Măsuri de prim ajutor în cazul intoxicațiilor cu substanțe chimice.

Substanța toxică	Antidot
F ₂	Hidroxid de amoniu diluat
Cl ₂ ; Br ₂	pulverizarea unei soluții de carbonat de sodiu
H ₂ S	se inspiră aer curat și cantități foarte mici de Cl ₂
NO; NO ₂	se recomandă inhalare de oxigen, lapte și repaus complet
P ₄	soluție de sulfat de cupru 2%
As ₂ O ₃	soluție de oxid de magneziu

Arsurile pot fi:

- *termice*, provocate de contactul cu corpuri fierbinți sau datorită aprinderii substanțelor inflamabile;
- *chimice*, provocate de contactul cu substanțe caustice (baze sau acizi concentrați)

După gravitate, arsurile pot fi de gradul I, II și III. Arsurile de gradul III sunt considerate ca fiind cele mai grave deoarece cuprind o suprafață mare de piele.

La manipularea obiectelor și substanțelor fierbinți (trunchi de șamotă, creuzete, capsule, pânze de azbest, apă fiartă, etc. se recomandă utilizarea, după caz, a cleștelui metalic, a manșoanelor de azbest sau cauciuc, a lavetelor etc.

Vasele din sticlă se încălzesc treptat, pe sita de azbest, pe băi de apă sau nisip; vasele cu precipitate se încălzesc agitând continuu cu o baghetă pentru a se evita depunerea precipitatului.

•Este interzisă aplecarea capului deasupra vaselor în care fierbe o soluție.

•Eprubeta în care se încălzește o soluție se ține înclinată într-o parte, nici spre sine, nici spre vecin, pentru a se evita stropirea în caz de supraîncălzire.

•Este interzisă păstrarea substanțelor inflamabile și a celor volatile în apropierea aparatelor care produc radiații termice.

•Lămpile și becurile de gaz nu se lasă aprinse fără supraveghere.

În cazul arsurilor termice, trebuie, în primul rând, închis gazul sau stinsa sursa care arde, cu ajutorul extincătoarelor, nisipului, prelatelor, trecându-se apoi la acordarea primului ajutor. În cazul arsurilor de gradul I pielea arsă se spală cu o soluție de permanganat de potasiu și apoi se unge cu o cremă protectoare, dezinfectantă, sau se spală locul arsurii cu o soluție de tanin 1%. În cazuri mai grave (arsuri de gradele II și III) accidentatul se transportă imediat la spital.

Arsurile cauzate de substanțe chimice sunt extrem de numeroase și variate. În tabelul II sunt prezentate unele măsuri de prim ajutor care se aplică în cazul arsurilor cu substanțe chimice.

Tabel II - Măsuri de prim ajutor în cazul arsurilor cu substanțe chimice.

Substanța toxică	Antidot
Br ₂	Se spală repede locul cu apă, apoi cu soluție 1/10 NaOH sau NH ₄ OH, din nou cu apă după care se pune o compresă cu soluție concentrată de Na ₂ S ₂ O ₃ (tiosulfat de sodiu). Locul unde s-a produs arsura se unge, cât mai des, cu lanolină sau vaselină.
HF	Soluție CaCl ₂ 2%, soluție 20% MgO în glicerină.
P ₄	Se tamponează și se aplică pe rană pentru scurt timp un pansament cu una din soluțiile: AgNO ₃ (1/1), KMnO ₄ (1/10) sau CuSO ₄ 5%; apoi se spală rana cu apă și se aplică un pansament de vaselină cu violet de metil. Pentru arsurile grave, obligatoriu, ne adresăm medicului specialist.
HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃	Se spală locul cu multă apă, apoi cu o soluție bicarbonat de sodiu 2% pentru neutralizare
NaOH, KOH	Se spală locul cu multă apă apoi cu o soluție de acid acetic 2%

Dacă un pahar cu o soluție acidă sau bazică se răstoarnă pe masă, locul trebuie spălat cu multă apă, neutralizat și uscat.

La efectuarea experiențelor cu acizi, se pot utiliza acizi concentrați numai dacă metoda utilizată prevede special acest lucru. **Acizii concentrați se vor mânui cu multă precauție numai sub nișă.**

Prepararea soluțiilor însoțită de degajare mare de căldură (de exemplu: diluarea acidului sulfuric, prepararea amestecului sulfocromic din acid sulfuric concentrat și dicromat de potasiu etc.) se efectuează în vase de sticlă cu pereții rezistenți pentru a se evita crăparea lor sau în capsule de porțelan.

Diluarea acidului sulfuric concentrat cu apă se face întotdeauna prin introducerea acidului sulfuric în apă, în fir subțire, cu agitare continuă și răcire. Diluarea acidului sulfuric concentrat în apă are loc cu degajare mare de căldură datorită hidratării ionilor HSO_4^- și H^+ . Prin turnarea apei cu $d = 1\text{g/cm}^3$ peste H_2SO_4 concentrat cu $d = 1,84\text{ g/cm}^3$ procesul de hidratare are loc la suprafața acidului. Căldura degajată nu se transmite masei de acid sulfuric și soluția rezultată poate ajunge la fierbere. Vaporii formați pot antrena H_2SO_4 concentrat, producând în acest fel o stropire cu acid sulfuric. În schimb, dacă se toarnă acid sulfuric în apă, picătură cu picătură, acidul sulfuric mai greu, cade la fundul paharului și soluția se încălzește treptat, evitându-se accidentele.

Traumatismele prin lovire pot fi provocate în urma manevrării incorecte a aparatelor grele, buteliilor, la utilizarea necorespunzătoare a sticlăriei etc. Când se introduc tuburi de sticlă în dopuri de cauciuc perforate, acestea trebuie înfășurate într-o pânză și ținute în apropierea părții solicitate mecanic pentru a se evita plesnirea țevii și rănirea mâinilor. Pentru ușoara

alunecare a tubului de sticlă prin dop acesta trebuie umectat cu o soluție de săpun sau detergent.

Este interzisă ungerea ventilelor și manometrelor de la buteliile cu oxigen lichid cu grăsimi sau uleiuri precum și atingerea acestora cu mâinile unse cu grăsimi deoarece se pot produce explozii cu urmări foarte grave.

Electrocutările pot fi provocate de montarea defectuoasă a aparatelor electrice. Aparatele electrice de încălzit (etuve, cuptoare, băi de nisip și apă) se vor așeza pe mese cu suprafața izolată termic. Astfel, instalațiile și aparatele electrice vor fi legate la priză cu împământare. Nu se utilizează aparate cu conductori neizolați sau montați neregulamentar.

Se interzice manipularea aparatelor și instalațiilor electrice din laborator cu mâna umedă.










Studentii care efectuează lucrări practice în laboratorul de chimie trebuie să țină cont de următoarele:

- Studentii au acces în laborator numai în prezența cadrului didactic și numai dacă cunosc lucrarea care urmează să fie efectuată precum și, normele de protecția muncii referitoare la lucrările practice;
- Lucrările vor fi demarate numai după ce studentul este bine documentat asupra modului de lucru și după ce a discutat în detaliu planul lucrării cu cadrul didactic. Se interzice efectuarea altor lucrări în afara celor stabilite, iar în laborator orice problemă neclară studentul este adresată cadrului didactic;
- Studentul trebuie să se prezinte la lucrările practice cu un caiet de laborator și este obligat să folosească halate de protecție din bumbac

pentru protejarea îmbrăcăminții. Înainte de începerea experimentului studenții trebuie să strângă părul lung la spate;

- Studenții sunt obligați să poarte *ochelari de protecție* la toate experiențele cu substanțe agresive și *mănuși* pentru manipularea produșilor corozivi;
- Studenții trebuie să *lucreze de preferință în picioare* și să consulte permanent *pictogramele* de pe etichetele flacoanelor cu substanțe chimice utilizate care indică pericolul prezentat de produsul considerat; trebuie respectate măsurile de protecție corespunzătoare pictogramelor;
- Este strict interzisă gustarea substanțelor chimice din laborator, *să preleveze cu mâna substanțele solide și aspirarea cu gura a substanțelor în stare lichidă*. Pentru preluarea substanțelor chimice în stare solidă se vor utiliza spatule speciale, iar pentru aspirarea lichidelor se vor folosi fie para de cauciuc, fie pipete automate, fie pentru a lua o cantitate mică de lichid se introduce pipeta în lichid. Astfel, când lichidul s-a ridicat în pipetă prin capilaritate, se acoperă capătul liber al pipetei cu degetul, după care se scoate pipeta din lichid, menținând degetul pe pipetă, până în momentul pipetării;
- Înainte de a deschide o sticlă cu reactivi se va *citi cu atenție eticheta* și se vor identifica *pictogramele* ce indica pericolele pe care le prezinta reactivul respectiv. *Nu se va mirosi niciodată direct o substanță chimică*; prin mișcarea mâinii, cu precauție se îndreaptă vaporii sau gazele spre nas

Tabel III. Pictogramele de pe etichetele sticlelor cu reactivi si pericolele pe care le indica

Pictogramele de pe sticlele cu reactivi in conformitate cu GHS*				
Pericol fizic				
				
Substante explozive	Lichide inflamabile	Lichide oxidante	Gaze sub presiune	Substante cotozive
Pericol pentru sanatate			Pericol pentru mediu	
				
Toxicitate acuta	Iritant pentru piele	CMR ¹⁾ , STOT ²⁾ periculos la aspirare	Periculos pentru mediul acvatic	

* GHS - Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals

1) carcinogen, mutagen, toxic pentru sistemul reproducator

2) actiune specifica asupra unor organe (Specific Target Organ Toxicity)

- Studenții trebuie să se asigure întotdeauna că recipientele pe care doresc să le încălzească (obligatoriu folosind *site metalice de azbest*) pot fi utilizate fără a produce accidente; recipientele din sticlă fierbinți *nu se răcesc brusc în apă și nici nu se așază pe suprafețe reci*;
- Reactivii se manevrează în așa fel încât să se evite impurificarea lor. După efectuarea experiențelor cu substanțe care pot fi recuperate

(azotat de argint, iod, alcool etilic), acestea nu se aruncă ci se depozitează în vase speciale;

- În cursul lucrărilor fiecare student trebuie să fie preocupat permanent de economisirea consumului de reactivi, apă distilată, curent electric, gaz,
- Este strict interzis fumatul precum și, consumarea băuturilor alcoolice sau drogurilor, păstrarea și consumarea alimentelor în laborator; studentul va evita deplasările inutile prin laborator pentru a nu se produce accidente sau stânjeni colegii;
- În laborator se va păstra ordine și curățenie perfecte; se interzice îngrămădirea obiectelor necesare pentru desfășurarea lucrării practice pe masa de lucru, acestea punându-se la loc imediat după utilizare.
- Observațiile și datele experimentale obținute în timpul efectuării lucrărilor practice și calculul rezultatelor se notează în caietul de laborator. Înregistrarea rezultatelor experiențelor precum și interpretarea lor trebuie astfel făcute încât să fie înțelese atât de studentul care le-a efectuat cât și de oricare altă persoană care ar consulta caietul de laborator.



**Interzis Consumul
de alimente si
bauturi**



**Purtarea halatului este
obligatorie**



Fumatul interzis

1. Sticlărie și ustensile utilizate în laborator

O problemă deosebit de importantă pentru buna organizare a muncii în laboratoarele de chimie, o constituie dotarea cu materiale și ustensile adecvate precum și cunoașterea condițiilor corecte de utilizare a acestora.

În laboratoarele de chimie se utilizează vase și ustensile confecționate din sticlă specială termorezistentă (tip Jena, Pyrex, Duran etc), porțelan, faianță, metal, lemn și plastic sau combinate între ele.

Recipientele din plastic (fie ca este vorba despre polipropilenă, policarbonat, sau Teflon) sunt în general inerte din punct de vedere chimic și rezistente la acizi și baze. Înainte de utilizarea lor cu acizi, baze tari sau solvenți organici însă absolut necesară consultarea specificațiilor producătorului (disponibil cel mai frecvent pe site-ul web al acestuia sau la adresa <http://www.coleparmer.com/TechInfo/ChemComp.asp>)

Sticla se găsește sub formă de semifabricate (baghete și tuburi de diverse dimensiuni și calități) sau sub formă de obiecte finite (piese de legătură și vase de laborator). În funcție de compoziție și tehnologia de fabricație se cunosc mai multe tipuri de sticlă, care diferă în funcție de rezistența mecanică și caracteristicile termice. În experimente se folosesc vase cu pereți subțiri, din sticlă ușor fuzibilă (în special pentru încălzirea lichidelor), vase cu pereți subțiri din sticlă greu fuzibilă (pentru încălzirea puternică a lichidelor sau variații bruște de temperatură) precum și vase din sticlă cu pereți groși pentru operații care nu necesită încălzire. Menținerea reactivilor odată preparați se realizează în vase de sticlă cu pereți groși.

Din sticlă se confecționează marea majoritate a obiectelor necesare realizării experimentelor în laborator: eprubete (gradate sau negradate) de

diferite dimensiuni, eprubete de centrifugă, sticle de ceas, pahare Berzelius, flacoane conice Erlenmeyer, baloane cu fund plat, baloane cu fund rotund, baloane tip Kjeldahl, baloane cu fund rotund și cu tub lateral tip Würt, cristalizoare, pâlnii de filtrare, pâlnii de siguranță, pâlnii de separare, fiole de cântărire, exicatori, refrigerente, pisete, termometre etc. Pentru măsurarea cu exactitate a unor volume de lichide se întrebunțează baloane cotate, cilindri gradați, pipete, biurete etc. (figura 1).

O clasificare a sticlăriei utilizate în laboratoarele de chimie se poate face după destinația utilizării: pentru reacții calitative sau pentru dozaj. Astfel, sticlăria utilizată în reacțiile calitative este compusă din: eprubete, capsule, pâlnii, pahare Berzelius, pisete, spatule, baghete din sticlă pentru agitare etc.; pentru dozaje sunt utilizate: biurete, pipete din sticlă, agitator magnetic și bară magnetică învelită cu teflon, eprubete gradate, pahare Berzelius, flacoane Erlenmeyer, pisete cu apă distilată etc.

Tipul cel mai simplu al unui vas de laborator este *eprubeta*, care are forma unui tub de sticlă închis la un capăt și care se menține în timpul experimentului în suporturi speciale denumite *stative*. În cazul în care, într-un protocol de lucru, eprubeta trebuie încălzită la un bec de gaz, se utilizează un clește de lemn și se evită orientarea capătului deschis spre proprii ochi sau alte persoane.

Pentru executarea reacțiilor care nu decurg la temperaturi prea înalte, a operațiilor de dizolvare, fierbere etc., se utilizează baloane și pahare de laborator de diferite capacități. Vasele conice sunt utilizate, în special, pentru efectuarea operațiilor de titrare.

Paharele Berzelius, vasele Erlenmeyer și baloanele cu fund plat sunt confecționate de regulă din sticlă terorezistentă pentru a rezista la încălzirile

repetate și au capacități cuprinse între 25-3000 ml. Trebuie menționat faptul că vasele de sticlă cu pereți groși sunt mai puțin rezistente la încălzire decât cele cu pereți subțiri.

O altă categorie de vase din sticlă de importanță deosebită pentru efectuarea lucrărilor de laborator o constituie vasele din sticlă care prezintă gradații, destinate măsurării volumelor de lichide: *baloane cotate*, *biurete*, *pipete*, *cilindrii gradați* etc.

Baloanele cotate sunt utilizate la prepararea soluțiilor de concentrații determinate și pentru măsurarea exactă a volumelor de lichide. Ele au formă de pară sau sferică, cu fund plat și gâtul lung și îngust, pe care se trasează reperul ce delimitează capacitatea nominală care variază între 25-3000 ml.

Pentru măsurători de mare precizie se utilizează *biuretele* (la titrări) care pot măsura cu o precizie de 0,1ml la biuretele obișnuite și 0,01-0,02 ml la microbiurete. Aceste sunt fixate pe stativ speciale cu ajutorul unor cleme, astfel încât biureta să fie perfect verticală. De menționat este faptul că, atunci când se introduce lichidul în biuretă (cu ajutorul unei pâlnii), acesta se pune încet pentru a se evita formarea bulelor de aer. În cazul în care acestea apar ele trebuie eliminate fie prin înclinarea biuretei, fie prin surgerea bruscă a unui jet de lichid.

Cilindrii gradați sunt utilizați la măsurarea volumelor de lichide. Ei sunt confecționați din sticlă groasă pe care se gradează la exterior diviziuni care indică volumul în mililitri. La partea superioară este marcată capacitatea totală, care variază între 5-2000 ml. Măsurarea volumului unui lichid cu cilindru gradat, care este transparent și udă pereții vasului, se așează cilindrul pe o suprafață orizontală și se introduce în el lichidul până când marginea de jos a meniscului este tangentă la gradația respectivă.

Pâlniile se utilizează pentru filtrarea sau separarea lichidelor și pot fi de mai multe tipuri: *pâlnii de filtrare* (simple de sticlă, Büchner – pentru filtrarea la vid care sunt confecționate din porțelan sau sticlă), *pâlnii de separare* (folosite pentru separarea lichidelor), *pâlnii de picurare* (folosite pentru picurarea unor cantități de lichide).

Sticlele de ceas se folosesc pentru cântărirea substanțelor, pentru acoperirea paharelor etc.

Cântărirea diverselor substanțe se realizează cu ajutorul *fiolelor de cântărire*. Pentru uscarea lentă și conservarea substanțelor care absorb cu ușurință umiditatea din aer se folosesc aparate etanșe care prin substanțele componente (clorură de calciu anhidră, anhidridă fosforică etc.) absorb apa numite *exicatoare*. Acestea prezintă deasupra absorbantului (o substanță higroscopică – clorura de calciu anhidră) o placă de porțelan cu găuri, care permit circulația aerului în exicator. Pe această placă se așază produsul destinat uscării (într-o fiolă, într-un creuzet etc.). Dacă în exicator se introduc pentru răcire vase fierbinți, acesta trebuie lăsat câteva minute exicatorul întredeschis, pentru a permite ieșirea aerului cald, după care acesta se închide.

Frecvent utilizate în laboratoarele de chimie sunt instalațiile denumite *refrigerente* care servesc la răcirea gazelor sau vaporilor precum și, cel mai adesea la condensarea acestora. Pentru asamblarea diferitelor părți componente ale unei instalații se folosesc diferite piese de legătură, de preferință prevăzute cu șlifuri.

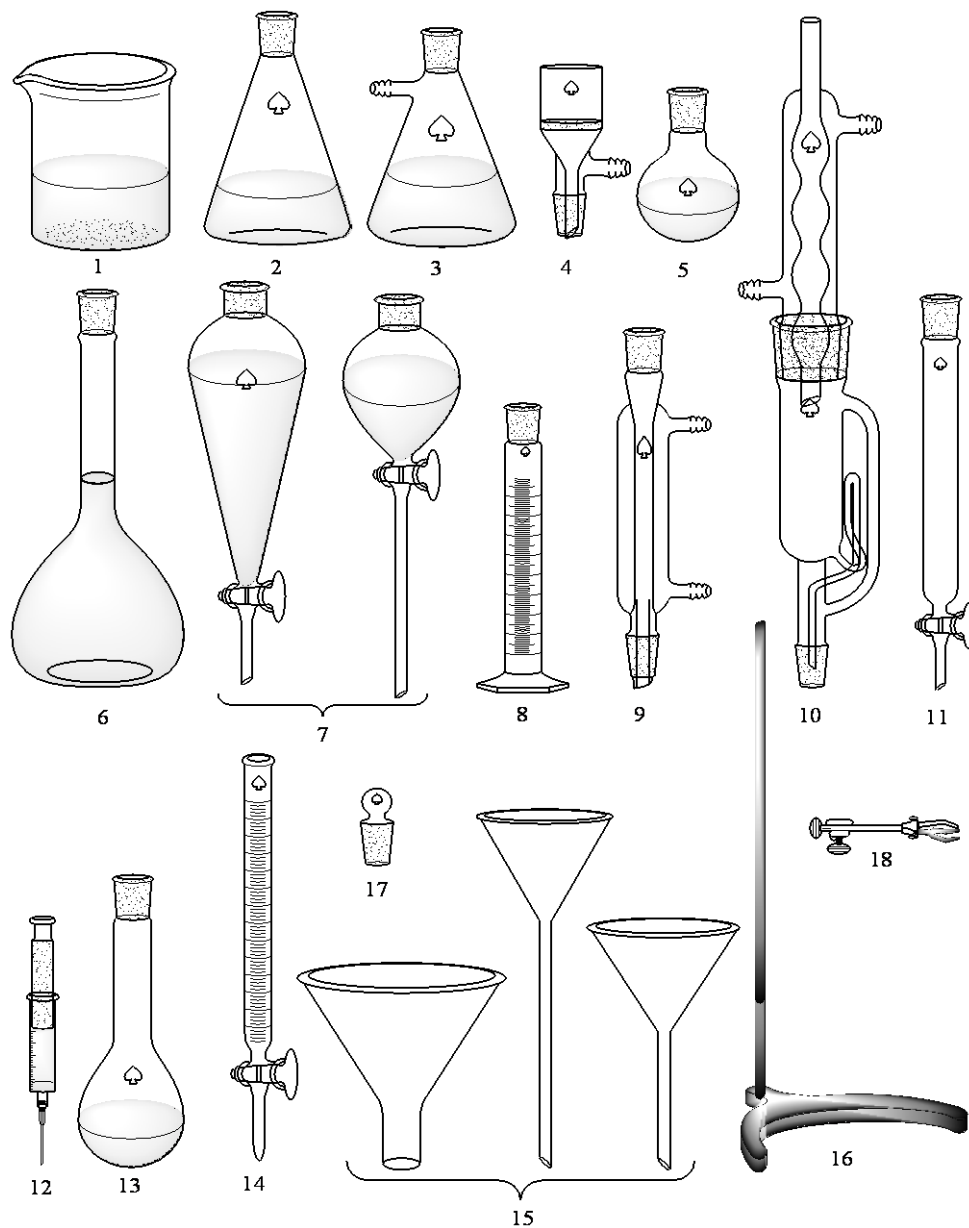


Fig. nr. 1. Exemple de sticlărie și ustensile utilizate în laborator: 1 – pahar Berzelius, 2- flacon Erlenmeyer, 3 – pâlnie de filtrare în vid, 4 – cartuș filtrant, 5 – balon cu fund rotund, 6- balon cotat, 7 – pâlnie de separare, 8 – cilindru

gradat, 9 – refrigerent, 10 – componente Soxhlet, 11 – coloană de separare, 12 – seringă, 13 – balon Kjeldahl, 14 – biuretă, 15 – pâlnii, 17 – dop rodat, 18 – clemă cu mufă

2. Măsurarea volumelor

În lucrările practice de chimie, alături de cântărire, măsurarea volumelor este operația cea mai importantă. Unitatea de măsură pentru volum este dm^3 sau litrul, care se definește ca fiind volumul ocupat de 1 kg de apă distilată, la 4°C în vid la nivelul mării și la 4° latitudine. A mia parte dintr-un litru este centimetrul cub – cm^3 sau mililitrul - ml.

Pentru realizarea soluțiilor titrate și aplicarea metodelor de dozare volumetrică se utilizează o serie de vase de sticlă cu rezistență chimică și termică mare (baloane cotate, biurete, pipete gradate, toate acestea curate și perfect uscate). Vasele gradate sunt marcate la temperatura de 20°C .

Pentru pregătirea soluțiilor de o anumită normalitate sau molaritate se folosesc baloane cotate. Spunem că s-a atins volumul marcat pe balon atunci când meniscul lichidului (soluției) este tangent inferior la inelul marcat pe gâtul balonului. Pentru citire exactă, balonul trebuie ridicat sau lăsat în jos, până ce raza vizuală este în dreptul inelului de marcaj. Poziția balonului trebuie să fie verticală.

2.1. Măsurarea volumelor cu ajutorul pipetelor

Cel mai utilizat instrument pentru măsurarea foarte precisă a volumelor de lichid în laborator este *pipeta*, fie sub forma *pipetei mecanice* fie sub forma *pipetei de sticlă*.

Pipetele mecanice ce pot măsura volume cuprinse între 0,2 și 1000 μl poartă numele de *micropipete*, iar cele ce permită măsurarea volumelor mai mari poartă numele de *macropipete*. De la inventarea lor în 1960 de către Dr. Hanns Schmitz (Marburg/ Germania), un număr foarte mare de tipuri de pipete mecanice au apărut, clasificarea lor fiind dificilă. Cele mai importante sisteme de clasificare țin cont de volumul măsurat (*pipete mecanice cu volum fix* și *pipete mecanice cu volum variabil*) sau de numărul de probe măsurate simultan (*pipete monocanal* – 1 probă, *pipete multicanal* – 12 probe simultan). Elementele ce alcătuiesc o pipeta mecanică monocanal cu volum variabil sunt prezentate în figura 2.

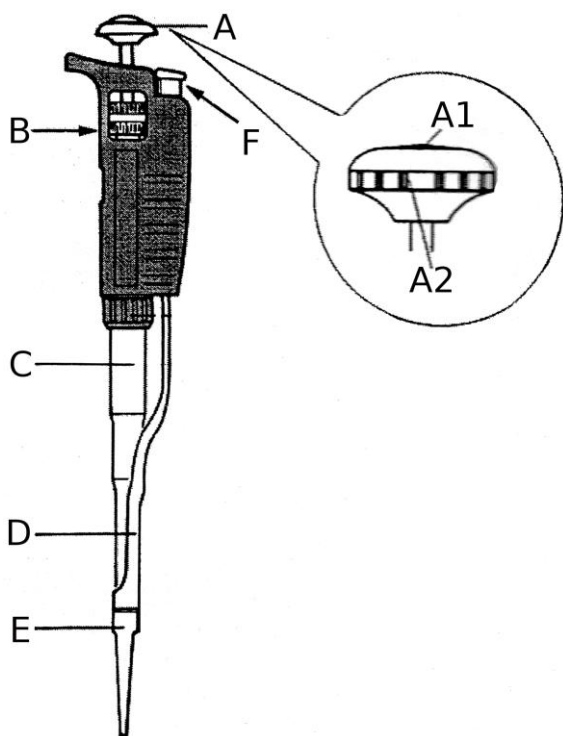


Figura 2. Pipetă mecanică

monocanal cu volum variabil

A – piston pentru pipetare cu 3 poziții

A1 – eticheta pipetei

A2 – striații pentru manipularea prin rotire a butonului (doar la anumite modele)

B – ecran și buton pentru stabilirea volumului măsurat

C – tijă

D – pârghie pentru detașarea vârfului

E – vârf din plastic detasabil

F – buton de comandă pentru detașarea vârfului


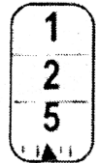
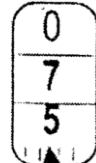
Instrucțiuni generale privind manipularea pipetelor mecanice:

1. Pipetele se mențin în permanență cu vârful în jos pentru a preîntâmpina pătrunderea lichidului în tija pipetei.

2. Vârful pipetei trebuie să fie bine fixat pe pipetă pentru a asigura etanșeitate. După pipetare, vârfulurile utilizate se detașează prin apăsarea butonului F și colectează în vase speciale. Vârfulurile nu se aruncă în chiuvetă.

3. În cazul pipetelor cu volum variabil, volumul maxim este înscris în partea superiară, pe butonul pentru pipetare (A1 în figura 2). Stabilirea volumul de pipetat se face prin rotirea butonului B într-un sens sau celălalt până la afișarea volumului dorit pe ecranul pipetei, conform tabelului 1. Nu este permisă rotirea butonului peste volumul maxim admis, aceasta putând duce la decalibrarea pipetei.

Tabelul IV

Pipeta	P20	P200	P1000
Volum	2- 20 μ l	20 – 200 μ l	200 – 1000 μ l
Varf	galben	galben	Albastru sau alb
Mod de citire	 12,5 μ l	 125 μ l	 0,75 ml

Pipeta poate fi utilizată în două moduri distincte, după cum urmează:

a. Pipetarea obișnuită – presupune parcurgerea a 6 etape distincte (figura 3):

1. Amplasare unui varf convenabil în pipetă (conform tabelului 1) prin aplicarea unei forțe suficient de mari pentru a realiza etanșeitate perfectă.

2. Evacuarea aerului din pipetă – se face în afara lichidului, prin apăsarea până la punctul 2 a pistonului pentru pipetare (Figura 3, A)

3. Aspirarea lichidului în pipetă – vârful pipetei se introduce în lichid și pistonul pentru pipetare este eliberat lent până la punctul 1 (Figura 3, B).

4. Evacuarea lichidului din pipetă – vârful pipetei se lipește de peretele vasului în care se face pipetarea (sau se introduce în lichid) și pistonul pentru pipetare se apasă lent până la punctul 2 (Figura 3, C).

5. Evacuarea completă a lichidului din pipetă – cu vârful pipetei în lichid pistonul pentru pipetare se apasă lent până la punctul 3 (Figura 3, D). Lichidul a fost complet evacuat dacă în vârful pipetei apare o bulă de aer.

6. Vârful pipetei se scoate din lichid și pistonul pentru pipetare este eliberat lent până la punctul 1. Se apasă butonul pentru eliberarea varfului și ciclul se reia pentru o nouă pipetare.

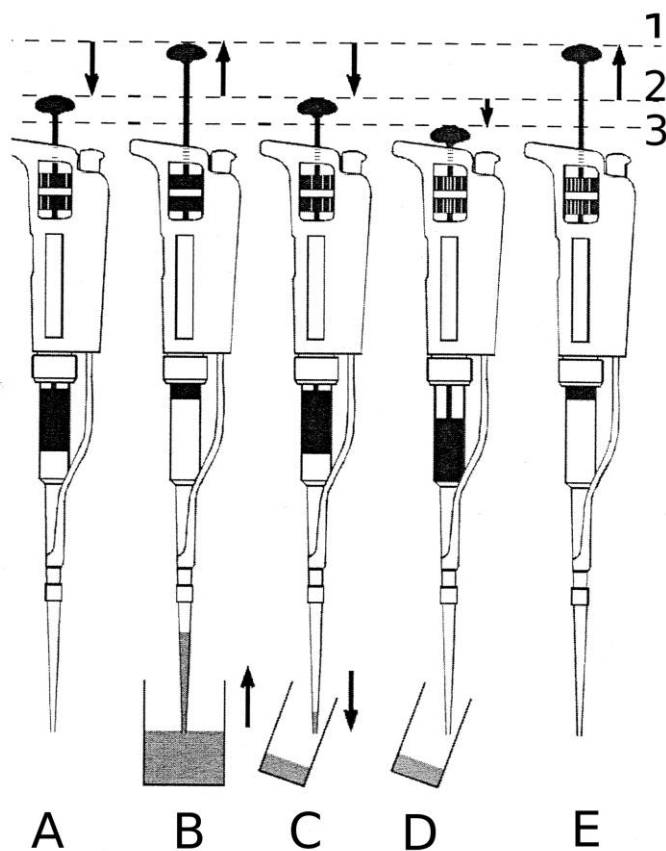


Figura 3.
Masurarea
volumelor cu
ajutorul pipetelor
mecanice

b. Pipetarea inversată – se folosește la pipetarea soluțiilor vâscoase și presupune parcurgerea aceluiași 6 etape distincte, dar evacuarea aerului se face apăsând pistonul pentru pipetare până la punctul 2. Aspirarea lichidului se face prin eliberarea pistonului pentru pipetare până la punctul 1, în acest mod în pipetă pătrunde o cantitate mai mare de lichid decât volumul fixat. Evacuarea lichidului din pipetă se face prin apăsarea pistonului până la punctul 2, după care vârful conținând o mică cantitate de lichid se scoate din vas și se aruncă.

Pipetele din sticlă permit măsurarea volumelor mari, de ordinul mililitrilor, dar există și pipete din această categorie ce permit măsurarea volumelor sub 1 ml. Pipetele din sticlă se împart în două tipuri distincte: *pipete gradate* și *pipete cotate*.

Pipetele cotate permit transferarea unui volum fix de lichid prin umplerea lor până la semnul marcat în partea superioară și golirea lor sub influența gravitației, fără a elimina ultima picătură din vârf. Acest tip de pipete au marcat în partea superioară inscripția TD (to deliver) și trebuie separate de cele care sunt inscripționate TC (to contain). În cazul acestora din urmă, umplerea se face identic dar golirea pipetei se realizează prin eliminarea completă a lichidului, incluzând ultima picătură. Un tip intermediar de pipete cu două marcaje de umplere în partea superioară poate fi utilizat în ambele moduri (marcajul superior – modul TC, marcajul inferior- modul TD).

Pipetele gradate permit transferarea unor volume variabile de lichid prin umplerea lor până la semn și golirea sub influența gravitației până la volumul dorit. Funcție de gradațiile din vârf, două tipuri distincte de pipete sunt mai frecvent utilizate:

- *pipetele serologice*, gradate pe toată lungimea lor inclusiv în vârf. Ultima gradație este una intermediară față de volumul maxim al pipetei

- *pipete Mohr*, gradate până aproape de vârf. Ultima gradație este chiar volumul maxim al pipetei.

Indiferent de tipul pipetei gradate, în laborator este indicată utilizarea pipetelor folosind tehnica pipetării prin diferență. Aceasta constă în umplerea pipetei până la un volum mai mare decât cel vizat și golirea pipetei până la un semn intermediar. De exemplu pentru pipetarea unui volum de 10 ml se va folosi o pipetă de 25 de ml care se va umple până la diviziunea se 15 și se va goli până la diviziunea de 5. Diferența între cele diviziuni este chiar volum dorit de 10 ml.

Umplerea pipetelor se va realiza întotdeauna folosind o pară de cauciuc sau un pipetor și niciodată cu gura. Pentru a **măsura cu pipeta** un anumit volum, se amplasează para de cauciuc în capătul pipetei, se apasă valva notată cu A și concomitent se evacuează aerul din pară prin strangerea acesteia. Pentru a aspira lichid în pipetă, vârful acesteia se introduce în lichid și se apasă valva S până lichidul depășește gradația dorită. Se șterge vârful pipetei cu o hârtie de filtru apoi se apasă valva E și se lasă să se scurgă lichidul până când marginea inferioară a meniscului este tangentă la semn. Se aduce apoi pipeta astfel încât vârful ei să atingă peretele inferior al vasului în care urmează să se introducă lichidul măsurat și se lasă să se scurgă liber prin apăsarea valvei E. Câteva secunde după golire se trage ușor vârful pipetei de-a lungul peretelui vasului. După utilizare, pipetele se spală și se așează în stativul lor, cu vârful în jos.

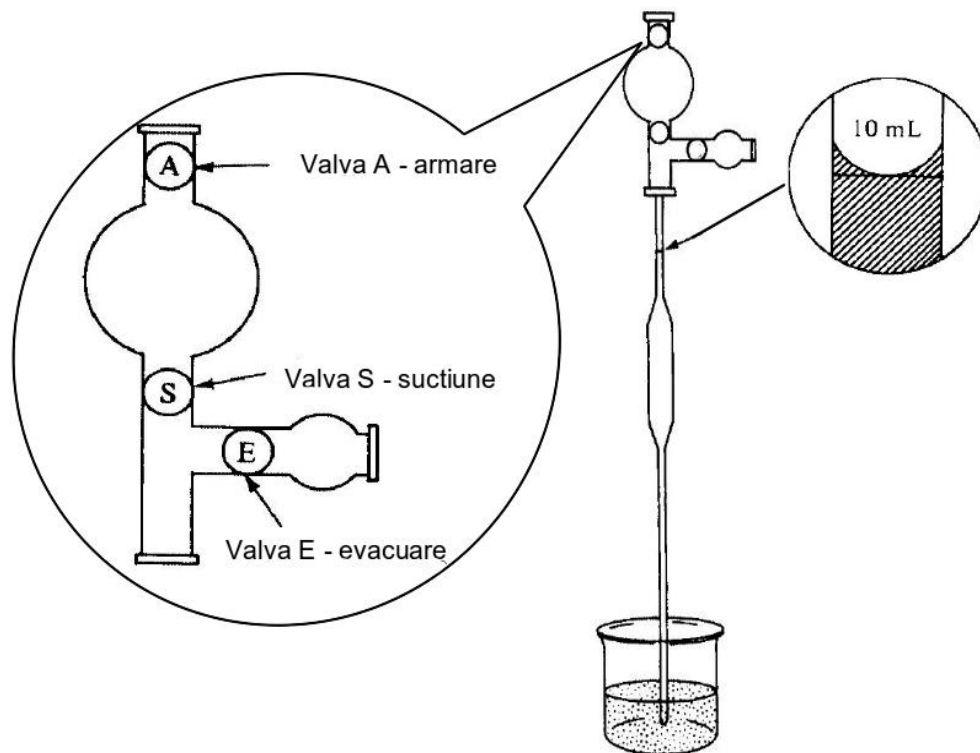


Figura. 4 Folosirea pipetelor de sticla cu au ajutorul parei de cauciuc

3. Spălarea și uscarea vaselor de laborator

De modul în care se curăță vasele depinde în mare măsură rezultatul lucrărilor de laborator, în special al celor analitice.

Vasele de laborator trebuie spălate imediat după utilizare pentru a se evita evaporarea solvenților, formarea crustelor și depozitelor ce îngreunează mult procesul de spălare.

În general, vasele din sticlă se spală foarte bine cu apă caldă și detergent după care se clătesc din abundență (de cel puțin 3 ori) cu apă de robinet și apoi de 3 ori cu apă distilată înainte de a fi puse la uscat. La final, dacă vasul este bine spălat, apa distilată se scurge într-un strat continuu, fără a lăsa picături sau dărepe pereții vasului. Deși utilizarea detergenților este indicată, aceștia nu trebuie folosiți în exces, numeroase reacții chimice sau biologice fiind afectate de prezența lor.

În cazul în care sticlăria prezintă urme persistente de grăsime, acestea sunt îndepărtate cu ajutorul solvenților organici – acetonă, hexan, procedură urmată apoi obligatoriu de spălare și clătire cu apă distilată.

În cazul precipitatele aderente, acestea se îndepărtează cu ajutorul unor perii cu dimensiuni adecvate (nu cu baghetă, sârmă sau spatulă care pot zgâria sticla) cu abur sau prin procedee chimice.

Spălarea chimică se poate realiza cu diverse soluții precum: acid nitric 1M, aqua regia (1 parte HNO₃ concentrat și 3 părți HCl concentrat), acid fluorhidric concentrat sau amestec sulfocromic.

Amestecul sulfocromic se prepară prin dizolvarea a 90 g de K₂Cr₂O₇ în 100 ml de apă distilată la cald. Soluția se răcește după care se adaugă cu atenție, în fir subțire, cu agitare 900 ml H₂SO₄ concentrat. Atenție, la

dizolvarea acidului sulfuric se degajă cantități însemnate de căldură care pot duce la fierberea amestecului sau la spargerea vasului. De asemenea, Cr (VI) este deosebit de toxic, este potențial carcinogen de aceea amestecul sulfocromic se manipulează cu atenție și se evită contactul cu pielea.

Amestecul sulfocromic se poate folosi la mai multe spălări până ce culoarea se schimbă sensibil trecând spre verde.

Pipetele din sticlă se spală prin umplerea lor completă cu soluție conținând detergent, urmată de clătirea de trei ori cu apă de la robinet, apoi cu apă distilată (de cel puțin trei ori). Dacă pe pipete există depuneri, acestea se introduc complet și se mențin pentru câteva ore în amestec sulfocromic, după care se spală cu apă de robinet și se clătesc cu apă distilată.

După spălare, vasele se usucă, fie așezate cu gura în jos pe un suport, fie în etuvă. Vasele din sticlă pot fi uscate în etuvă, la 1050C – 1100C pentru o oră sau mai mult. În trecut se considera că vasele folosite în volumetrie nu trebuie uscate la temperatură datorită decalibrării acestora, însă diverse studii (Burfield și Hefter, 1987) au demonstrat că nu este cazul.

În nici un caz vasele nu vor fi șterse în interior, deoarece rămân scame sau vasele pot fi murdărite din nou prin atingere cu mâna; deasemenea, este interzisă uscarea vaselor la flacără.

O modalitate utilizată pentru a grăbi uscarea vasele este clătirea după spălare cu acetonă perfect curată și apoi suflata cu aer cald. În final acetona poate fi colectată separat și recuperată prin distilare.

4. Tehnici de bază pentru separarea și purificarea substanțelor

Foarte puține materiale întâlnite în natură sunt în stare pură, de cele mai multe ori ele regăsindu-se sub forma unui amestec de două sau mai multe componente. Izolarea unui component pur presupune separarea acestuia de celelalte componente ale amestecului. În laboratoarele de chimie s-au dezvoltat diverse metode de separare și purificare a substanțelor ce folosesc cel mai frecvent diferențele în proprietăți fizice ale componentelor unui amestec. Cele mai utilizate tehnici de separare și purificarea substanțelor sunt:

1. *Sublimarea* – implică încălzirea unui solid și trecerea lui direct din faza solidă în faza gazoasă. Procesul invers, în care vaporii trec direct din starea gazoasă în stare solidă fără a trece prin starea intermediară lichidă poartă numele de condensare sau depozitare. Exemple de substanțe care sublimază: iodul, cafeina și paradicol-benzenul.

2. *Evaporarea* – este procesul de încălzire a unui amestec pentru a elimina, sub formă de vaporii unul dintre componenții amestecului.

3. *Cristalizarea* - este procesul de formare a cristalelor în soluție sau mai rar într-o atmosferă saturată în vaporii. Tehnica permite separarea unui compus solid dizolvat într-o fază lichidă prin modificarea solubilității acestuia. Cel mai frecvent, solubilitatea se modifică prin răcirea soluției sau prin evaporarea solventului.

4. *Precipitarea* – implică formarea unui solid în soluție ca urmare a unei reacții chimice sau a acțiunii unui factor fizic (temperatură, pH). Substanța solidă formată poartă numele de precipitat. Acesta poate fi apoi separat de lichid fie prin decantare, fie prin filtrare.

5. *Extracția* – folosește un solvent pentru a dizolva selectiv un component al unui amestec solid. Prin această tehnică un solid poate fi separat de un alt compo solid insolubil în solventul utilizat.

6. *Decantarea* – implică separarea unui lichid de un sediment solid insolubil. Lichidul este turnat cu atenție din vas fără a deranja faza solidă.

7. *Filtrarea* – implică separarea unui solid de un lichid prin utilizarea unui filtru din material poros. Filtrul permite trecerea lichidului, dar nu și a particulelor solide care rămân în partea superioară a acestuia. Hârtia, cărbunele sau nisipul sunt exemple de materiale ce pot fi utilizate ca filtre. Filtrarea poate fi simplă, atunci când lichidul trece prin filtru doar sub influența gravitației (figura 5) și filtrare la vid, când lichidul trece forțat prin filtru datorită acțiunii unei pompe de vid. Figura 4. Confecționarea unui filtru simplu de hârtie (A) și filtrarea simplă (B)

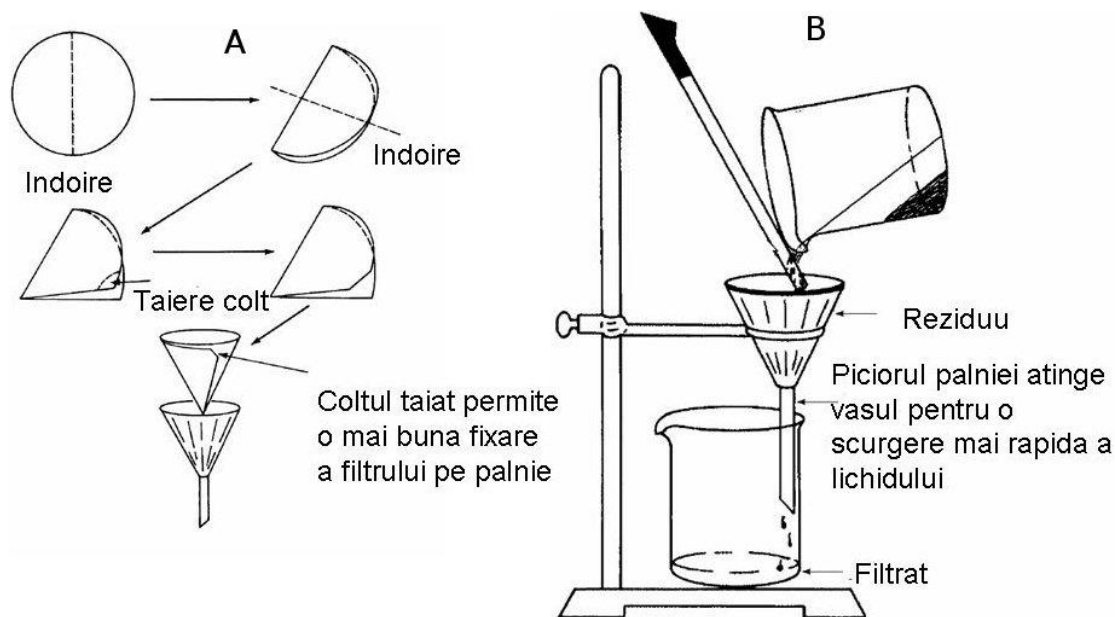


Figura 4. Confecționarea unui filtru simplu de hârtie (A) și filtrarea simplă (B)

8. *Distilarea* – este o metodă de separare a lichidelor bazată pe diferențele de volatilitate a acestora. Când un lichid este încălzit și ajunge la punctul de fierbere generează vapori. Aceștia sunt apoi colectați și condensați la o temperatură scăzută, obținându-se astfel lichidul pur. Dacă un amestec conține un component cu o temperatură de fierbere mai mică, acesta se va distila primul și va putea fi colectat. Componentele cu punct de fierbere mai înalt nu se vor evapora și vor rămâne în flacon. Abia după ce primul component a fost complet eliminat din amestec, prin aplicarea unei cantități suplimentare de căldură și componentele cu puncte de fierbere mai mari vor începe să fiarbă și să se distile.

5. Soluții

5.1. Determinarea masei substanțelor

Determinarea masei substanțelor se efectuează prin operația numită *cântărire* cu ajutorul unor dispozitive numite *balanțe*.

În funcție de metoda de lucru impusă de protocolul experimental și implicit de necesitatea preciziei se folosesc diferite tipuri de balanțe. Din punct de vedere al sensibilității balanțele pot fi clasificate în:

- balanțe tehnice, cu sensibilitate de până la 1×10^{-2} g;
- balanțe farmaceutice, cu sensibilitate de până la 1×10^{-3} g;
- balanțe semimicroanalitice, cu sensibilitate de până la 1×10^{-5} g;
- balanțe analitice, cu sensibilitate de la 1×10^{-4} până la 1×10^{-5} g;
- balanțe microanalitice, cu sensibilitate de până la 1×10^{-6} g
- balanțe ultramicroanalitice, cu sensibilitate de până la 1×10^{-7} g

În cadrul lucrărilor practice de chimie și biochimie se folosesc: balanța tehnică și balanța analitică.

Balanța tehnică, la care se pot executa cântăriri de ordinul centigramelor, este compusă din: pârghie cu brațe egale montată pe un picior central; talere; ac indicator; scală gradată.

Pentru efectuarea cântăririi se verifică în primul rând starea de echilibru a balanței. În continuare, obiectul de cântărit se așează pe talerul din stânga, iar pe talerul din dreapta se pun greutăți, cu ajutorul pensetei, până la echilibrare. Masa substanței este reprezentată de suma greutăților de pe talerul din partea dreaptă.

Balanțele analitice se folosesc pentru cântăriri de mare precizie. Din punct de vedere al construcției se clasifică în:

1. balanțe analitice cu oscilații libere;
2. balanțe analitice cu amortizare (sunt prevăzute cu un sistem de pistoane care amortizează oscilațiile balanței după 10 – 15 secunde);
3. balanțe analitice cu cutie de greutate;
4. balanțe analitice prevăzute în interior cu greutate și cu sistem de manevrare a acestora din exterior.

Balanțele analitice sunt protejate prin pereți de sticlă, pentru a fi izolate de mișcarea aerului, de respirația celui care cântărește etc.

Trusa de greutăți

Greutățile analitice se păstrează în cutii speciale din lemn sau material plastic. Greutățile sunt construite din materiale speciale.

Cântărirea substanțelor chimice

Substanțele care nu sunt afectate prin expunere la aer pot fi cântărite pe sticlă de ceas. În acest scop se cântărește întâi sticla de ceas, curată și uscată; se scoate de pe talerul balanței și se adaugă pe ea, cu ajutorul unei spatule, porțiuni din substanța de cântărit.

Substanțele chimice care sunt afectate de umezeală, CO₂, sau O₂ se cântăresc în fiole de cântărire.

Reguli de cântărire

- Balanța nu se încarcă niciodată peste sarcina maximă indicată de constructor.
- Pe talerul balanței nu se așează obiecte calde, fierbinți sau reci. Obiectul de cântărit trebuie să aibă temperatura camerei.
- Înainte de verificarea punctului zero este bine ca talerele balanței să fie șterse cu o pană degresată, mai ales atunci când la aceeași balanță lucrează mai multe persoane.
- Înaintea cântăririi, ca și după aceea, trebuie să se verifice punctul zero.
- Așezarea obiectului de cântărit și a greutăților pe talerele balanței, se face numai după ce aceasta a fost blocată cu ajutorul opritorului.
- Aducerea substanței de cântărit pe sticla de ceas, sau în fiolă, se face numai după ce acestea au fost scoase din incinta balanței.
- După așezarea obiectului și a greutăților, ușile incintei balanței se închid și abia după aceea se începe cântărirea.
- Deschiderea și închiderea opritorului balanței se face lent și continuu.
- Se evită oscilația talerelor balanței. Pentru aceasta obiectele se pun pe mijlocul talerelor. Dacă, totuși, la deschiderea balanței talerele oscilează,

este necesar să o închidem încet, apoi să o redeschidem. Operația se repetă de câteva ori până ce talerele nu mai oscilează.

- Greutățile din trusă se manevrează numai cu penseta.
- După terminarea cântăririi se scot greutatețile și se introduc în trusa de greutăți, se curăță talerele balanței și se închid ușile incintei balanței.

5.2. Prepararea și caracterizarea unor soluții

Se numește *soluție* un amestec omogen alcătuit din două sau mai multe substanțe, care formează o singură fază (gazoasă, lichidă, sau solidă). Substanța care predomină din punct de vedere cantitativ se numește *solvent (dizolvant)*, iar substanța care se găsește în cantitate mai mică se numește *solvat (substanță dizolvată)*.

Proprietatea unei substanțe de a se dizolva într-un anumit dizolvant se numește *solubilitate*. Există o anumită concentrație maximă până la care poate crește cantitatea de substanță dizolvată într-un lichid la o anumită temperatură dată. O soluție care conține cantitatea maximă de substanță dizolvată, se numește *soluție saturată*. Într-o soluție saturată, la temperatura respectivă nu se mai dizolvă o nouă cantitate de substanță adăugată.

Concentrația unei soluții reprezintă mărimea care exprimă raportul dintre cantitatea de substanță dizolvată și cantitatea sau volumul de solvent (dizolvant) sau de soluție obținută.

► **Concentrația procentuală masică (gravimetrică) (c%)** se exprimă în grame de substanță dizolvată în 100 grame soluție și se calculează după formula:

$$c\% = m_d/m_s \times 100$$

unde: m_d = masa de substanță dizolvată (g)

m_s = masa de soluție (g)

Exemplu: să se exprime în procente concentrația soluției formată din 240 g apă și 60 g clorură de sodiu.

$$c\% = 60/300 \times 100 = 20\%$$

Observație: la calcularea concentrației procentuale a sărurilor reprezentând cristalohidrați se ține seama de apa de cristalizare.

► **Concentrația procentuală volumică (% vol.)** se exprimă în ml substanță lichidă sau gazoasă la 100 ml soluție. Se exprimă prin aceeași formulă, folosind însă mărimile V_d (volumul substanței dizolvate) și V_s (volumul soluției).

Titrul (T) reprezintă masa de substanță dizolvată, exprimată în grame, conținută într-un mililitru de soluție.

► **Concentrația molară (molaritatea)** reprezintă numărul de moli (molecule-gram) de substanță dizolvată în 1000 ml soluție. Se calculează după formula:

$$m \text{ (sau } M) = m_d/M \times V_s$$

unde: m_d = masa de substanță dizolvată (g)

V_s = volumul de soluție în litri

M = masa moleculară a substanței

Exemplu: o soluție conținând 80 g NaOH în 500 ml soluție va avea concentrația molară:

$$m = 80/40 \times 0,5 = 4$$

► **Concentrația normală (normalitatea)** reprezintă numărul de echivalenți gram de substanță dizolvată în 1000 ml soluție. Se calculează după formula:

$$n \text{ (sau } N) = m_d/E \times V_s$$

Exemplu: o soluție conținând 20 g NaOH în 2000 ml soluție va avea concentrația normală:

$$n = 20/40 \times 2 = 0,25$$

Echivalentul gram reprezintă cantitatea de substanță care reacționează sau înlocuiește în reacția respectivă un echivalent gram de protoni.

La acizii monobazici (HCl, HNO₃) echivalentul gram este egal cu masa moleculară (de exemplu: $E_g\text{HCl} = 36,5/1$; $E_g\text{HNO}_3 = 63/1$).

La acizii polibazici echivalentul gram se calculează după numărul atomilor de hidrogen capabili să reacționeze (de exemplu: $E_g\text{H}_2\text{SO}_4 = 98/2$; $E_g\text{H}_3\text{PO}_4 = 98/3$).

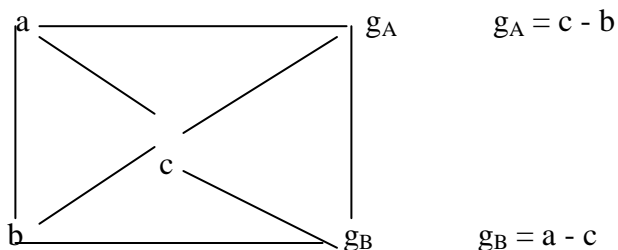
La baze echivalentul gram se calculează făcând raportul între masa moleculară a bazei și numărul grupărilor OH (de exemplu: $E_g\text{Ca(OH)}_2 = 74/2$; $E_g\text{NaOH} = 40/1$).

La săruri echivalentul gram este raportul între masa moleculară și produsul între valența metalului și numărul atomilor de metal din molecula respectivă (de exemplu: $E_g\text{CuSO}_4 = 160/2 \times 1 = 80$).

În cazul reacțiilor de oxido-reducere echivalentul gram se calculează din raportul dintre masa moleculară și numărul de electroni cedați respectiv acceptați.

Regula amestecurilor este utilizată la prepararea soluțiilor de o anumită concentrație, pornind de la două soluții de concentrații diferite, una de concentrație mai mare și cealaltă de concentrație mai mică, sau pornind de la o soluție de anumită concentrație și o nouă cantitate de solvent.

Cantitățile de soluții care se amestecă sunt invers proporționale cu valorile diferențelor dintre concentrațiile lor și concentrația soluției obținute. Expresia matematică a acestei reguli se poate exprima prin așa numita *regulă a dreptunghiului*. În centrul dreptunghiului, la intersecția diagonalelor, se scrie concentrația soluției de preparat, c , în vârfurile din stânga se înscriu concentrațiile soluțiilor de plecare (concentrația mai mare, a , sus iar cea mică, b , jos) se scad cifrele de pe diagonală (cifra cea mai mică din cea mai mare) și se înscriu rezultatele obținute în prelungirea diagonalelor respective, adică în vârfurile din dreapta. Cifrele respective reprezintă cantitățile necesare în grame de fiecare soluție.



5.3. Soluții etalon

5.3.1. Soluții de normalitate exactă

Substanțele etalon sunt acele substanțe de la care prin cântărire și aducere la un volum cunoscut se obțin **soluții de normalitate exactă** sau **soluții etalon**. Substanța etalon se numește și titrosubstanță sau substanță de referință și trebuie să aibă următoarele caracteristici:

- să aibă formula bine definită;
- să fie stabilă în condițiile de lucru;
- să aibă un echivalent cât mai mare pentru a evita erorile de cântărire;
- să fie pură;
- soluțiile rezultate să nu se descompună în timp.

Acidul oxalic, dicromatul de potasiu, bromatul de potasiu reprezintă doar câteva exemple de substanțe etalon.

Pentru prepararea unei soluții de normalitate exactă se procedează astfel: se cântărește la balanța analitică cu precizia 10^{-4} g, cantitatea de substanță etalon rezultată din calcul, corespunzătoare normalității dorite, apoi substanța cântărită se trece cu grijă, prin intermediul pâlnieiși al pisetei, în balonul cotate ales pentru prepararea soluției. Se spală bine sticla de ceas pe care

s-a cântărit substanța, apoi pâlnia, după care se adaugă apă distilată până se ocupă circa 1/3 din volumul balonului. Se agită conținutul balonului până la dizolvarea completă a substanței și se aduce volumul la semn. Spunem că balonul cotat a fost adus la semn atunci când meniscul soluției este tangent inferior la cotă.

Factorul volumetric al soluțiilor de normalitate exactă este egal cu unitatea.

Soluțiile etalon, de concentrație cunoscută, sunt folosite în analiza volumetrică pentru stabilirea titrului soluțiilor de normalitate aproximativă, pentru ca și acestea să se poată folosi ulterior în analiză.

5.3.2. Soluții de normalitate aproximativă

Aceste soluții se prepară din substanțe care nu îndeplinesc condițiile impuse substanțelor etalon (KOH, NaOH, KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ etc.)

Prepararea unei soluții de normalitate aproximativă nu necesită exactitate - ca în cazul soluțiilor etalon - în efectuarea operațiilor de preparare. Cantitatea de substanță rezultată din calcul se cântărește la balanța tehnică apoi se aduce cantitativ în sticla în care trebuie preparată soluția; în acest mod se obține o soluție mai diluată sau mai concentrată decât soluția de normalitate exactă.

Deoarece soluțiile normale sunt prea concentrate pentru titrările curente, în practică, se folosesc soluții decinormale (0,1n). Determinarea concentrației unei soluții de normalitate aproximativă se face prin titrarea ei cu o soluție etalon.

5.4. Calculul factorului și titrului unei soluții

Factorul de normalitate F al unei soluții este numărul care ne arată de câte ori soluția aproximativă este mai concentrată sau mai diluată decât soluția de normalitate exactă. Aceasta se poate determina prin titrare sau prin calcul:

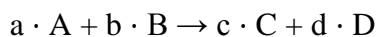
$$F = T_{\text{real}} / T_{\text{teoretic}}$$

La soluțiile de normalitate aproximativă, $F > 1$ sau $F < 1$, se recomandă ca factorul F să aparțină domeniului: **0,8 < F < 1,2** și să se calculeze cu patru cifre zecimale. Titrul (T) reprezintă cantitatea în grame de substanță dizolvată într-un cm^3 soluție.

6. Volumetrie - considerații generale

Prin volumetrie se înțelege metoda cu ajutorul căreia se face măsurarea cantitativă a unei substanțe în soluție, cu ajutorul altei soluții ce conține un reactiv în cantitate bine cunoscută și al cărui volum poate fi măsurat cu precizie.

În analiza volumetrică, pentru determinarea substanței A din ecuația:



se poate măsura volumul de soluție B de concentrație cunoscută care reacționează cu un anumit volum de soluție a substanței de analizat A . În acest caz este deosebit de importantă stabilirea momentului când A s-a consumat integral în reacția cu B numit **punct de echivalență** și din calcul se poate

determina cantitativ substanța A. În volumetrie, soluția de reactiv se adaugă în proporție stoechiometrică (echivalentă).

În analiza volumetrică se folosesc numai acele reacții care îndeplinesc condițiile:

- sunt cantitative (practic complete) - conform stoechiometriei reacției - și conduc la un produs de reacție stabil, cu compoziție definită și fără reacții secundare;
- decurg cu viteză mare (viteza se poate mări prin ridicarea temperaturii, adăugare de catalizatori);
- punctul de echivalență se poate observa și stabili exact;
- reactivul este stabil în timp.

Metodele volumetrice se clasifică după mai multe criterii:

A. după modul de desfășurare a titrării:

- titrare directă - titrarea soluției de analizat cu o soluție de concentrație cunoscută;

- titrarea indirectă - soluția de analizat nu reacționează cu soluția titrată, de aceea se adaugă în exces o altă soluție titrată ce reacționează cu substanța iar excesul se retitrează cu soluția de concentrație cunoscută;

- titrarea prin substituție - soluția de analizat nu reacționează cu soluția de concentrație cunoscută, de aceea se transformă într-o combinație chimică care poate fi apoi titrată cu soluția de concentrație cunoscută.

B. după tipul de reacție dintre reactiv și substanța de analizat:

- volumetrie prin reacții de neutralizare;
- volumetrie prin reacții redox

- volumetrie prin reacții de precipitare
- volumetrie prin reacții cu formare de complecși

Operația de adăugare treptată la soluția de analizat a unui volum măsurat de soluție a reactivului de concentrație cunoscută până la punctul de echivalență se numește **titrare**. Cel mai frecvent operația de titrare se realizează cu ajutorul **biuretei** (figura 5), un aparat asemănător cu pipeta dar care prezintă în partea inferioară un robinet pentru reglarea debitului. De asemenea, spre deosebire de pipete, biuretele sunt gradate cu diviziunea de 0 în partea inferioară. Pentru buna funcționare a robinetelor din sticlă a biuretelor, acestea trebuie foarte bine curățate după fiecare folosire și gresate cu vaselină specială. Acest lucru permite însă contaminarea cu vaselină a soluțiilor din biuretă, din acest motiv în ultima perioadă preferându-se utilizarea biuretelor cu robinete din teflon.

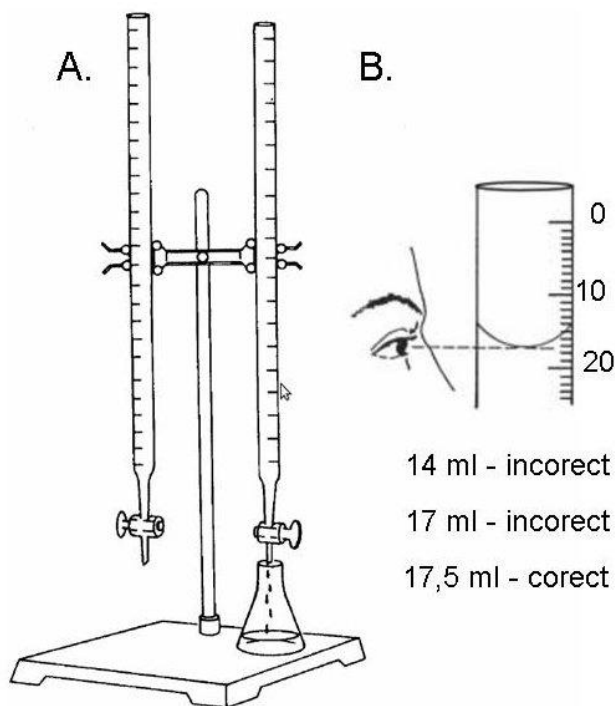


Figura 5. Titrarea.

A. Modul de amplasare a biuretei și realizarea titrării

B. Citirea corectă a biuretei

Reguli de lucru cu biuretele:

- biuretele trebuie să fie foarte curate și anume: prin curgerea lichidului pereții biuretei trebuie acoperiți cu o peliculă de lichid; formarea picăturilor de lichid arată că sticla nu este curată (este grasă).

- în timpul lucrului, biuretele se fixează vertical în stativ.

- înainte de orice titrare, biureta se umple până sus cu soluția de măsurat.

Prin rotirea robinetului se aduce partea inferioară a meniscului, în cazul soluțiilor incolore, sau partea superioară, în cazul lichidelor colorate, tangentă la planul orizontal din dreptul diviziunii zero.

- înainte de a aduce biureta "la zero" capătul de jos al biuretei, mai sus și mai jos de robinet trebuie să fie complet umplut cu soluție, fără bule de aer. Viteza de curgere a lichidului în biuretă nu trebuie să fie prea mare, pentru a permite lichidului care aderă pe pereți să se scurgă.

- pentru a evita eroarile, la citirea gradațiilor de pe biuretă, raza vizuală a observatorului trebuie să se găsească la înălțimea meniscului care să fie tangent la planul trasat pe diviziunea respectivă.

Momentul titrării care corespunde cantității echivalente de reactiv adăugat se numește **punct de echivalență**. El poate fi determinat prin diverse metode chimice sau fizico-chimice, dar cel mai frecvent cu ajutorul substanțe organice ajutătoare numite **indicatori** ale căror transformări chimice sunt însoțite în preajma punctului de echivalență de modificări ușoare perceptibile cum sunt schimbarea de culoare funcție de pH-ul mediului, separarea de precipitat etc. Dacă la stabilirea punctului de echivalență se ia în considerare schimbarea unei proprietăți fizico-chimice sistemului soluție de analizat - reactiv, metodele respective formează obiectul volumetriei fizico-chimice.

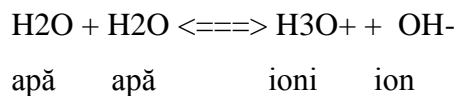
Operația de titrare se execută astfel: se măsoară cu biureta într-un flacon Erlenmeyer cu gatul larg, un anumit volum de soluție de concentrație cunoscută, se diluează cu apă distilată până la un volum de circa 100 cm³ și se adaugă câteva picături din soluția de indicator. Se umple o altă biuretă cu soluția a cărei titru (concentrație) urmează să fie stabilită; din aceasta, se adaugă treptat la soluția pregătită în flaconul Erlenmeyer, până la schimbarea culorii indicatorului. La începutul titrării adăugarea soluției se face mai repede, iar către sfârșitul acesteia, picătură cu picătură. În tot timpul titrării soluția se agită prin rotirea flaconului. Dacă rămân picături pe gâtul sau pereții flaconului, acestea se spală imediat cu apă distilată din piseta.

Titarea se consideră exactă dacă schimbarea de culoare a soluției titrate la sfârșitul determinării, are loc la adăugarea unei singure picături în plus din soluția de concentrație cunoscută peste punctul de echivalență. La titrarea fiecărei soluții se fac cel puțin trei determinări, între care nu trebuie să existe o diferență mai mare de 0,05 cm³.

6.1. Volumetria prin reacții de neutralizare

Reacțiile de neutralizare sau reacțiile acido-bazice sunt reacțiile dintre un acid și o bază. Conform teoriei lui Brønsted-Lowry acizii sunt compuși ce au capacitatea de a ceda protoni (ioni de H), iar bazele sunt compuși care acceptă protonii cedați.

Apa are caracter amfoter, putând funcționa atât ca acid cât și ca bază, conform reacției:



hidroniu hidroxil

În apa pură, echilibrul reacției este puternic orientat spre dreapta, adică numărul de ioni hidroniu și hidroxil este foarte mic. Mai exact, doar 1×10^{-7} moli de hidroniu și 1×10^{-7} moli de hidroxil sunt prezenți într-un litru de apă la echilibru. Pentru a măsura puterea unei soluții acide sau bazice, P. L. Sorensen a introdus în 1909 noțiunea de pH.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

În apa pură, unde concentrația de hidroniu este de 1×10^{-7} moli/L, $\log[1 \times 10^{-7}] = -7$, deci $\text{pH} = -(-7) = 7$. Această valoare de pH este considerată neutră, valori mai mici de 7 însemnând concentrații mari de hidroniu și deci mediu acid. Valori mai mari de 7 înseamnă concentrații mai mici de 1×10^{-7} moli/L de ioni hidroniu, adică mediu bazic (figura 5).

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Concentrația hidroniu (moli/L)	1	0.1	0.01	0.001	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
mediu	acid						neutru	bazic							

Figura 5. Scara de pH folosită pentru aprecierea caracterului unei soluții

pH-ul unei soluții poate fi determinat folosind diverse metode, dar cele mai simple presupun folosirea unui *indicator de pH* sau a unui dispozitiv specific numit *pH-metru*. Un *indicator de pH* este un compus care își schimbă

culoarea funcție de concentrația de ioni hidroniu, deci de valoare de pH. Cei mai utilizați indicatori acido-bazici sunt prezentați în tabelul V.

Tabelul V. Cei mai utilizați indicatori acido-bazici

Indicator	Schimbar culorii de la la	Interval de viraj pH	Prepararea soluției indicator
Metiloranj	roșu-galben	3,1 - 4,4	0,5g în 100 cm ³ apă
Roșu de metil	roșu-galben	4,2 - 6,2	0,2g în 100 cm ³ alcool
Roșu Congo	albastru-roșu	3,0 - 5,0	0,1g în 100 cm ³ apă
Albastru de brom-timol (sare de sodiu)	galben-albastru	6,2 - 7,6	0,1g în 100 cm ³ apă
Roșu neutral	roșu-galben	6,8 - 8,0	0,1g în 70 cm ³ alcool și 30 cm ³ apă
Turnesol	roșu-albastru	5,0 - 8,0	1,9g în 100 cm ³ alcool
Fenolftaleină	incoloră-roz violaceu	8,2 - 10,0	1g în 100 cm ³ alcool
Timolftaleină	incoloră - albastru	9,4 - 10,6	0,1g în 100 cm ³ alcool

După cum se poate observa, fiecare indicator își schimbă culoarea pe un interval specific de pH, el neputând fi utilizat decât în acel domeniu strict. Din acest motiv au fost introduși *indicatorii universali* constând dintr-un amestec de indicatori aleși în așa fel încât să prezinte un viraj de culoare continuu pe intervalul de pH 2-10. Cel mai frecvent, acești indicatori universali sunt

împregnați într-o bandă de hartie formând *hârtia indicatoare de pH*. De reținut este că *hârtia indicatoare de pH* este deosebit de simplu de utilizat dar are o acuratețe mult mai mică decât un pH metru.

Soluții tampon

Soluția unui acid slab cu baza s-a conjugată sau a unei baze slabe cu acidul conjugat are proprietatea de a menține pH-ul constant la adăugarea unor cantități mici de acizi sau baze tari. Această proprietate a fost observată pentru prima dată de Fernbach și Hubert (1900) care au numit-o *capacitate de tamponare*. Soluțiile ce au această proprietate poartă numele de *soluții tampon*. O soluție tampon este alcătuită așadar din o pereche acid-bază conjugată sau bază-acid conjugat și se caracterizează prin doi parametri importanți:

- concentrația celor doi constituenți (explimată în general ca și concentrație molară)– de care depinde cantitatea de acid sau bază care se poate adăuga fără ca pH-ul să se schimbe

- intervalul de pH în care funcționează soluția tampon – parametru important, funcție de care se alege utilizarea unuia sau a altui sistem tampon (tabelul V)

Tabel VI. Sisteme tampon frecvent utilizate

Sistem tampon	Interval de pH pe care se poate utiliza
Citrat de Na / HCl	1 - 5
Acid citric / Citrat de Na	2.5 - 5.6
Acid acetic / acetat de Na	3.7 - 5.6
K_2HPO_4 / KH_2PO_4	5.8 - 8
Na_2HPO_4 / NaH_2PO_4	6 - 7.5
Borax / NaOH	9.2 - 11

6.1.1. Prepararea unei soluții tampon fosfat de potasiu 0.1 M

Soluția tampon fosfat de K este foarte frecvent utilizată în biologie și biochimie în special datorită capacității mari de tamponare și ușurinței de preparare. Principalul dezavantaj ale acestui sistem tampon îl constituie faptul că ionii fosfați pot inhiba diverse reacții enzimatică și procese chimice. De asemenea ionii fosfați chelatează ionii de Ca^{2+} și Mg^{2+} .

Materiale necesare: soluție KH_2PO_4 1 M (136 g în 1 L apă distilată), soluție K_2HPO_4 1 M (174 g în 1 L apă distilată), balon cotate 1000 ml, baloane cotate

Mod de lucru:

Într-un balon cotate de 1000 ml, soluțiile de KH_2PO_4 1 M și K_2HPO_4 1 M se combină în volumele specificate în tabel pentru a obține pH-ul corespunzător, după care se aduce la semn cu apă distilată. Dacă sunt necesare concentrații mai mari, se mărește proporțional volumele soluțiilor de KH_2PO_4 și K_2HPO_4 (de exemplu, pentru a obține 1000 ml de soluție tampon fosfat 0,5 M pH 7.0 se vor combina $61,5 \times 5 = 307,5$ ml soluție KH_2PO_4 1M și $38,5 \times 5 = 192,5$ ml soluție K_2HPO_4 1 M după care se aduce la 1000 ml cu apă distilată).

Tabelul VII. Prepararea unei soluții tampon fosfat de potasiu

pH	Volum soluție KH_2PO_4 1 M (ml)	Volum soluție K_2HPO_4 1 M (ml)
5.8	8.5	91.5
6.0	13.2	86.8
6.2	19.2	80.8
6.4	27.8	72.2
6.6	38.1	61.9

6.8	49.7	50.3
7.0	61.5	38.5
7.2	71.7	28.3
7.4	80.2	19.8
7.6	86.6	13.4
7.8	90.8	9.2
8.0	94.0	6.0

6.1.2. Prepararea unei solutii tampon universal

Soluțiile tampon universale sunt soluții tampon care au un interval de tamponare foarte larg, care cuprinde atât zona de pH acidă cât și cea bazică.

Materiale necesare: acid citric, KH₂PO₄, acid boric, acid tio-barbituric, NaOH 0,2M, balon cotat de 1L, cilindri gradați

Mod de lucru

Intr-un balon cotat de 1L se dizolva 6,008 g de acid citric, 3. 893 KH₂PO₄, 1, 796 g acid boric și 5,266 g acid tio-barbituric. 100 ml din această soluție se combină cu volumul X indicat în tabel de NaOH 0,2 M pentru a obține o soluție cu pH-ul specificat.

pH	X(mL)	pH	X(mL)	pH	X(mL)
2.6	2.0	5.9	36.5	9.0	72.7
2.8	4.3	6.0	38.9	9.2	74.0
3.0	6.4	6.2	41.2	9.4	75.9
3.2	8.3	6.4	43.5	9.6	77.6
3.4	10.1	6.6	46.0	9.8	79.3
3.6	11.8	6.8	48.3	10.0	80.8
3.8	13.7	7.0	50.6	10.2	82.0
4.0	15.5	7.2	52.9	10.4	82.9
4.2	17.6	7.4	55.8	10.6	83.9
4.4	19.9	7.6	58.6	10.8	84.9
4.6	22.4	7.8	61.7	11.0	86.0
4.8	24.8	8.0	63.7	11.2	87.7
5.0	27.1	8.2	65.6	11.4	89.7
5.2	29.5	8.4	67.5	11.6	92.0
5.4	31.8	8.6	69.3	11.8	95.0
5.6	34.2	8.8	71.0	12.0	99.6

6.1.3. Prepararea și titrarea unei soluții de hidroxid de sodiu (NaOH) 0,1N

În chimia analitică soluțiile normale au concentrații care variază în funcție de metoda pentru care sunt utilizate. Prepararea unei soluții de normalitate aproximativă nu necesită exactitate în efectuarea operațiilor de preparare ca în cazul soluțiilor etalon.

Hidroxidul de sodiu nu este îndeplinește condițiile de substanță etalon deoarece nu este stabil datorită higroscopicității crescute (absoarbe vaporii de apă din atmosferă) și a carbonatării (absorbând ușor dioxidul de carbon). Din aceste motive din NaOH se prepară o soluție de normalitate aproximativă. Masa moleculară a NaOH fiind 40, pentru prepararea unei soluții 0,1N, se

cântăresc pe o sticlă de ceas, la balaşa tehnică aproximativ 4,5 - 5 g NaOH care se spală repede de 1-2 ori cu apă distilată (fără CO₂), pentru a îndepărta stratul de carbonat format pe suprafaţa granulelor. Granulele se introduc apoi prin intermediul unei pâlnii într-un balon cotat de 1 litru (în care se află aproximativ 500 ml apă distilată), se agită bine până la completă dizolvare a substanţei, apoi se completează până la semn cu apă distilată şi se agită pentru omogenizarea soluţiei.

Determinarea concentraţiei unei soluţii de normalitate aproximativă se face prin titrarea ei cu o soluţie etalon (o soluţie de referinţă faţă de care ne raportăm şi determinăm caracteristicile soluţiei analizate).

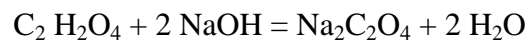
Materiale şi aparatură necesare: NaOH, acid oxalic, soluţie alcoolică de fenolftaleină 1%, flacoane Erlenmeyer pentru titrare, sticlă de ceas, balon cotat de 1l, biuretă, pisetă, balanţă tehnică, balanţă analitică etc.

Modul de lucru

Substanţa etalon este în acest caz acidul oxalic, care se cântăreşte la balanţa analitică în cantitate cuprinsă între 0,1-0,2 g după care se preia cantitativ în 25-30 ml apă distilată. Se adaugă 2-3 picături de fenolftaleină 1% şi se titrează cu NaOH aproximativ 0,1 N până ce apare coloraţia roz pal care se menţine (persistă). Se citeşte pe biuretă, cu precizie, volumul de NaOH utilizat pentru titrare şi se vor face cel puţin 3 determinări.

Pentru a calcula titrul soluţiei de NaOH se ţine seama de reacţia ce a avut loc şi de faptul că un echivalent gram de acid oxalic este $M/2 = 63,034$, care neutralizează un echivalent gram de NaOH (40,005g).

Notând cu „a” cantitatea de acid oxalic cântărită și cu „n” numărul de mililitri de soluție NaOH utilizați la titrare rezultă:



1 Eg C ₂ H ₂ O ₄ x 2H ₂ O.....	1 Eg NaOH
63,034g C ₂ H ₂ O ₄ x 2H ₂ O.....	40,005g NaOH
a.....	x

$$x = ax40,005/63,034$$

unde:

x reprezintă cantitatea în grame de NaOH care se află în n ml soluție

în n ml soluție NaOH.....	x g NaOH
1ml.....	T _r

$$T_r = x/n=ax40,005/63,034x1/n$$

Pentru calcularea titrului teoretic (T_t) al NaOH 0,1N procedăm astfel:

0,1x40,005 g	1000 ml apa distilată
T _t	1 ml

$$T_t = 40,005 \cdot 0,1/1000 = 0,004 \text{ g/ml}$$

Factorul unei soluții este numărul care ne arată de câte ori soluția aproximativă este mai concentrată sau mai diluată decât soluția de normalitate exactă. Aceasta se poate determina prin titrare sau prin calcul:

$$F = T_{\text{real}} / T_{\text{teoretic}}$$

Aplicații - După determinarea titrului și factorului, soluția de NaOH se poate folosi pentru stabilirea concentrațiilor unor soluții de acizi prin titrare cu soluția alcalină. Cunoscând volumul de soluție acidă luat în lucru, volumul de NaOH consumat la titrare și factorul soluției alcaline, se poate calcula concentrația soluțiilor acide utilizate.

6.1.4. Prepararea și titrarea unei soluții de acid clorhidric (HCl) 0,1N

- Prepararea soluției de HCl 0,1N

Pentru prepararea unei soluții de HCl 0,1 N se folosește acid clorhidric 37,23% a cărei densitate este de 1,19g/cm³. Cantitatea de HCl 37,23% în care se află 3,6457g HCl, se calculează în modul următor:

$$\begin{array}{l} 37,23\text{g HCl} \dots\dots\dots 100\text{g soluție HCl} \\ 3,6457\text{g HCl} \dots\dots\dots x \text{ g soluție HCl} \end{array}$$

$$x = 9,7923 \text{ g soluție HCl}$$

$$V = m/\rho = 9,79523/1,19 = 8,23 \text{ ml soluție HCl}$$

Materiale necesare: HCl concentrat, HCl 0,1N, NaOH 0,1N, fenolftaleină 1%, flacoane Erlenmeyer pentru titrare, balon cotat de 1l, biuretă etc

Modul de lucru

Într-un balon cotat de 1 litru se introduc, cu o pipetă gradată, 8,23 ml soluție HCl 37,23% (pentru ca erorile în minus să fie evitate deoarece HCl este volatil) și apoi amestecul obținut din balonul cotat se completează cu apă distilată până la semn. Balonul se agită pentru omogenizare.

- Stabilirea titrului soluției de HCl 0,1N

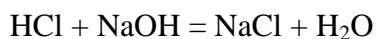
Titrul soluției de HCl aproximativ 0,1N poate fi determinat cu ajutorul unei soluții titrate de NaOH aproximativ 0,1N.

Modul de lucru

În trei flacoane Erlenmeyer se măsoară 10-20 ml soluție de HCl 0,1N, se adaugă 2-3 picături de fenolftaleină 0,1% în alcool etilic. Se titrează cu soluție de NaOH 0,1N până când conținutul flaconului se colorează în roz-pal persistent.

Se notează cu V volumul soluției de NaOH (cu titru cunoscut), consumat la titrare.

Calcularea titrului soluției de HCl se face pe baza reacției de neutralizare:



1 Eg NaOH.....	1Eg HCl
40,005 g NaOH.....	36,465g HCl
$V_{\text{NaOH}} T_{\text{rNaOH}} \text{gNaOH}.....$	$x \text{ g HCl}$

$x = V_{\text{NaOH}} T_{\text{NaOH}} 36,465/40,005$ gHCl ce se găsesc în soluția de HCl
luată în lucru:

Vml soluție HClx g HCl

1ml soluție HCl..... T_{HCl}

$$T_{\text{HCl}} = V_{\text{NaOH}} T_{\text{NaOH}} 36,465/40,005 V_{\text{HCl}}$$

Se calculează titrul soluției de HCl pentru fiecare determinare în parte, apoi se face media aritmetică a rezultatelor obținute. Titrul mediu rezultat, este titrul soluției aproximativ 0,1N de HCl.

Pentru stabilirea factorului soluției de HCl se folosește fie relația:

$$F = T_{\text{real}}/T_{\text{teoretic}} = T_{\text{real}}/0,0036465$$

Fie pornind de la relația echivalenței pentru fiecare determinare:

$$V_{\text{HCl}} F_{\text{HCl}} = V_{\text{NaOH}} F_{\text{NaOH}}$$

$$F_{\text{HCl}} = V_{\text{NaOH}} F_{\text{NaOH}}/V_{\text{HCl}}$$

Cu soluția astfel preparată se pot doza volumetric soluții de borax, amoniac, NaOH etc.

Aplicație: Determinarea durtății apei

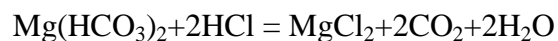
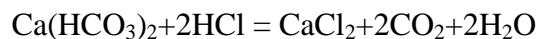
Duritatea totală a unei ape este dată de totalitatea bicarbonaților de calciu și magneziu din apă care formează *duritatea temporară* precum și de totalitatea sărurilor de calciu și magneziu ale acizilor minerali (cloruri, sulfați) care formează *duritatea totală*.

Prin fierbere, duritatea temporară a apei dispăre, deoarece bicarbonații de Ca și Mg trec în carbonați greu solubili în apă ce se pot înlătura dispărând astfel ca generatori de duritate.



► *Determinarea durității temporare*

Pentru determinarea durității temporare a apei, se dozează volumetric bicarbonații de Ca și Mg cu un acid tare, de obicei HCl 0,1N, după reacțiile:

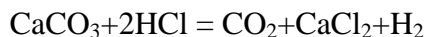


Materiale necesare: apa de analizat, HCl 0,1N, metilorange, flacoane Erlenmeyer pentru titrare, biuretă etc.

Modul de lucru

Se ia un volum de 100ml din apa de analizat, măsurat precis cu biureta, care se titrează, la rece, în prezență de metilorange, cu HCl 0,1N până când culoarea indicatorului virează de la galben la portocaliu. Rezultatul determinării se poate exprima în grade franceze (g CaCO₃ la 100 000 ml apă) sau în grade germane (g CaO la 100 000ml apă).

• **Calcularea durtății temporare în grade franceze**



$$50,035\text{g CaCO}_3 \dots\dots\dots 36,465\text{g HCl}$$

$$x\text{g CaCO}_3 \dots\dots\dots nT$$

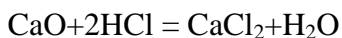
$$x = nT50,035/36,465$$

$$\text{dacă la } 100\text{ml apă} \dots\dots\dots x\text{g CaCO}_3$$

$$\text{la } 100\ 000\text{ml apă} \dots\dots\dots y\text{g CaCO}_3$$

$$y = 1\ 000\ x\ \text{grade franceze}$$

• **Calcularea durtății temporare în grade germane**



$$28\text{gCaO} \dots\dots\dots 36,465\text{gHCl}$$

$$x' \text{ g CaO} \dots \dots \dots nT$$

$$x' = nT28/36,465$$

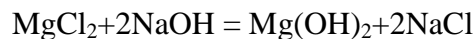
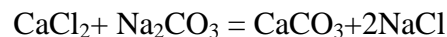
$$\text{dacă la } 100 \text{ ml apă} \dots \dots \dots x' \text{ g CaCO}_3$$

$$\text{la } 100\,000 \text{ ml apă} \dots \dots \dots y' \text{ g CaCO}_3$$

$$y' = 1\,000 x' \text{ grade germane}$$

► *Determinarea directă a durtății totale (metoda Wartha-Pfeifer)*

Se precipită ionii de Ca și Mg cu un volum, în exces, cunoscut de soluție titrată ce conține NaOH și Na₂CO₃ (leșie). Sărurile de Ca sunt precipitate de către Na₂CO₃, iar cele de Mg de către NaOH.



Se filtrează precipitatul și se titrează excesul de leșie cu HCl 0,1N.

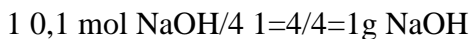
Prepararea și titrarea soluției de NaOH și Na₂CO₃ (leșie)

Materiale necesare: Na₂CO₃, NaOH, metilorange, flacoane Erlenmeyer pentru titrare, biuretă etc

Modul de lucru

Se prepară o soluție decinormală care trebuie să conțină, în echivalenți, de cca 3 ori mai mult Na₂CO₃ decât NaOH:

$$3 \cdot 0,1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 / 4 \cdot 2 = 3 \cdot 10,6 / 4 \cdot 2 = 3,97 \text{ g, cca } 4 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$$



Aceste cantități le dizolvăm într-un litru de apă distilată, într-un balon cotate. Pentru titrarea leșiei folosim HCl 0,1N în prezență de metilorange ca indicator, până când culoarea virează de la galben la portocaliu-roz. Se va stabili în acest fel corespondența între 1ml leșie și n ml HCl, respectiv CaO știind că 1 echivalent gram de HCl corespunde la 1 echivalent gram CaO.

Exemplu de calcul

20ml leșie s-a titrat cu 18ml HCl cu $T=0,004025$

20ml leșie.....18ml HCl

1ml leșie.....x x=0,9ml HCl

1ml leșie..... $0,9 \cdot 0,004025 = 0,003623 \text{ g HCl}$

36,465g HCl.....28g CaO

0,003623g HCl..... $x_1 \text{ g CaO}$

$x_1 = 0,002782 \text{ g CaO}$ corespunde la 1ml leșie

Determinarea durității totale

Se măsoară 100ml din apa de analizat exact neutralizată (folosim proba în care s-a determinat duritatea temporară) și se tratează cu un exces de leșie (cca 30ml), fierbându-se câteva minute. Vor precipita CaCO_3 și Mg(OH)_2 . După răcire se aduce suspensia, cantitativ, într-un balon cotate de 200-250ml, se aduce la semn, se agită bine și se filtrează. Din filtrat se măsoară 50ml și se titrează excesul de leșie cu HCl 0,1N în prezență de metilorange. Se fierbe puțin soluția și după răcire se continuă titrarea până la punctul de echivalență.

Pentru calcul vom relua exemplul de mai sus. Presupunând că titrând excesul de leșie din balonul cotat de 250ml am folosit 3ml HCl 0,1N cu $T=0,004025$

$$\begin{array}{l} \text{la 1ml leșie} \dots\dots\dots 0,9\text{ml HCl} \\ x \text{ ml leșie} \dots\dots\dots 3\text{ml HCl} \quad x = 3,3\text{ml leșie exces} \end{array}$$

În total, în balonul de 250ml, avem $5 \times 3,3 = 16,5$ ml leșie în exces. Știind că inițial s-au pus 30ml leșie, au reacționat cu sărurile de Ca și Mg $30 - 16,5 = 13,5$ ml leșie.

Știind că 1ml leșie $\dots\dots\dots 0,002782\text{g CaO}$

Atunci 13,5ml leșie $\dots\dots\dots y\text{g CaO}$

$$y = 0,03756\text{g CaO la } 100\text{ml}$$

apă

Vom avea, prin urmare, 37,56 grade germane. Apa este deci foarte dură.

După duritatea totală apele se clasifică astfel:

Nr. crt.	Tipuri de ape	Duritate totală (grade germane)
1	Foarte moi	0 – 4
2	Moi	4 – 8
3	Mijlocii	8 – 12
4	Relativ dure	12 – 18
5	Dure	18 – 20
6	Foarte dure	Peste 30

6.2. Volumetria prin reacții redox

Titările folosind reacțiile redox au o importanță deosebită în practică, fiind folosite pentru un număr un număr foarte mare de determinări în industria alimentară cosmetică sau farmaceutică. Spre exemplu, cantitatea de sulfat din vin poate fi determinată cu ajutorul iodului, cantitatea de alcool poate fi măsurată prin reacția ceastuia cu dichromatul de potasiu.

Ca și în cazul titrărilor acidobazice, elementul esențial este identificarea punctului de echivalență. În cazul titrărilor redox, acest poate fi identificat folosind:

- un potențiomtru dotat cu electrod specific
- auto-indicatori – reactivi redox folosiți la titrare care sunt intensi colorați. Producții formați în urma reacției redox trebuie să fie incolori, în așa fel încât excesul din reactivul colorat poate fi ușor identificat vizual
- amidon – indicator utilizat numai în cazul reacțiilor cu iodul, deoarece formează un complex intens colorat în albastru închis - negru cu acesta
- indicatori redox – diferiți de indicatorii acidobazici, sunt indicatori care își schimbă culoare funcție de tipul mediului – oxidant sau reducător (tabel VIII)

Tabel VIII. Indicatori redox

Indicatori	Culoare		Solutie	E ⁰ (V)
	Forma redusa	Forma oxidata		
Nitroferoia	Rosu	Albastru deschis	1 M H ₂ SO ₄	1.25
Feroia	Rosu	Albastru deschis	1 M H ₂ SO ₄	1.06
Acid difenil-	Incolor	Purpuriu	Acid diluat	0.84

amin-sulfonic				
Difenilamina	incolor	violet	1 M H ₂ SO ₄	0.76
Albastru de metilen	Albstru	incolor	1 M acid	0.53

6.2.1. Permanganometria

Permanganatul de K este un agent oxidant puternic, care datorită colorii intense poate să funcționeze ca un *auto-indicator* la titrări. Din aceste motive permanganatul de potasiu este intens utilizat în experimentele de chimie, titrările redox prin care se măsoară într-un fel sau altul acest compus fiind reunite sub numele de **permanganometrie**.

Soluția de permanganat de potasiu este stabilă la temperatura camerei, dar cantități mici de impurități din apa distilată de exemplu duc la reducerea lui și formarea MnO₂. Acesta funcționează ca un catalizator al reacției de *autodescompunere catalitică* a permanganatului cu formarea unor cantități suplimentare de MnO₂. Pentru a stabiliza soluția de KMnO₄ este așadar absolut necesar ca MnO² să fie eliminat, aceasta realizându-se prin fierbere. După fierberea soluției de KMnO₄ aceasta se va standardiza cu ajutorul unei soluții etalon precum acidul oxalic.

Prepararea și titrarea unei soluții de permanganat de potasiu (KMnO₄) aproximativ 0,1N ()

Determinările volumetrice prin această metodă au la bază o reacție de oxidoreducere. Reacțiile de oxidoreducere, numite prescurtat redox, sunt reacții

de transfer de electroni. Oxidarea poate fi definită ca o pierdere de electroni, iar reducerea ca un câștig sau o acceptare de electroni.

După reacția care are loc și reactivul care se întrebuițează se deosebesc permanganometria, iodometria, bromatometria, bicromatometria.

- Prepararea soluției de permanganat de potasiu aproximativ 0,1N

În funcție de pH-ul soluției, Mn din KMnO_4 poate accepta 5 electroni (mediu acid), 3 electroni (mediu bazic), 1 electron (mediu neutru),

În mediu puternic acid anionul manganat MnO_4^- în care manganul este heptavalent acceptă 5 electroni trecând în Mn divalent:



În acest caz echivalentul gram al permanganatului este raportul între masa moleculară și 5:

$$E_{\text{KMnO}_4} = 158,03/5 = 31,606$$

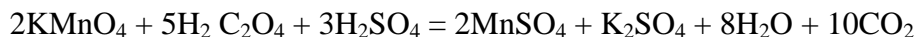
Materiale necesare: acid oxalic, H_2SO_4 diluat (1:1), KMnO_4 , sticlă de ceas, balon cotat de 1l, pisetă, flacoane Erlenmeyer pentru titrare, biuretă etc

Modul de lucru

Pentru prepararea unei soluții 0,1N se cântăresc la balanța tehnică aproximativ 3,1-3,2g KMnO_4 pentru un litru de soluție, se completează cu apă distilată până la 1000ml, se omogenizează și se păstrează la întuneric 7-8 zile pentru stabilizare. În acest interval de timp impuritățile organice sau alte substanțe reducătoare sunt oxidate.

• Stabilirea titrului soluției de $KMnO_4$ aproximativ 0,1N

Se cântăresc la balanța analitică 0,1-0,2g acid oxalic și se aduc cu ajutorul pisetei cu apă distilată într-un pahar. Se adaugă 10ml acid sulfuric diluat (1:1) și se încălzește soluția la 70-80⁰ C pentru accelerarea procesului de oxidare. Conținutul paharului se titrează cu soluție de permanganat de potasiu (care îndeplinește rol de indicator) până la obținerea unei colorații roz-pal persistente. Agitarea trebuie făcută intens la început, iar pe măsură ce ionii Mn^{+7} sunt reduși la Mn^{+2} , intensitatea se poate reduce. Dacă soluția din paharul de titrare nu este suficient de acidă, în decursul titrării se formează un precipitat de MnO_2 care trebuie dizolvat. În acest scop se mai adaugă acid sulfuric diluat până la dizolvarea completă a precipitatului. La titrare are loc reacția:



$C_2O_4^{2-} - 2e^- \longrightarrow 2CO_2 / 5$ (pierde
electroni și se oxidează)

$Mn^{7+} + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} / 2$ (acceptă
electroni și se reduce)

Echivalentul gram al acidului oxalic $C_2O_4H_2 \times 2H_2O = 126,065 / 2 = 63,034$.

Dacă V_{KMnO_4} este volumul soluției de permanganat aproximativ 0,1N folosit la titrare, a este cantitatea de acid oxalic cântărită, titrul soluției de permanganat de potasiu se calculează pe baza următorului raționament:

63,034 g acid oxalic reacționează cu.....31,606g KMnO_4
 a g acid oxalic reacționează cu.....x g KMnO_4

$$x = a \cdot 31,606 / 63,024$$

Pentru determinarea titrului real cantitatea în grame de permanganat se împarte la volumul soluției de permanganat de potasiu utilizată la titrare:

$$\frac{V_{\text{KMnO}_4} \dots \dots \dots x \text{ g } \text{KMnO}_4}{1 \text{ ml} \dots \dots \dots T_r}$$

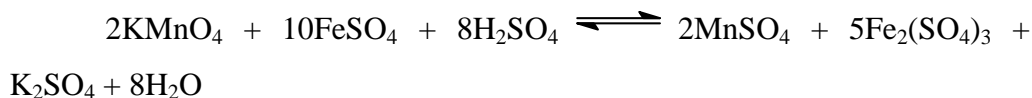
$$T_r = x / V_{\text{KMnO}_4} = a \cdot 31,606 / 63,024 \cdot \text{KMnO}_4$$

Practic se fac trei determinări, se calculează titrul pentru fiecare determinare și apoi titrul mediu. Din valoarea titrului mediu se calculează factorul care este raportul dintre titrul real și titrul teoretic. Utilizând valoarea titrului mediu se poate calcula normalitatea soluției de permanganat de potasiu după formula:

$$N = T \cdot 1000 / E_{\text{KMnO}_4}$$

Aplicație: Dozarea permanganometrică a cationului Fe^{2+}

Cationii Fe^{2+} se titrează cu soluție de permanganat de potasiu în mediu de acid sulfuric. Are loc următoarea reacție redox:



Materiale necesare: proba de analizat (FeSO_4 sau altă sare de Fe^{2+}), H_2SO_4 20%, H_3PO_4 90%, soluție de KMnO_4 0,1N titrată, flacoane Erlenmeyer pentru titrare, biuretă.

Modul de lucru

Într-un flacon de titrare se introduce cantitativ proba de analizat (0,15-0,2g) cântărită exact la balanța analitică, se dizolvă în 80-100ml apă distilată, apoi se acidulează cu 15ml acid sulfuric 20%. Se adaugă, în continuare, 5ml acid fosforic 90% (are rolul de a complexa cationii Fe^{3+} , colorați în galben, formând complecși incolori care nu împiedică observarea virajului), se agită bine pentru omogenizare și se titrează cu soluția de permanganat 0,1N cu titru cunoscut, sub agitare puternică până când conținutul paharului de titrare devine roz-pal.

Echivalentul gram al fierului în această reacție este 55,84/1g.

Notând cu V volumul de soluție de permanganat de potasiu utilizat la titrare, cu V1 volumul de soluție de analizat, cu F factorul soluției de

permanganat de potasiu, se face următorul raționament pentru calculul cantității de Fe din proba de analizat:

$$31,606\text{g KMnO}_4 \dots\dots\dots 55,84\text{g Fe}^{2+}$$

$$V_{T_{\text{KmnO}}} \dots\dots\dots x\text{g Fe}^{2+}$$

$x\text{g Fe}^{2+}$ se află în $V\text{ml}$ luați
pentru analiză

$$V\text{ml soluție de analizat} \dots\dots\dots x\text{g Fe}^{2+}$$

$$100\text{ml} \dots\dots\dots y\text{g Fe}^{2+}$$

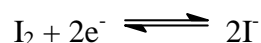
Concentrația fierului se poate exprima și în g% când substanța de analizat este solidă

6.2.2. Iodometria

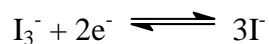
Ionul I^- este un agent reducător slab și va reduce agenții oxidanți puternici. El nu se folosește însă direct în operațiile de titrare în principal datorită unui sistem eficient de detecție. Atunci când ionul I^- este în exces în reacție se formează I_2 într-o cantitate echivalentă cu agentul oxidant. I_2 format poate fi titrat cu un agent reducător stabilindu-se astfel cantitatea de agent reducător existentă inițial. Dacă pentru I^- nu există un sistem eficient de detecție, pentru I_2 se folosește amidonul, cu ajutorul căruia se pot detecta cantități foarte mici de I_2 într-o manieră simplă.

***Prepararea și titrarea unei soluții de tiosulfat de sodiu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)
aproximativ 0,1N ()***

Dozările iodometrice au la bază acțiunea oxidantă a iodului elementar care acționează conform reacției:



Deoarece solubilitatea iodului în apă este mică, se lucrează în soluții de iodură de potasiu. Prin dizolvarea iodului în soluție de KI se formează combinația complexă, instabilă, numită triiodură de potasiu, $\text{K}[\text{I}_3]$. De aceea în soluții de ioduri unde există anionul de triiodură, I_3^- , reacția redox este:



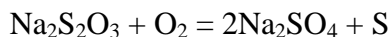
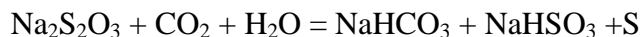
Reacțiile anionului de iodură cu unii oxidanți, fiind cantitative, sunt utilizate în iodometrie pentru dozarea în mod direct a iodului liber sau indirect pentru dozarea substanțelor care pun în libertate iod din ioduri. Iodul eliberat se titrează de obicei cu soluții de tiosulfat de sodiu în prezența amidonului (soluție 1%) ca indicator (colorație albastră).

- Prepararea soluției de tiosulfat de sodiu aproximativ 0,1N

Materiale necesare: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KI, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1N, KI 20%, soluție iod 0,1N, HCl 4N, amidon 1%, balon cotat 100ml, flacoane iodometrice pentru titrare, biuretă.

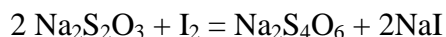
Modul de lucru

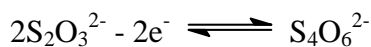
Se cântăresc, la balanța tehnică, 25g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (echivalentul gram al tiosulfatului este egal cu masa sa moleculară conform reacției de mai jos iar al iodului cu masa sa atomică) și se dizolvă într-un litru apă distilată fiartă și răcită pentru eliminarea dioxidului de carbon și oxigenului care ar putea descompune tiosulfatul de sodiu conform reacțiilor:



Soluția de tiosulfat de sodiu preparată se lasă 8 zile pentru stabilizare și apoi se filtrează sulfurul depus. Titrul se determină cu o soluție titrată de iod sau cu ajutorul unor alte soluții titrate de oxidanți.

● Stabilirea titrului tiosulfatului de sodiu cu ajutorul iodului se bazează pe reacția:



**Modul de lucru**

Într-un flacon Erlenmeyer se măsoară cu biureta 10-15ml soluție de iod 0,1N, se adaugă apă distilată până la 100ml și se titrează cu soluție de tiosulfat până la culoarea galben-pai. Se adaugă 3-4 picături soluție de amidon și se continuă titrarea până la dispariția culorii albastre. Se notează volumul total de tiosulfat utilizat. Calculul titrului soluției de tiosulfat se face după următorul raționament:

$$\begin{array}{l} 126,92\text{g iod} \dots\dots\dots 248,19\text{g tiosulfat} \\ nT_{\text{iod}} \dots\dots\dots mT_{\text{tiosulfat}} \end{array}$$

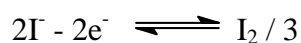
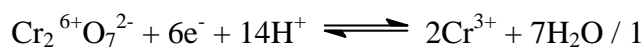
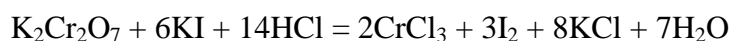
$$T_{\text{tiosulfat}} = 248,19nT_{\text{iod}} / 126,92m$$

unde: n - reprezintă ml soluție iod și

m - reprezintă ml soluție tiosulfat de sodiu.

• Determinarea titrului tiosulfatului de sodiu cu ajutorul dicromatului de potasiu

În mediu acid dicromatul de potasiu eliberează iodul din iodură:



Deoarece viteza de oxidare a iodurii este mică, titrarea iodului eliberat din iodură cu tiosulfat trebuie efectuată după 10-15 min. de la amestecarea reactanților. Pentru a evita pierderile de iod prin volatilizare determinarea se face în flacoane iodometrice. Titrarea se face până la galben-deschis, se adaugă soluția de amidon și se continuă titrarea până la dispariția culorii albastre.

Modul de lucru

Într-un flacon iodometric se introduc 10ml soluție de bicromat de potasiu 0,1N (cu concentrație cunoscută) exact mășurați și se adaugă 10ml iodură de potasiu 20% și 10ml acid clorhidric 4N. Se astupă flaconul iodometric și se lasă la întuneric 10-15 min. Se spală cu atenție dopul și pereții interiori ai flaconului iodometric cu apă distilată (care se culege în flacon), se diluează apoi cu apă distilată și se titrează cu tiosulfat de sodiu până la culoarea galben deschis. În continuare se adaugă amidon 1% și se continuă titrarea până la dispariția culorii albastre.

$$T_{\text{tiosulfat}} = nNE_{\text{tiosulfat}}/1000V$$

unde:

n - reprezintă ml soluție bicromat;

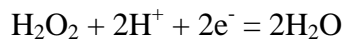
N - reprezintă normalitatea bicromatului;

$E_{\text{tiosulfat}}$ - reprezintă echivalentul gram al tiosulfatului de sodiu

V - reprezintă ml soluție tiosulfat.

Aplicație: Dozarea iodometrică a apei oxigenate

Dozarea iodometrică a apei oxigenate se bazează pe reacția:

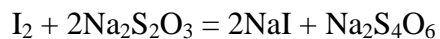
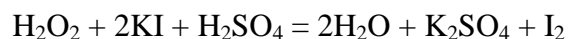


Prin urmare, anionii de iodură (I⁻) cedând electroni în mediu acid apei oxigenate, sunt oxidați la molecule de iod, în timp ce moleculele de apă oxigenată sunt reduse la apă. Iodul rezultat din reacție se titrează cu tiosulfat de sodiu.

Materiale necesare: H₂O₂ 30%, H₂SO₄ 2N, KI, amidon 1%, molibdat de amoniu 1M, Na₂S₂O₃·5H₂O, balon cotat 100ml, flacoane Erlenmeyer pentru titrare, biuretă.

Modul de lucru

Într-un balon cotat de 100ml se introduc 5ml soluție apă oxigenată 30% și se completează cu apă distilată până la semn. Se introduc în flaconul de titrare 2, 3, 4, 5ml din soluția astfel preparată, se acidulează cu 5-10ml acid sulfuric 2N, se adaugă 1-2g iodură de potasiu în 10ml apă și după 5-10 min. se titrează iodul rezultat din reacție, în prezența amidonului ca indicator. Viteza reacției poate fi mărită prin adăugarea a 2-3 picături de molibdat de amoniu 1M drept catalizator. Reacțiile care au loc sunt:



Presupunând că la titrare s-au utilizat n ml soluție tiosulfat de sodiu cu titrul T stabilit, pentru a calcula concentrația apei oxigenate în proba de analizat, se face următorul raționament:

1 ml soluție tiosulfat..... $T_{\text{tiosulfat}}$

n ml soluție tiosulfat..... x g iod

$$x = nT_{\text{tiosulfat}}$$

126,92 g iod.....17,008 g H_2O_2

x g iod..... y

$$y = x \cdot 17,008/126,92$$

Dacă în volumul V y g H_2O_2

100 ml..... z

$$z = 100 y/V = \text{g H}_2\text{O}_2\%$$

7. Analiza elementară calitativă organică

Analiza chimică calitativă organică are drept scop identificarea elementelor care intră în compoziția substanței de analizat (*analiza elementară calitativă*) precum și identificarea grupelor funcționale prezente (*analiza funcțională calitativă*). Metodele de analiză elementară se bazează pe transformarea substanțelor organice în compuși anorganici prin mineralizare sau dezagregare.

7.1. Identificarea carbonului

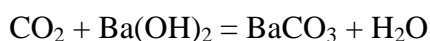
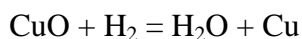
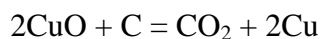
O operație importantă este descompunerea termică și arderea deoarece evidențiază natura substanței de analizat (organică sau anorganică) și implicit identificarea carbonului.

În timp ce substanțele anorganice nu ard, cele organice, încălzite treptat pe o lamă de platină sau pe un capac de creuzet de porțelan, se carbonizează și ard cu o flacără mai mult sau mai puțin fumegătoare (indicând în acest fel prezența carbonului în moleculă), ard liniștit sau se aprind cu explozie, se topesc mai greu sau mai ușor. În cazul în care substanța organică analizată sublimază prin încălzire, prezența carbonului nu poate fi pusă în evidență prin această metodă. În acest caz se folosește oxidul de cupru prin intermediul căruia se pun în evidență atât carbonul cât și hidrogenul.

Materiale necesare: substanță de analizat, Ba(OH)₂, CuO, eprubete, dop de plută prevăzut cu un tub recurbat, pahar Berzelius.

Modul de lucru

Pentru aceasta se amestecă 0,1-0,2 g substanță de analizat cu aproximativ 1-2 g (în exces) oxid de cupru (II) perfect uscat prin calcinare. Amestecul se introduce într-o eprubetă greu fuzibilă astupată cu dop de plută prin care trece un tub de sticlă recurbat. Întreg sistemul se fixează în poziție orizontală pe un stativ. Vârful liber al tubului se introduce într-o eprubetă care conține soluție de hidroxid de bariu sau calciu. Amestecul se încălzește treptat, cu atenție. Dacă substanța este organică, se va dezvolta dioxid de carbon care în prezența hidroxidului de bariu sau calciu va forma un precipitat de carbonat de bariu sau calciu. Pe pereții reci ai eprubetei sau pe tubul abductor se depun picături de apă rezultate din oxidarea hidrogenului conținut de substanța organică cu ajutorul oxidului de cupru (oxidul de cupru trebuie calcinat pentru a nu conține urme de apă sau substanțe organice). Oxidul de cupru se reduce până la cupru metalic de culoare roșie. Au loc următoarele reacții:

**7.2. Identificarea azotului prin metoda Lassaigne**

Pentru identificarea azotului, sulfului și halogenilor substanța de analizat este supusă dezagregării cu sodiu metalic care se combină cu carbonul, azotul, sulfur și halogenii din molecula organică rezultând cianura de sodiu,

sulfura de sodiu și, respectiv, halogenura de sodiu. Punerea în evidență se realizează prin reacții specifice ale ionilor respectivi.

Materiale necesare: substanță de analizat, sodiu metalic, tub de sticlă (6-8 cm cu diametrul interior de 8-10 mm), sticlă de ceas, pahar Berzelius, clește de lemn.

Modul de lucru

Într-un tub de sticlă de 6-8 cm cu diametrul interior de 8-10 mm, închis la unul din capete, se introduc 0,02-0,05 g substanță de analizat și apoi un grăunte de sodiu metalic (uscat cu hârtie de filtru și curățat de stratul de oxid). Se ține tubușorul înclinat cu un clește și se încălzește treptat la flacăra mică a unui bec de gaz, mai întâi în partea unde se găsește sodiul (până când acesta se topește și cade peste amestec) și apoi unde se găsește substanța în așa fel încât vaporii substanței să treacă peste sodiul topit. După ce substanța este calcinată complet, tubușorul incandescent se introduce într-un flacon conic ce conține 15-25 ml apă distilată. Pentru ca sodiul metalic nereacționat să nu sară afară din apă, flaconul se acoperă cu o placă de sticlă, tubul se sparge iar conținutul se dizolvă în apă. Soluția rezultată se filtrează și se împarte în trei:

1. $\frac{1}{2}$ din soluție pentru identificarea azotului
2. $\frac{1}{4}$ din soluție pentru identificarea sulfurii
3. $\frac{1}{4}$ din soluție pentru identificarea halogenilor

Identificarea azotului din soluția rezultată se realizează prin metoda Lassaigne

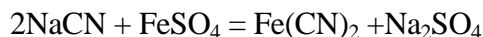
Materiale necesare: soluție FeSO₄ 10%, proaspăt preparată 10%, FeCl₃, HCl, eprubete.

Modul de lucru

Soluția păstrată pentru identificarea azotului se tratează la rece, într-o eprubetă, cu 2-3 picături dintr-o soluție de sulfat feros 10% (proaspăt preparată) până se obține un precipitat negru apoi se adaugă 1-2 picături clorură ferică, se încălzește la fierbere, se răcește și se acidulează cu câteva picături de acid clorhidric. Dacă substanța conține mult azot apare imediat un precipitat albastru (albastru de Berlin) iar dacă substanța conține puțin azot apare o colorație care variază între verde și albastru. Au loc următoarele reacții:



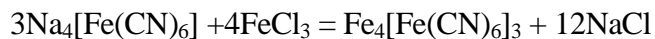
Cianura de sodiu reacționează cu sulfatul feros rezultând cianura feroasă:



Cianura feroasă reacționează cu un exces de cianură de sodiu și rezultă ferocianura de sodiu:



Ferocianura de sodiu, în prezența ionilor ferici, dă naștere la o combinație complexă de culoare albastră (albastru de Berlin):



Este absolut necesar ca în soluție să existe un exces de ioni ferici. În caz contrar se formează complecși de forma $\text{NaFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ce dau soluții coloidale.

7.3. Identificarea sulfului

Materiale necesare: soluție de nitroprusiat de sodiu proaspăt preparată, FeCl_3 , HCl , acetat de plumb, eprubete.

Modul de lucru

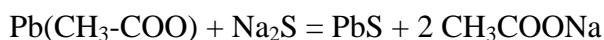
Soluția păstrată pentru identificarea sulfului se împarte în două:

► Se introduc într-o eprubetă 2-3ml soluție apoi o soluție proaspăt preparată de *nitroprusiat de sodiu* ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (reacția Vohl). În cazul în care în probă există sulf, în prezența ionilor S^{2-} (din Na_2S care a rezultat din calcinarea substanței organice supusă analizei cu Na metalic) apare o colorație violet care dispare în timp. Această colorație este datorată formării unui complex:



În situația în care concentrația de S este mare colorația violetă devine roșie.

► Într-o eprubetă se introduc 2-3 ml soluție și se tratează cu o soluție de *acetat de plumb* acidulată cu acid acetic și apoi încălzită ușor. Formarea unui precipitat negru de sulfură de plumb indică prezența sulfului:



7.4. Identificarea halogenilor

Prezența sau absența halogenilor în soluția de dezagregare se poate realiza în mod diferit, în funcție de tipul halogenului.

- **Identificarea halogenilor prin metoda cu azotat de argint**

Materiale necesare: soluție de nitroprusiat de sodiu proaspăt preparată, FeCl₃, HCl, acetat de plumb, eprubete.

Modul de lucru

Dacă substanța conține în moleculă azot, sulf sau ambele elementele, soluția obținută după dezagregare se acidulează cu acid sulfuric și se fierbe câteva minute pentru a îndepărta ionii CN⁻ și S²⁻ (sub formă de acid cianhidric și hidrogen sulfurat). Soluția obținută se diluează (un exces de acid sulfuric ar conduce la obținerea precipitatului de sulfat de argint, greu solubil) și se tratează cu o soluție de azotat de argint. Formarea halogenurii de argint indică prezența halogenilor în moleculă.

- **Identificarea halogenilor prin metoda cu oxid de calciu**

Materiale necesare: soluție de nitroprusiat de sodiu proaspăt preparată, FeCl₃, HCl, acetat de plumb, eprubete.

Modul de lucru

Într-o eprubetă specială, cu pereți subțiri, se introduce o cantitate mică de substanță de analizat fin pulverizată și se amestecă cu CaO uscat și liber de halogeni. Prin încălzire la incandescență se formează halogenura de calciu. Eprubeta înroșită se introduce într-un pahar cu apă distilată și se sparge. Soluția obținută se filtrează de resturile de sticlă, se acidulează cu acid azotic și se tratează cu azotat de argint. Formarea unui precipitat indică prezența halogenilor în substanța de analizat.

• **Identificarea halogenilor prin metoda Beilstein**

Materiale necesare: substanță de analizat, fir de cupru.

Modul de lucru

Această metodă de identificare a halogenilor pe cale uscată presupune existența unui fir de cupru care se arde în flacără oxidantă până când aceasta este incoloră după care firul se răcește. Se depun câteva mg substanță de analizat pe capătul curățat al firului de cupru și se introduc în flacără. La început substanța se topește, apoi se aprinde cu flacără luminoasă. Dacă substanța conține halogeni flacăra becului de gaz se colorează în verde sau verde albastrui datorită formării halogenurii de cupru care prin încălzire devine volatilă.

8. Analiza funcțională calitativă organică

Proprietățile fizice și chimice ale unei substanțe organice sunt determinate de doi factori importanți: scheletul hidrocarburii care formează molecula și grupările funcționale grefate pe scheleul hidrocarburii, precum și de influențele reciproce care apar.

Analiza funcțională calitativă organică se ocupă cu identificarea grupelor funcționale prezente într-o moleculă organică.

Combinățiile simple, care conțin în moleculă numai carbon și hidrogen (hidrocarburi saturate) au o reactivitate mică. Introducerea unei legături duble, a altor atomi (oxigen, azot, sulf etc.) sau grupe de atomi conduce de cele mai multe ori la creșterea reactivității.

Grupa funcțională reprezintă fragmentul dintr-o moleculă care posedă proprietăți chimice specifice pe care le transferă compușilor chimici care o conțin.

8.1. Legătura dublă

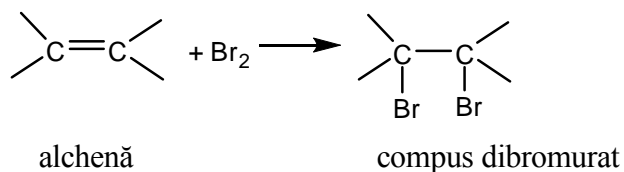
Compușii nesaturați cu una sau mai multe legături duble în moleculă prezintă reactivitate chimică mărită datorită tendinței de desfacere a dublei legături participând la reacții de adiție, oxidare, polimerizare etc.

4.1.1. Reacții de adiție

Reacțiile de adiție sunt caracteristice compușilor cu legătură dublă în moleculă. Halogenii se adionează ușor la dubla legătură. Clorul se adionează cel mai ușor fiind urmat de brom și apoi de iod. Din punct de vedere analitic cel mai ușor se urmărește adiția bromului datorită faptului că viteza de reacție este convenabilă precum și datorită faptului că acesta este colorat.

Materiale necesare: acid fumaric, acid cinamic, tetraclorură de carbon, triclormetan, eprubete, soluție de brom 5%.

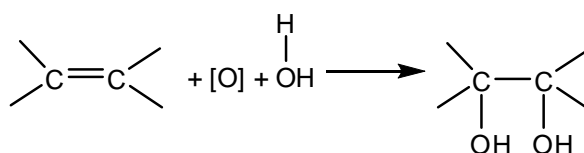
Modul de lucru Într-o eprubetă se introduc o cantitate mică de substanță organică cu dublă legătură (acid fumaric, acid cinamic) și 2 ml dintr-un solvent potrivit, inactiv față de brom (tetraclorură de carbon, triclormetan). Eprubeta se agită pentru dizolvarea substanței organice și apoi se introduce, cu picătura, soluție de brom 5% preparată în același solvent ca mai sus. Decolorarea soluției indică prezența dublei legături în moleculă. Are loc adiția bromului la dubla legătură, proces în urma căruia rezultă compuși dibromurați saturați.



Reacția de adiție a bromului la dubla legătură servește în scopuri analitice pentru dozări calitative sau cantitative.

4.1.2. Reacții de oxidare

Prin oxidarea legăturilor duble are loc adiția oxigenului la dubla legătură. Mecanismul acestei reacții nu se poate preciza întotdeauna dar, se pare că, de multe ori, reacția se desfășoară prin faza intermediară de diol:



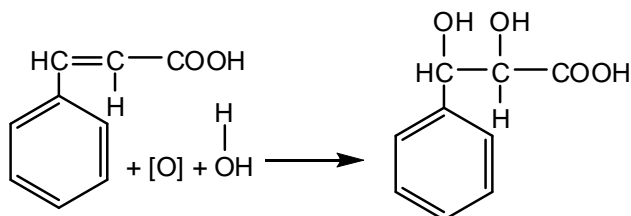
alchenă

diol

Dacă agentul oxidant este puternic oxidarea merge mai departe rezultând cetone sau chiar acizi, aceștia din urmă rezultând prin scindarea legăturii duble.

Reacția WAGNER-BAYER permite identificarea legăturii duble. În prezența dublei legături o soluție alcalină de permanganat de potasiu în mediu bazic (reactiv Bayer) se decolorează.

Această reacție se bazează, în principiu pe eliberarea oxigenului, necesar oxidării legăturii duble, din permanganat de potasiu care, în mediu slab bazic, se reduce la dioxid de mangan (precipitat brun). În aceste condiții, la temperatură normală alchenele se oxidează la dioli:



acid cinamic

diolul acidului cinamic

Materiale necesare: acid cinamic, Na₂CO₃ 5%, KMnO₄ 0,5%, eprubete.

Modul de lucru

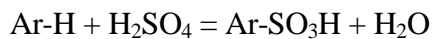
Se introduc într-o eprubetă 2ml hidrocarbură nesaturată lichidă (acid cinamic) care se alcalinizează cu o soluție de Na₂CO₃ 5% (se verifică pH-ul). Peste acest amestec se introduce, cu picătura, sub agitare soluție de KMnO₄ 0,5%. Inițial culoarea roz a permanganatului dispare, pentru ca apoi să apară precipitatul brun de MnO₂.

8.2. Hidrocarburi aromatice

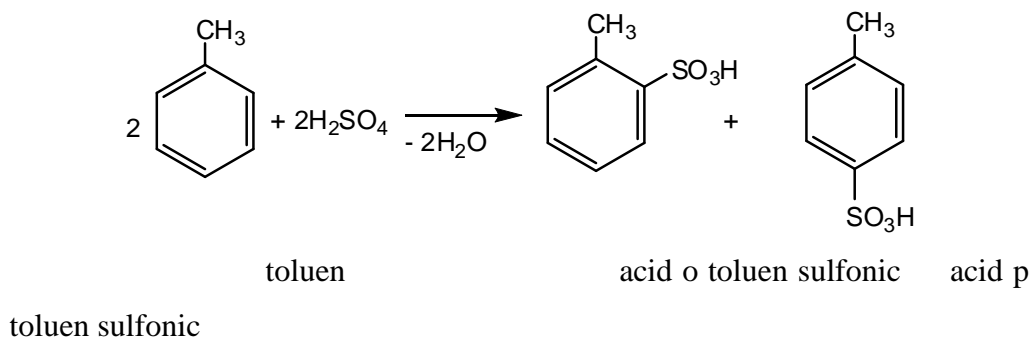
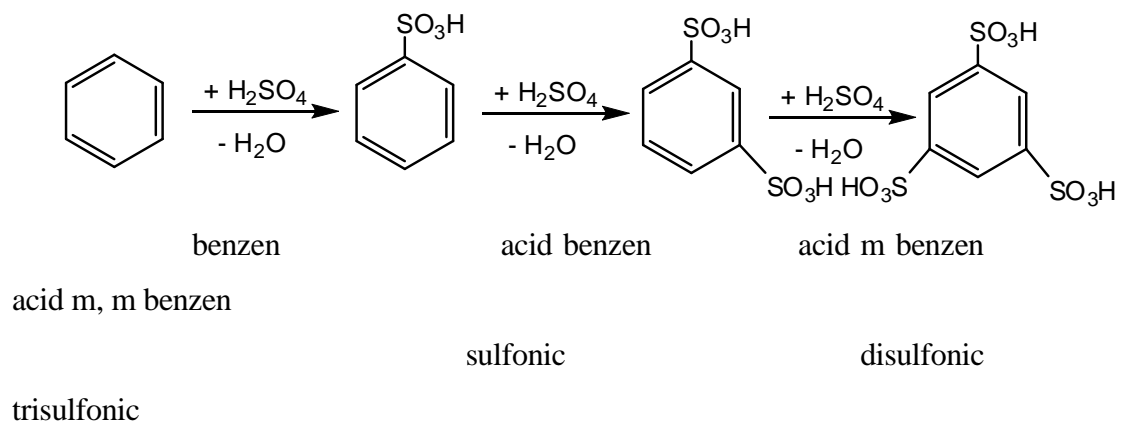
Hidrocarburile aromatice, denumite și arene, conțin în molecula lor unul sau mai multe cicluri formate din șase atomi de carbon. Arenele pot fi formate dintr-un singur ciclu (mononucleare), sau mai multe cicluri (polinucleare).

8.2.1. Reacția de sulfonare

Sulfonarea este un proces chimic care conduce la obținerea de acizi sulfonici a căror tărie este comparabilă cu a acizilor minerali. Sulfonarea se poate realiza direct cu acid sulfuric concentrat:



Sulfonarea benzenei sub acțiunea acidului sulfuric concentrat conduce la acid benzensulfonic, a doua grupare sulfonică va intra în poziția *m*, iar a treia, în condiții energice, în *m*'.



Materiale necesare: benzen, toluen, acid sulfuric concentrat, eprubete, pahare Berzelius.

Modul de lucru

În două eprubete se introduc 0,1-1ml benzen, respectiv, toluen peste care se adaugă câte 3ml acid sulfuric concentrat (se introduce acid sulfuric în exces

deoarece la încălzire se produce diluție datorită apei de reacție). Eprubetele se încălzesc timp de 10 min. pe o baie de apă în fierbere, sub agitare, fără ca amestecurile din eprubete să fiarbă. Eprubetele se răcesc apoi într-un pahar cu apă. Se observă că amestecul care conține acid benzensulfonic se separă în două straturi, un strat de acid sulfuric și un altul de acid benzensulfonic, greu solubil în acid sulfuric diluat de apa de reacție. Sulfonarea toluenului conduce la obținerea unui amestec de acid o-toluensulfonic (în proporție mai mică) și acid p-toluensulfonic solubili în amestecul rezultat.

Se trece conținutul fiecărei eprubete în câte un pahar în care se află 10-15ml apă distilată rece.

8.2.2. Reacția de nitrare

Reacția de nitrare directă cu acid azotic decurge ușor în seria aromatică. În anumite cazuri este utilizat pentru nitrare amestec nitrant (amestec de acid azotic și acid sulfuric în proporții și concentrații care variază de la caz la caz).

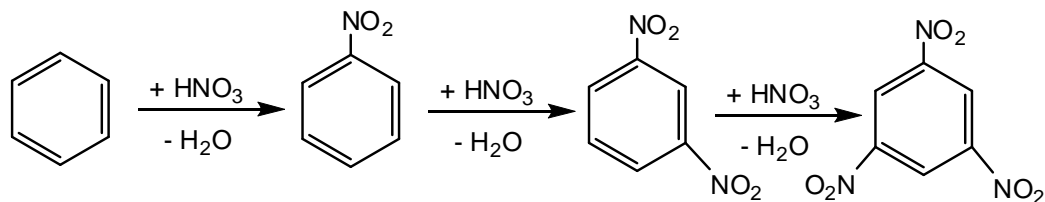
Benzenul reacționează cu acidul azotic concentrat conducând la formarea nitrobenzenului.

Materiale necesare: benzen, acid azotic concentrat, acid sulfuric concentrat, nitrobenzen, eprubete, pahare Berzelius.

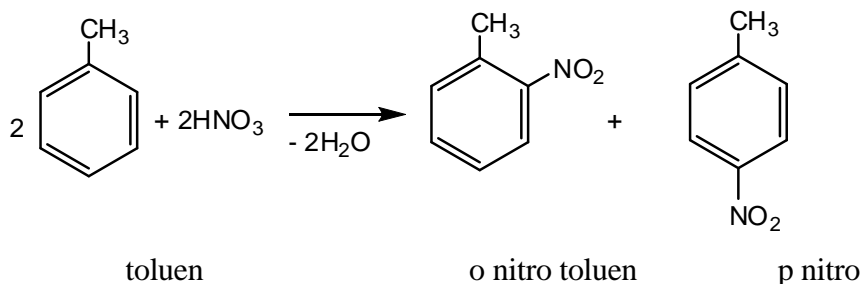
Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 0,5g benzen și 5ml acid azotic concentrat. După încălzirea amestecului timp de câteva minute, conținutul eprubetei se introduce într-un pahar în care se află 15ml apă distilată. Se observă separarea

nitrobenzenului, lichid slab gălbui, mai dens decât apa, cu miros de migdale amare.



benzen nitrobenzen m dinitrobenzen m, m',
trinitrobenzen



toluen

Grupa nitro este un substituent de ordinul II. Introducerea unei a doua grupe nitro necesită condiții mai energice de nitrare. Se folosește amestec nitrant și un timp mai mare de încălzire a amestecului de reacție.

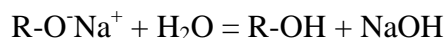
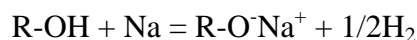
Amestecul nitrant se prepară din 1,5ml acid azotic și 2ml acid sulfuric. Imediat, fără ca amestecul nitrant să se răcească, se adaugă peste acesta 1ml nitrobenzen. Amestecul de reacție rezultat se încălzește pe baie de apă timp de 15 min., după care se răcește și se introduce într-un volum de apă rece de patru ori

mai mare (aproximativ 20ml). Se observă separarea m-dinitrobenzenului care cristalizează.

8.3. Compuși hidroxicili

Compușii hidroxicili sunt substanțe organici care rezultă prin înlocuirea unuia sau mai multor atomi de H din hidrocarburi cu grupa –OH. După starea de hibridizare a atomului de carbon de care se leagă gruparea funcțională compușii hidroxicili pot fi: alcoolii, enoli și fenoli.

8.3.1. Reacția cu metalele alcaline este una din reacțiile de identificare a compușilor hidroxicili. Alcoolii, fenolii și enolii reacționează cu metalele alcaline care înlocuiesc hidrogenul funcțional conducând la formarea de alcoxizi (alcoolați), fenoxizi (fenolați), enolați (toate sunt substanțe cu caracter ionic) și hidrogen ușor identificabil.



Materiale necesare: alcool etilic sau metilic, sodiu metalic, eprubete, fenolftaleină, pahare Berzelius.

Modul de lucru

Într-o eprubetă uscată se introduc 4 ml alcool absolut, metilic sau etilic, și o bucățică de sodiu metalic, proaspăt tăiată, curățată de oxid și uscată cu hârtie de filtru. Reacția este puternic exotermă și se observă degajarea bulelor

de hidrogen. Sub agitare continuă metalul se consumă treptat în reacție. După terminarea reacției, soluția de alcoxid rezultată se răcește cu apă de la robinet. Dacă soluția este concentrată, alcoxidul, greu solubil în alcool anhidru, va precipita. Soluția se diluează în continuare cu 5-6ml apă distilată constatându-se dizolvarea alcoxidului (se regenerează alcoolul inițial și mediul capătă caracter bazic din cauza hidroxidului format). Cu ajutorul fenolftaleinei se pune în evidență alcalinitatea soluției datorată hidrolizei alcoxidului.

8.3.2. Reacția cu reactivul Nessler (K_2HgI_4 – tetraiodomercuriat de potasiu este iodură de mercur, 1,4%, în soluție apoasă de iodură de potasiu și hidroxid de potasiu) este o reacție de identificare a alcoolilor primari, secundari și terțiari. Alcoolii primari și secundari reduc reactivul Nessler la mercur metalic, comportare care nu se manifestă la alcoolii terțiari.

Materiale necesare: tetraiodomercuriat de potasiu (iodură de mercur), reactiv Nessler, eprubete.

Modul de lucru

În două eprubete se introduc 1-2ml alcool primar și respectiv alcool secundar. Se adaugă apoi câte 1-2ml reactiv Nessler și se aduce conținutul ambelor eprubete la fierbere timp de 2 min. Se observă apariția precipitatului negru de mercur metalic.

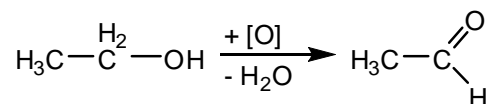
8.3.3. Reacțiile de oxidare pot servi pentru identificarea alcoolilor primari, secundari și terțiari. Alcoolii primari se oxidează, în condiții blânde, la aldehide. În condiții mai energice reacția poate să conducă la obținerea de acizi carboxilici.

• Reacția de oxidare cu dicromat de potasiu

Materiale necesare: alcool etilic, soluție de dicromat de potasiu, acid sulfuric diluat, reactiv Schiff, eprubete.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduce 1ml alcool etilic, peste care se adaugă câțiva ml soluție de dicromat de potasiu și 1ml acid sulfuric diluat. Amestecul se încălzește treptat, alcoolul transformându-se în aldehydă acetică ce se poate recunoaște, fie după mirosul caracteristic de mere verzi fie după culoarea roz pe care o dă cu reactivul Schiff.



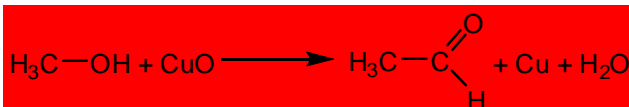
alcool etil

acetaldehydă

Oxidarea alcoolului la acidul corespunzător este indicată de modificarea culorii portocalii a dicromatului de potasiu în verde, modificare ce indică sfârșitul reacției de oxidare.

• Reacția de oxidare cu oxid de cupru

Alcoolii primari, în prezența oxidului de cupru (II), se oxidează conducând la obținerea aldehydelor corespunzătoare:



alcool metilic

formaldehidă

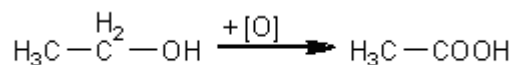
Materiale necesare: alcool metilic, fir de cupru, reactiv Schiff, eprubete.

Modul de lucru

Într-o eprubetă uscată se introduc 2-3ml alcool metilic. Se înroșește în flacără un fir de cupru până ce se acoperă cu un strat de oxid de cupru, apoi se introduce sârma în alcoolul metilic din eprubetă. Se constată că firul de cupru se înroșește, din cauza reducerii oxidului de cupru de pe suprafața firului la cupru metalic, iar alcoolul metilic se oxidează la formaldehidă. Aceasta din urmă se poate fi pusă în evidență cu reactiv Schiff.

• **Reacția de oxidare cu permanganat de potasiu**

În condiții energice de oxidare, în prezența permanganatului de potasiu în mediu acid, alcoolul etilic se transformă în acid acetic cu formare intermediară de aldehidă acetică.



alcool metilic

acid acetic

Materiale necesare: permanganat de potasiu, alcool etilic, acid sulfuric diluat, eprubete.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduce o cantitate mică de permanganat de potasiu solid, câțiva ml apă distilată și 2-3ml alcool etilic. Se fierbe conținutul eprubetei timp de 2-3min. după care se adaugă 3ml acid sulfuric diluat. Se atașează la eprubetă un tub de sticlă recurbat și se continuă încălzirea. Se va constata degajarea acidului acetic după mirosul caracteristic al acestuia sau după culoarea roșiatică a hârtiei de turnesol.

8.3.4. Reacția de esterificare (acilare)

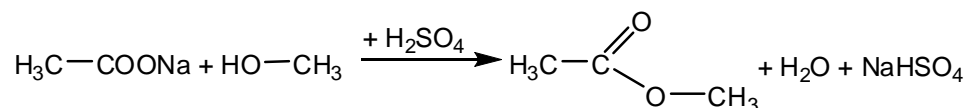
Această reacție constă în înlocuirea atomilor de hidrogen funcționali (hidroxilici) cu un radical acil conducând la obținerea de esteri.

Materiale necesare: acetat de sodiu, alcool metilic, alcool etilic, acid sulfuric concentrat, eprubete.

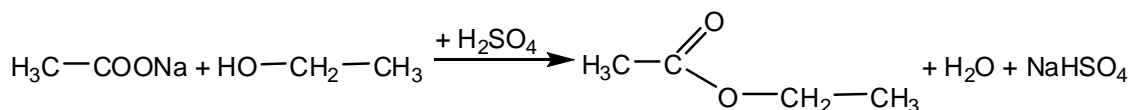
Modul de lucru

Se introduc în două eprubete câte o cantitate mică de acetat de sodiu solid și 1ml acid sulfuric concentrat. În una din eprubete se introduc 2ml alcool metilic și în cealaltă 2ml alcool etilic. Conținutul eprubetelor se încălzește cu

atenție și se constată apariția esterilor metilic și, respectiv, etilic ai acidului acetic, ce se recunosc după mirosul plăcut de fructe. Au loc următoarele reacții:



acetat de sodiu alcool metilic acetat de metil



acetat de sodiu alcool etilic acetat de etil

8.3.5. Reacții de culoare

Alcoolii dau reacții caracteristice, în mediu bazic, în prezența unor substanțe ca vanilina sau acidul diazobenzensulfonic.

Materiale necesare: Reactiv Rosenthaler I (1g acid sulfanilic dizolvat în 150ml apă distilată și 50ml HCl 5N), reactiv Rosenthaler II (azotit de sodiu 7%), alcool metilic, etilic, propilic, NaOH 20%, eprubete.

Modul de lucru

În 2-3 eprubete diferite se introduc câte 2ml amestec dintre reactivii Rosenthaler I și Rosenthaler II (4:1). Se alcalinizează amestecul din eprubete cu NaOH 20% (atenție la pH!!!). În fiecare eprubetă se introduc câte 2-3ml alcool (metilic, etilic, propilic). Conținutul eprubetelor se încălzește timp de 2-

3min. Se observă apariția unei colorații roșu închis în cazul alcoolilor ușor solubili (etanol) și roz deschis în cazul celor greu solubili (metanol).

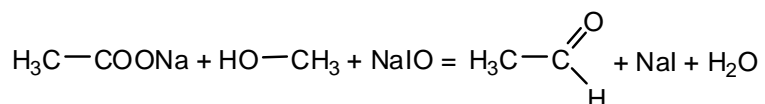
8.3.6. Reacții specifice unor compuși hidroxilici

• Reacția etanolului cu iodul în mediu alcalin

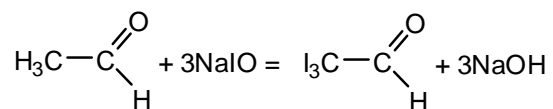
În soluție alcalină iodul se transformă în hipoiodit, oxidant puternic ce transformă alcoolul etilic în aldehydă acetică. În condițiile în care hipoioditul este în exces aldehyda acetică se transformă în triiod-acetaldehydă care, în mediu alcalin, se scindează conducând la iodoform:



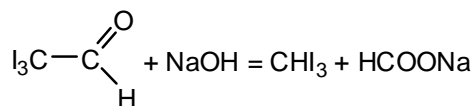
hipoiodit de sodiu



acetaldehyda



triiodacetaldehyda



iodoform

Materiale necesare: alcool etilic, etilic, propilic, soluție de iod, NaOH sau KOH 5%, eprubete.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 2-3ml alcool etilic și 2-3ml apă distilată. Soluția obținută se încălzește ușor după care se adaugă 0,5-1ml soluție de iod (2g iod și 5g iodură de potasiu se dizolvă în 100ml apă distilată) și cu picătura, până la dispariția colorației iodului, o soluție alcalină 5% (NaOH sau KOH). Formarea iodoformului se recunoaște după apariția unui precipitat de culoare galbenă cu miros specific de medicament.

• Reacția de deshidratare a glicerinei

Glicerina se deshidratează în prezența sulfaților acizi, transformându-se în acroleină recunoscută după mirosul caracteristic, înțepător.

Materiale necesare: sulfat acid de potasiu, glicerină, azotat de argint amoniacal, eprubete.

Modul de lucru

Într-o eprubetă sau creuzet se încălzesc aproximativ 1g sulfat acid de potasiu (KHSO₄) și câteva picături de glicerină, iar după scurt timp apare

mirosul specific de acroleină. Prezența acroleinei mai poate fi pusă în evidență prin plasarea unei hârtii de filtru umectată cu azotat de argint amoniacal la gura eprubetei sau deasupra creuzetului. Se va observa apariția unei pete negre de argint metallic.

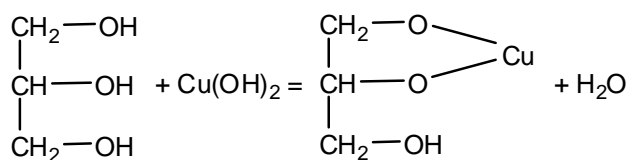
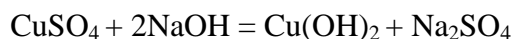
• **Reacția de recunoaștere a glicerinei cu hidroxid de cupru**

Prin tratare glicerinei cu hidroxid de cupru se formează gliceratul de cupru care este un alcoxid de culoare albastră solubil în apă.

Materiale necesare: sulfat de cupru 5%, hidroxid de sodiu 5%, glicerină, eprubete.

Modul de lucru

Într-o primă etapă, se prepară hidroxidul de cupru, precipitat de culoare albastră, prin tratarea unei soluții apoase de sulfat de cupru 5% cu un mic exces de soluție apoasă de hidroxid de sodiu sau potasiu 5%. Apoi, se adaugă câteva picături de glicerină și se agită eprubeta până la dispariția precipitatului când se formează o soluție colorată în albastru.



glicerina (glicerol)

glicerat de cupru

8.4. Fenoli

Fenolii, mai puțin răspândiți în natură comparativ cu alcoolii, sunt substanțe organice care conțin gruparea funcțională hidroxil grefată pe un nucleu aromatic. Proprietățile chimice ale fenolilor și implicit reacțiile lor caracteristice sunt determinate de existența în moleculă a grupelor –OH și a nucleului aromatic ce se influențează reciproc. Fenolul și crezoli, precum și α -naftolii se găsesc în produsele rezultate la distilarea gudroanelor.

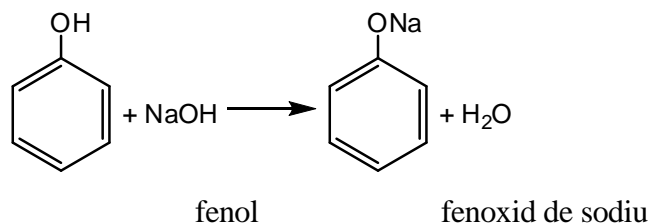
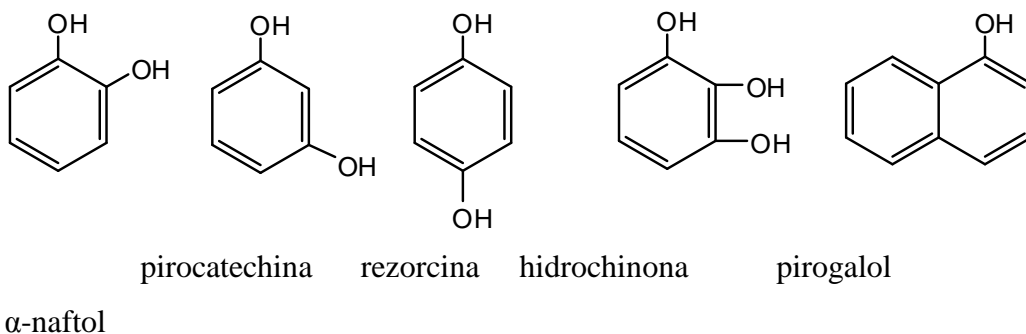
8.4.1. Evidențierea caracterului acid

Datorită influenței nucleului aromatic, fenolii prezintă caracter acid mai pronunțat decât alcoolii. Este motivul pentru care fenolii reacționează nu numai cu metalele alcaline ci și cu hidroxizii alcalini conducând la formarea de fenoxizi. Fiind săruri ale unor acizi slabi cu baze tari, fenoxizii metalelor alcaline sunt hidrolizați în soluție apoasă ce prezintă caracter bazic.

Materiale necesare: fenol, rezorcină, hidrochinonă, α -naftol, hidroxid de cupru 5-7%, acid sulfuric diluat 1:5, eprubete.

Modul de lucru

Se introduc în eprubete diferite cantități mici de fenoli (fenol, rezorcină, hidrochinonă, α -naftol). Se adaugă apoi, în fiecare eprubetă, cu picătura, soluție apoasă de hidroxid de sodiu 5-7% până la dizolvare completă. Rezultă astfel fenoxizii corespunzători, compuși care sunt solubili în apă.

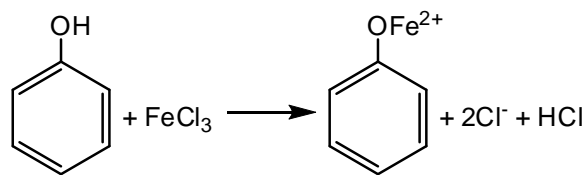


Fenolii au caracter de acizi slabi motiv pentru care pot fi puși în libertate din fenoxizi de către acizi slabi. Astfel, prin acidularea soluțiilor de fenoxizi, limpezi, obținute mai sus, cu acid sulfuric diluat (1:5) soluțiile se tulbură datorită separării fenolilor sub formă de emulsie sau precipitat, după caz.

8.4.2. Reacții de culoare

- **Reacția de culoare cu clorura ferică**

Fenolii, în soluții neutre sau slab acide, dau colorații intense, caracteristice, cu soluții diluate de FeCl_3 . Culoarea este datorată formării unor săruri bazice de fier sau a unor combinații complexe. Clorura ferică este un oxidant slab, ionul de fier trecând din Fe^{3+} în Fe^{2+} .



fenol

ion complex colorat

Materiale necesare: fenol, rezorcină, pirogalol, α -naftol, soluție apoasă FeCl_3 1%, eprubete.

Modul de lucru

În eprubete diferite se dizolvă în apă distilată câteva cristale de fenoli (fenol, rezorcină, pirogalol, α -naftol, etc). În fiecare eprubetă se introduc apoi 1-2 picături dintr-o soluție apoasă de FeCl_3 1%. Se va constata apariția unor colorații caracteristice care variază de la violet (fenol, α -naftol) la roșu-brun.

• Reacția cu acidul azotos (reacția Liebermann)

Fenolii, tratați cu azotiți, în mediu de acid sulfuric concentrat conduc la apariția unei colorații specifice în funcție de natura fenolului. La adăugare de apă, culoarea virează spre roșu intens datorită formării unor compuși de natură chinonică.

Materiale necesare: fenol, acid sulfuric concentrat, reactiv Liebermann (KNO₂ 5% în acid sulfuric concentrat), eprubete, pahare Berzelius.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se dizolvă puțin fenol în acid sulfuric concentrat. Peste această soluție se adaugă reactiv Liebermann (KNO₂ 5% în acid sulfuric concentrat). Apare o colorație caracteristică fiecărui fenol. Dacă se introduce amestecul colorat din eprubetă într-o cantitate mică de apă se va observa modificarea nuanței culorii care va vira spre roșu datorită formării unor coloranți din clasa indofenolilor, cu structură chinonică.

8.4.3. Reacția ftaleinelor

Fenolii, tratați cu anhidridă ftalică, în prezența acidului sulfuric concentrat (agent de condensare datorită efectului său deshidratant), se transformă în ftaleine. Acestea au o structură trifenilmetanică fiind incolore în mediu acid (formă lactonică) și colorate în mediu bazic (formă chinonică).

Materiale necesare: fenol, anhidridă ftalică, acid sulfuric concentrat, hidroxid de sodiu 5-10%, eprubete, pahare Berzelius.

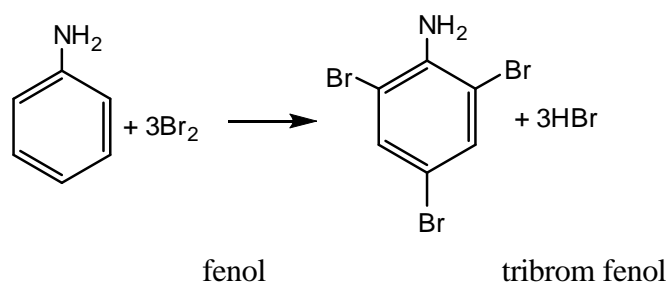
Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc câteva cristale de fenol, o cantitate mică de anhidridă ftalică și câteva picături de acid sulfuric concentrat. Amestecul se încălzește cu atenție la flacăra unui bec de gaz timp de câteva minute, după care

se răcește și se adaugă, cu picătura, NaOH, 5-10% până la apariția colorației roșii caracteristice ftaleinei în mediu alcalin.

8.4.4. Bromurarea fenolilor

Este o reacție de substituție la nucleul aromatic care se petrece mai ușor în cazul fenolilor comparativ cu alte hidrocarburi aromatice datorită prezenței grupei funcționale –OH care activează pozițiile o și p ale nucleului aromatic. Bromurarea fenolului decurge aproape instantaneu rezultând compusul tribromurat 2,4,6-tribromfenol.



Materiale necesare: soluție apoasă de fenol 2%, apă de brom, eprubete, pahare Berzelius.

Modul de lucru

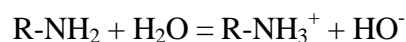
Într-o eprubetă se introduce 1ml soluție apoasă de fenol 2% și apoi, cu picătura, apă de brom (saturată). Se constată apariția unui precipitat alb de tribromfenol cu miros caracteristic (excesul de brom conduce la obținerea derivatului tetrabromurat de culoare galbenă, derivat al p-chinonei).

8.5. Amine

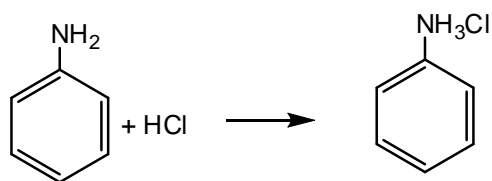
Aminele sunt compuși organici cu caracter bazic care conțin în moleculă una sau mai multe grupe aminice ($-\text{NH}_2$). Pot fi considerate derivați ai amoniacului rezultați prin înlocuirea parțială sau totală a H cu radicali hidrocarbonați.

8.5.1. Evidențierea caracterului bazic

Aminele au proprietatea de a forma, în soluție apoasă, hidroxizi complet ionizați.



Caracterul bazic al aminelor variază în funcție de natura și numărul radicalilor din moleculă. Astfel, aminele alifaticе sunt baze mai tari decât amoniacul, iar aminele aromatice sunt baze mai slabe decât amoniacul. Caracterul bazic se determină prin acțiunea acizilor asupra aminelor sau cu ajutorul indicatorilor.



anilină

clorhidrat de anilină

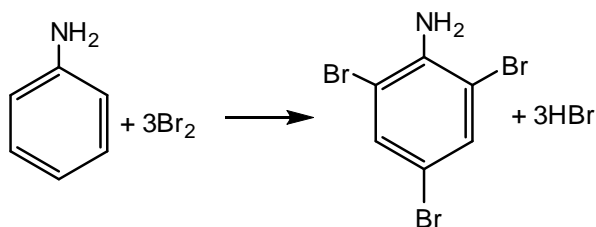
Materiale necesare: soluție HCl diluat, metilorange, anilină, eprubete.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 2 ml soluție de HCl diluat și o picătură de metilorange și se observă colorarea soluției acide în roșu. La adăugarea câtorva picături de anilină culoarea va vira în galben din cauza modificării pH-ului mediului, modificare datorată caracterului bazic al anilinei; în soluție se formează clorhidrat de anilină.

8.5.2. Reacția de bromurare

Reacția de substituție la nucleul aromatic, în cazul aminelor aromatice, are loc în pozițiile o și p. Astfel, bromurarea anilinei conduce la obținerea compusului tribromurat 2,4,6-tribromanilina.



anilina

2,4,6

tribromanilina

Materiale necesare: anilina, apă de brom, eprubete.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduce 1ml anilină peste care se adaugă, cu picătura, apă de brom. Se va constata decolorarea apei de brom și separarea 2,4,6-tribromanilinei, compus cristalizat de culoare albă.

8.5.3. Reacții de culoare

Aminele alifatic primare și secundare în soluție acetonică dau cu nitroprusiatul de sodiu, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o colorație albastră. Aminele aromatice dau colorații intense cu dioxidul de plumb în soluție acetică.

Materiale necesare: dimetilamina, acetonă, soluție de nitroprusiat de sodiu proaspătă preparat, acid acetic, PbO_2 , eprubete.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 1-2ml amină alifatică (dimetilamină), 1-2ml acetonă și 1-2ml soluție de nitroprusiat de sodiu, proaspăt preparată. Se constată apariția unei colorații albastre a cărei intensitate este dependentă de natura aminei utilizate.

Într-o altă eprubetă se introduc câteva picături de amină aromatică (anilină), 1-2ml acid acetic și câteva cristale de PbO_2 . Se agită conținutul eprubetei și se observă apariția unei colorații intense brun-negre.

8.6. Compuși carbonilici (aldehide și cetone)

Combinările carbonilice sunt substanțe organice care conțin în molecula lor *gruparea carbonil* care poate fi de tip aldehidic (una din valențele atomului de carbon este realizată cu un atom de hidrogen) sau de tip

cetonic (nici una din valențele atomului de carbon nu este realizată cu un atom de hidrogen).

8.6.1. Reacții de culoare caracteristice aldehydelor și cetonelor

• Reacții caracteristice aldehydelor

O soluție diluată de aldehydă tratată cu fuxină decolorată cu SO₂ recolorează în violet fuxina.

Materiale necesare: aldehydă, reactiv Schiff (fucsină, soluție de NaHSO₃ 28%, acid clorhidric concentrat), eprubete.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc o cantitate mică de aldehydă (2 picături) și 1-2ml reactiv Schiff după care se agită bine conținutul eprubetei; în decurs de câteva minute apare o colorație roșie violet.

• Reacții caracteristice cetonelor

Acetona tratată cu o soluție proaspătă de nitroprusiat de sodiu formează o colorație roșu sânge.

Materiale necesare: acetonă, soluție de NaOH, soluție de nitroprusiat de sodiu proaspăt preparată, eprubete.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc câteva picături de acetonă și o cantitate mică dintr-o soluție de NaOH apoi se tratează cu o cantitate mică de soluție de nitroprusiat de sodiu (proaspăt preparată). Apare o colorație roșu sânge caracteristică.

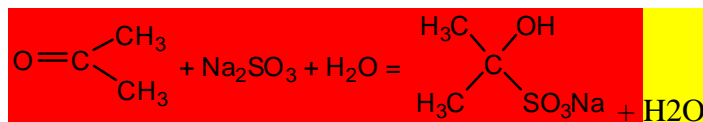
8.6.2. Reacții de adiție

Reacția de adiție la dubla legătură a grupeii carbonil este caracteristică atât aldehydelor cât și cetonelor. Aldehidele reacționează mai ușor cu sulfitul de sodiu comparativ cu cetonetele.

Materiale necesare: acetonă, sulfid de sodiu 5-10%, fenolftaleină 1%, acid sulfuric diluat, eprubete.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 1ml de sulfid neutru de sodiu 5-10% și o picătură de fenolftaleină 1%. Dacă apare o colorație roz, se adaugă câteva picături de acid sulfuric diluat. Se adaugă peste amestecul obținut câteva picături de acetonă și se observă apariția unei colorații roșu intens a lichidului datorită apariției ionilor hidroxil.

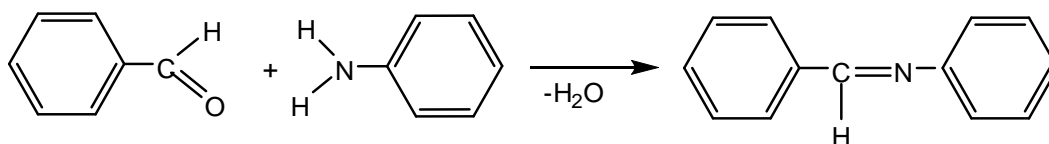


acetonă

8.6.3. Reacții de condensare

- **Condensarea cu aminele primare, formarea bazelor Schiff**

Aldehidele reacționează cu aminele primare rezultând produși de condensare numiți azometine sau baze Schiff. Astfel, aldehida benzoică reacționează cu anilina și se obține benziliden anilina.



aldehida benzoică

anilina

benzilidenanilina

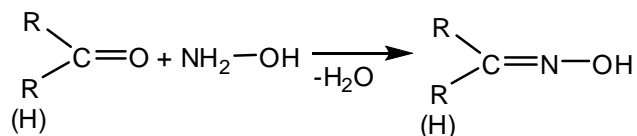
Materiale necesare: aldehida benzoică, anilină, alcool, eprubete.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 1ml de aldehydă benzoică, 1ml anilină și apoi se încălzește la flacără timp de 5-10 minute. Conținutul eprubetei se răcește, se adaugă câteva picături de alcool și apoi se freacă energic pereții eprubetei.

- **Condensarea cu hidroxilamina. Formarea oximelor**

Aldehidele și cetonele se condensează ușor cu hidroxilamina, formând oxime (substanțe cristalizate cu punct de topire caracteristice).



Aldehida

hidroxil-amina

oxima

Prin încălzire cu un acid diluat, oximele se scindează în hidroxilamina și aldehida sau cetona inițială.

Materiale necesare: clorhidrat de hidroxilamină, soluție de NaOH 10%, aldehydă benzoică, flacoane Erlenmeyer.

Modul de lucru

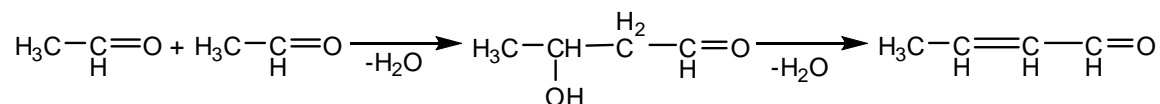
Într-un flacon Erlenmeyer mic se dizolvă 0,5g clorhidrat de hidroxilamină în 3ml de apă, se adaugă apoi 2ml NaOH 10% și 0,2g aldehidă sau cetonă insolubilă în apă. Dacă se folosește aldehidă benzoică, amestecul se încălzește într-o baie de apă 10 minute, apoi se răcește și se freacă cu o baghetă de sticlă pereții vasului pentru a grăbi cristalizarea.

• Reacția de condensare aldolică

Aldehidele și cetonele se condensează între ele (în mediu alcalin sau sub acțiunea acizilor) dând naștere la hidroxialdehide sau hidroxicetone. Astfel,

prin condensarea a două molecule de aldehydă acetică se obține un aldol care elimină apa intramolecular cu formare de aldehydă crotonică.

Reacțiile sunt următoarele:



acetaldehydă

aldehydă crotonică

Materiale necesare: aldehydă acetică, soluție NaOH, eprubete.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 2ml aldehydă acetică și aproximativ 1ml NaOH. Conținutul eprubetei se încălzește la fierbere și se observă colorarea lui mai întâi în galben apoi în brun, după care se separă un semilichid care este rășina aldehydică recunoscută după mirosul pătrunzător. Dacă aldehydă acetică se încălzește cu hidroxizi alcalini concentrați se precipită rășini de aldehyde amorfe, colorate în galben.

8.6.4. Reacții specifice aldehydelor

Reacțiile specifice aldehydelor, sunt cele în care acestea au proprietatea de a reduce sărurile de cupru (soluția Fehling) sau pe cele de argint (reactivul Tollens) în soluție alcalină. Oxidarea se face fie cu oxigenul molecular

(autooxidare), fie cu agenți oxidanți ca permanganatul de potasiu, apă oxigenată, sărurile unor metale grele care în mediu alcalin reduse la metalul liber sau la combinații cu valență mică.

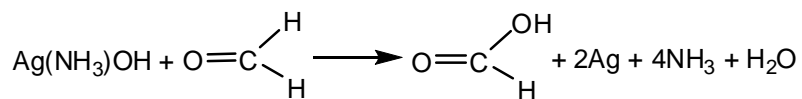
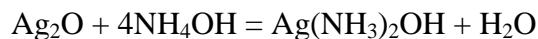
• **Reacții de reducere. Reacția Tollens**

Materiale necesare: aldehydă formică, reactiv Tollens (se amestecă volume egale de soluție de azotat de argint 10% și NaOH 10%, se adaugă cu picătura hidroxid de amoniu, până când se va dizolva complet oxidul de argint format la început), soluție de NaOH, eprubete.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduce o soluție diluată de aldehydă formică care se tratează cu câteva picături de reactiv Tollens. Apare o oglindă de argint pe pereții eprubetei care depinde de concentrația aldehydei precum și de gradul de curățenie a eprubetei. Soluțiile diluate dau oglinzi mai frumoase. Prin ușoara încălzire se poate accelera reacția.

Reacțiile sunt următoarele:



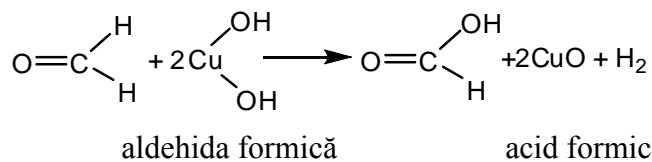
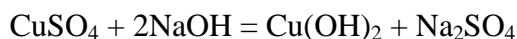
• **Reacții de reducere. Reacția Fehling**

Aldehidele reduc soluția Fehling la oxid de cupru (I) de culoare roșie.

Materiale necesare: aldehydă formică, reactiv Fehling, se obține prin amestecarea de volume egale din soluțiile de Fehling I (3,4 g sulfat de cupru cristalizat - $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - dizolvă în 50 ml apă) și Fehling II (13,7 g tartrat de sodiu și potasiu și 5g NaOH în 50 ml apă) eprubete.

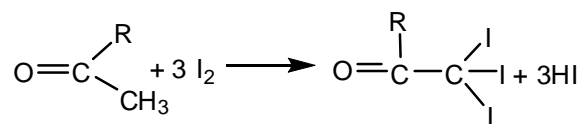
Modul de lucru

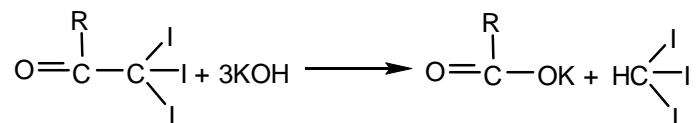
Într-o eprubetă se introduc 2 ml de aldehydă, se adaugă reactiv Fehling, se fierbe conținutul eprubetei și se observă apariția unui precipitat roșu cărămiziu de oxid de cupru (II). Reacțiile care au loc sunt următoarele:



8.6.5. Reacții specifice cetonelor (Reacția iodoformului)

Cetonele α -metilate prin tratare cu iod în soluție alcalină formează iodoformul (CHI_3), conform reacțiilor de mai jos:





iodoform

Reacția este foarte sensibilă, iar urmele de iodoform se recunosc după mirosul caracteristic.

Materiale necesare: acetonă, soluție apoasă de KOH, soluție de iod, soluție de NaOH, eprubete.

Modul de lucru

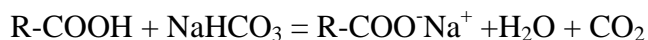
Într-o eprubetă se introduc 1-2 ml de acetonă, 2-4 picături dintr-o soluție apoasă de KOH și apoi se încălzește conținutul la 50-60°C. Se adaugă cu picătura soluție de iod până când lichidul se colorează în galben deschis, apoi excesul de iod se decolorează cu hidroxid. Din soluție precipită iodoformul sub forma unui precipitat galben cu miros caracteristic.

8.7. Combinații carboxilice (acizi organici)

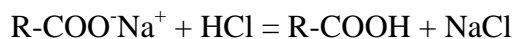
Combinațiile care conțin în moleculă grupa funcțională carboxil se numesc acizi organici sau acizi carboxilici. Cele două funcțiuni, hidroxil – OH și C = O, se influențează reciproc și dau însușiri caracteristice acestei funcțiuni.

8.7.1. Reacția cu bicarbonații

Acizii carboxilici tratați cu carbonați acizi (de sodiu sau potasiu) produc efervescenta datorită degajării dioxidului de carbon din bicarbonat indicând astfel înlocuirea acidului carbonic în sarea sa cu acizi mai tari.



După intensitatea cu care se degajă CO_2 putem avea indicații asupra tăriei acidului respectiv. Acizii minerali puternic disociați eliberează la rândul lor acizii carboxilici din sărurile lor.



Materiale necesare: acid acetic, bicarbonat de sodiu și potasiu, sticlă de ceas.

Modul de lucru

Pe o sticlă de ceas se pun în jur de 2g carbonat de sodiu pulverizat și se adaugă o picătură de apă. Se încălzește ușor la flacără după care se adaugă o cantitate mică de acid acetic și se observă degajarea CO_2 .

8.7.2. Reacții de culoare

Acizii carboxilici, α -oxiacizii, formează cu clorura ferică săruri complexe de fier colorate în galben.

Materiale necesare: acizi organici (acetic, oxalic, tartric, lactic), soluție apoasă de fenol, soluție apoasă de clorură ferică 1%.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc câțiva ml de soluție apoasă de clorura ferică peste care se adaugă câteva picături de soluție apoasă de fenol până la apariția culorii violet. În mai multe eprubete se pun peste 1-2ml soluție din fiecare acid cercetat (în locul acidului lactic se poate folosi zer de lapte care conține acidul lactic liber) câte 2-3 picături soluție de clorură ferică ce conține fenol. Se observă apariția unei colorații galbene, uneori cu nuanțe verzui.

• ACIZI MONOCARBOXILICI SATURAȚI

■ **Acidul formic**, acidul metanoic, **HCOOH**, este incolor, cu miros înțepător, pătrunzător și coroziv pentru piele.

8.7.3. Reacția de identificare a acidului formic - Reacția cu bromul și hidroxidul de bariu.

Materiale necesare: soluție apoasă de acid formic, apă de brom, soluție de hidroxid de bariu, eprubete.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se tratează o soluție apoasă de acid formic cu puțin brom și o soluție de hidroxid de bariu. Amestecul format se încălzește ușor și se observă că soluția se tulbură din cauza formării carbonatului de bariu insolubil.

Acidul formic se mai poate identifica prin *reacțiile de culoare* pe care le dă cu furfurotul și cu ferocianura de potasiu.

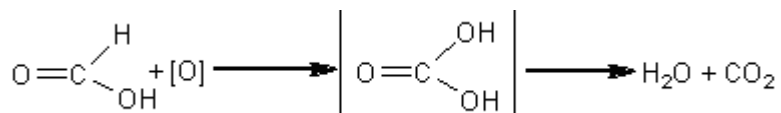
8.7.4. Reacția de oxidare a acidului formic cu permanganatul de potasiu

Materiale necesare: acid formic, permanganat de potasiu (soluție apoasă 0,5%), acid sulfuric diluat, apă de var sau apă de barită, eprubete.

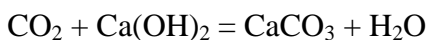
Modul de lucru

Într-o eprubetă, prevăzută cu un tub de evacuare, se introduc 0,5ml acid formic, 1ml acid sulfuric și 2-3ml permanganat de potasiu. Capătul tubului recurbat se introduce într-o altă eprubetă ce conține 1-2ml apă de var sau barită. Se încălzește cu atenție amestecul până începe să fiarbă și se observă decolorarea amestecului de permanganat din prima eprubetă și formarea unui precipitat sau o turbureală de carbonat de calciu sau bariu în a doua eprubetă.

Reacția de oxidare a acidului formic este următoarea:



acid formic



8.7.5. Reacția de descompunere a acidului formic

Acidul formic și sărurile sale se descompun în prezența acizilor tari minerali.

Materiale necesare: acid formic sau formiat de sodiu, acid sulfuric concentrat, eprubete.

Modul de lucru

Într-o eprubetă prevăzută cu un tub efilat se amestecă cu atenție, 1ml acid sulfuric concentrat cu 0,5ml acid formic anhidru sau 1g formiat de sodiu. Se degajă oxid de carbon, care aprins la capătul arde cu flacără albastră, caracteristică. Oxidul de carbon se formează în urma deshidratării acidului formic sub acțiunea acidului sulfuric.



8.7.6. Reacția de formare și descompunere a formiatului de argint

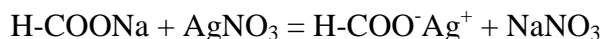
Materiale necesare: formiat de sodiu (soluție apoasă 1%), azotat de argint (soluție apoasă 1-2%), eprubete.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 1-2ml soluție formiat de sodiu și câteva picături de azotat de argint. Rezultă formiatul de argint care se prezintă sub forma unui precipitat alb. Se verifică neutralitatea reacției cu ajutorul hârtiei de

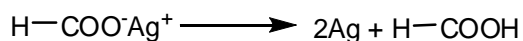
pH. Se încălzește amestecul și se constată apariția unui precipitat negru de argint metalic care se depune pe pereții eprubetei sub forma unei oglinzi metalice, iar soluția capătă un caracter acid.

Reacțiile care au loc sunt următoarele:



formiatul de argint

La încălzire formiatul de argint se descompune după reacția:

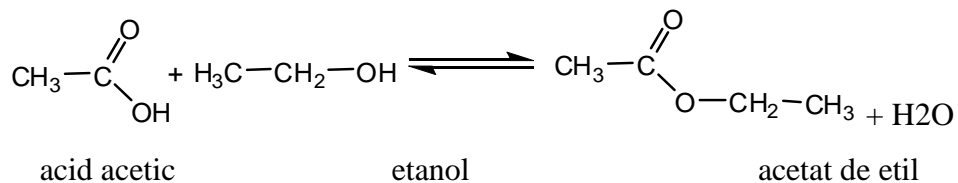


La fel se descompune prin încălzire și formiatul de mercur.

■ **Acidul acetic sau etanoic, (CH₃—COOH)**, este incolor, fierbe la 118⁰C și se solidifică la 16,6⁰C, trecând într-o masă albă cristalină asemănătoare cu gheața.

Cu o soluție de clorură ferică, în mediul alcalin, formează complexul triferidiolhexaacetic colorat în roșu-brun.

Acidul acetic formează cu alcoolul etilic acetatul de etil, ester cu miros plăcut.



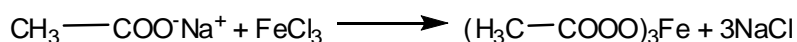
8.7.7. Reacția de formare și hidroliză a acetatului de fier

Materiale necesare: acetat de sodiu, clorură ferică, ferocianură de potasiu, eprubete.

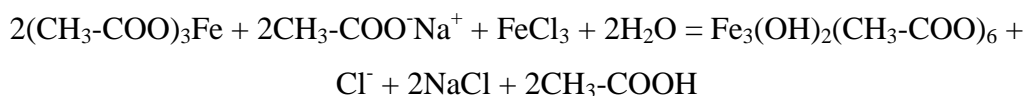
Modul de lucru

Într-o eprubetă se dizolvă 0,2 g acetat de sodiu în 2-3ml apă, apoi se adaugă 5-6 picături de soluție de clorură ferică. Se încălzește amestecul până la fierbere și se observă apariția unui precipitat roșu-maron. Se oprește încălzirea și se lasă eprubeta pentru a se decanta lichidul. Cu ajutorul unei pipete se ia puțină soluție și se introduce într-o altă eprubetă peste care se adaugă câteva picături de ferocianură de potasiu. Nu se formează albastru de Berlin caracteristic ionilor de fier trivalent în prezența ferocianurii de potasiu.

Reacțiile care au loc sunt următoarele:



Acetatul de fier format hidrolizează imediat parțial, rezultând ioni complecși de hexaacetat de fier bazic care colorează conținutul eprubetei în roșu-brun:



■ **Acidul benzoic, C₆H₅ – COOH**, se prezintă sub formă de cristale cu punctul de topire la 121,4⁰ C și este solubil în apă fierbinte. Cu clorura ferică formează un precipitat de culoare brună în mediu neutru.

8.7.8. Reacția de transformare a acidului benzoic în acid salicilic

Acidul benzoic se oxidează ușor la acid salicilic cu apa oxigenată sub acțiunea catalitică a sulfatului feric. Acidul salicilic se recunoaște după colorația violetă care o dă cu ionul de Fe^{3+} .

Materiale necesare: acid benzoic, acid salicilic, permanganat de potasiu, eprubete.

Modul de lucru

În două eprubete se introduc câte 2ml soluție apoasă saturată de acid benzoic și salicilic după care se adaugă câte un volum egal de soluție carbonat de sodiu 5% și apoi câteva picături de soluție de permanganat de potasiu. Se agită conținutul eprubetei până ce culoarea amestecului rămâne neschimbată. Se constată faptul că soluția de acid benzoic nu mai decolorează soluția de permanganat, în timp ce soluția de acid salicilic decolorează permanganatul de potasiu chiar după adăugarea acestuia în cantitate mare. Proprietățile acidului salicilic sunt determinate de prezența hidroxilului fenolic în molecula acidului salicilic.

● ACIZI DICARBOXILICI SATURAȚI

■ **Acidul oxalic (HOOC-COOH)** este singura combinație care prezintă gruparea carboxil în pozițiile 1, 2. Acidul oxalic cristalizează cu două molecule de apă și se prezintă sub formă de cristale cu punctul de topire 101,5⁰C, iar acidul oxalic anhidru are punctul de topire 189,5⁰C.

8.7.9. Evidențierea acidului oxalic

Acidul oxalic se găsește sub formă de săruri (oxalați) de calciu sau magneziu în foițele externe ale bulbului de ceapă și în pețiolul de Begonia.

Materiale necesare: acetat de sodiu 10%, clorură de calciu 10%, eprubete.

Modul de lucru

Pentru obținerea soluției se realizează mărunțirea frunzelor într-un mojar și încălzirea lor cu apă distilată timp de 10 minute. După decantare se adaugă clorură de calciu 10% iar prezența acidului oxalic este evidențiată prin formarea unui precipitat alb, dens, de oxalat de calciu.

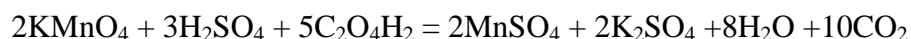
8.7.10. Reacția de oxidare a acidului oxalic cu permanganatul de potasiu

Acidul oxalic are proprietăți reducătoare, fiind oxidat cantitativ de permanganatul de potasiu în soluție acidă.

Materiale necesare: acidul oxalic, acidul sulfuric, permanganatul de potasiu.

Modul de lucru

Se introduc într-o eprubetă 1ml soluție de acid oxalic și câțiva mililitri de acid sulfuric diluat. Se încălzește eprubeta și se adaugă câteva picături dintr-o soluție de permanganat de potasiu. Se observă decolorarea soluției de permanganat conform reacției următoare:

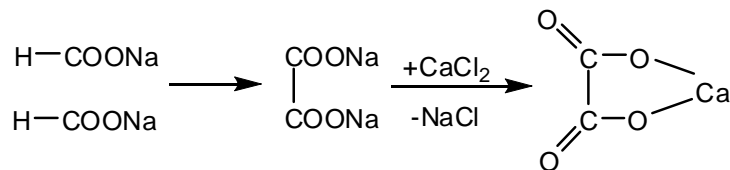
**8.7.11. Reacția de formare a oxalaților din formiați**

Materiale necesare: formiat de sodiu, clorură de calciu, eprubete.

Modul de lucru

Se încălzește într-o eprubetă uscată 1g formiat de sodiu și se observă degajarea unui gaz, care aprins arde provocând o pocnitură caracteristică amestecului de hidrogen și aer. Se răcește eprubeta și se adaugă 3-4ml apă, se agită și apoi se încălzește ușor, pentru accelerarea dizolvării după care se adaugă câteva picături de soluție de clorură de calciu. Se formează un precipitat alb, insolubil în acid acetic și ușor solubil în acizi minerali.

Reacțiile sunt următoarele:



formiat de sodiu	oxalat de sodiu	oxalat de
calciu		

8.7.12. Reacția de descompunere a acidului oxalic

Materiale necesare: acid oxalic pulbere, apă de var sau apă de barită.

Modul de lucru

Într-o eprubetă prevăzută cu tub recurbat se introduc 1-2g acid oxalic, iar la capătul tubului recurbat se introduce într-o eprubetă ce conține 1-2ml apă de var sau apă de barită. Se încălzește eprubeta cu acid oxalic și se observă degajarea unui gaz care în prezența apei de var sau barită dă naștere unui precipitat. Se scoate apoi tubul recurbat din eprubetă și se aprinde gazul care se degajă. Oxidul de carbon arde cu o flacără albastră caracteristică. Acidul oxalic cristalizat, $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$, prin încălzire pierde apa de cristalizare se decarboxilează și trece în acid formic, care la rândul său se descompune în apă și oxid de carbon.



Acid oxalic

Reacția de descompunere a acidului oxalic este accelerată de acidul sulfuric concentrat care absoarbe apa de cristalizare

8.8. Derivați funcționali ai acizilor carboxilici – grăsimi

Grăsimile sunt produse naturale care fac parte din categoria lipidelor. Din punct de vedere chimic lipidele sunt esteri ai glicerinei cu acizii grași. Esterii glicerinei se numesc gliceride. Alături de gliceride, în grăsimi se mai găsesc și alte substanțe însă în proporții mai mici, ca de exemplu, alcoolii policiclici (colesterolul – prezent în toate grăsimile animale și fitosterolul prezent în toate grăsimile vegetale).

Proprietățile fizice ale grăsimilor sunt determinate în mare măsură de proporția și natura acizilor grași care intră în constituția lor, iar proprietățile chimice sunt determinate de natura lor de esteri cât și de caracteristicile particulare ale acizilor componenți.

8.8.1. Dizolvarea grăsimilor.

Grăsimile la temperatura camerei sunt solide sau lichide. Ele se dizolvă ușor în, eter, sulfură de carbon, tetraclorură de carbon, cloroform, benzen, tricloretilenă, toluen, benzină etc. În apă grăsimile sunt insolubile și formează emulsii.

Materiale necesare: solvenți diferiți (alcool, benzen, benzină etc.), ulei, ulei de ricin, eprubete.

Modul de lucru

Se iau mai multe eprubete, în care se introduc 1-2ml grăsimi, peste care se adaugă volume egale de solvent organic. Se observă dizolvarea grăsimii, în mod diferit, în funcție de tipul solvenților adăugați. Dacă într-o eprubetă se adaugă ulei de ricin, care are o vâscozitate mare în comparație cu a celorlalte

uleiuri vegetale, se observă că acesta este solubil în alcoolii sau alți solvenți, dar este insolubil în benzină. Grăsimile formează cu apa dispersii coloidale sau emulsii care, în prezența unor substanțe capilar active, emulgatori, cum sunt proteinele, săpunul și unii acizi sulfonici, în special în mediu alcalin, se stabilizează.

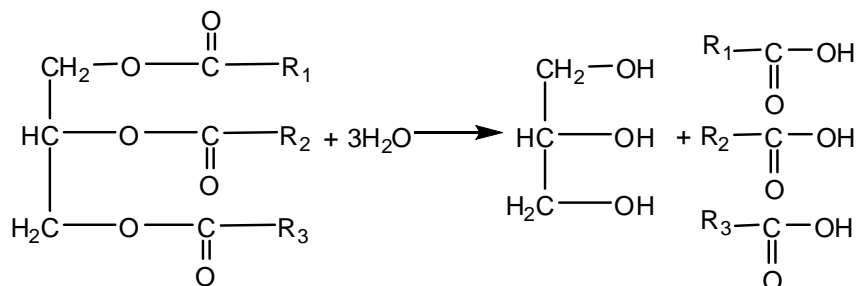
Materiale necesare: ulei, apă distilată, carbonat de sodiu pulbere, eprubete.

Modul de lucru

Intr-o eprubetă se introduc 2-4 ml de apă distilată și câteva picături de ulei și se observă separarea a două straturi distincte. Peste amestecul obținut se adaugă pulbere de carbonat de sodiu, se agită și se formează o emulsie stabilă (deci straturile formate inițial nu se mai disting).

8.8.2. Hidroliza grăsimilor (saponificarea)

Hidroliza grăsimilor se poate realiza, cu acizi dar și cu baze. Grăsimile solide se pot scinda, în anumite condiții, în acizi grași și glicerină.

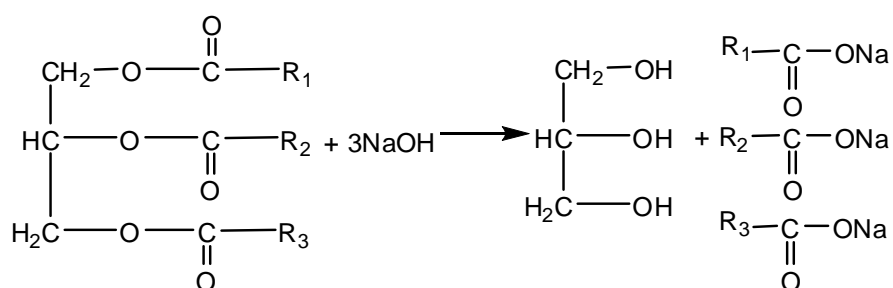


grăsime glicerină

acizi grași

Hidroliza se poate realiza pe mai multe căi. Astfel, prin încălzire cu hidroxizi alcalini, grăsimile se scindează ireversibil în glicerină alături de sarea alcalină a acidului gras (săpun). Operația este favorizată de prezența unei cantități mici de alcool.

Reacția de obținere a săpunurilor prin hidroliza grăsimilor are loc după următoarea reacție:



grăsime glicerină

săpunuri

Materiale necesare: grăsimi diferite (ulei comestibil, untură de porc, unt, seu etc.), soluție hidroxid de sodiu 30 -40%, clorură de sodiu, alcool etilic, soluție saturată de clorură de sodiu, capsulă de porțelan.

Modul de lucru

Se introduc într-o capsulă de porțelan 3g grăsime, 3ml alcool etilic, 3ml soluții de hidroxid alcalin se amestecă prin agitare cu ajutorul unei baghete și se încălzește conținutul pe o baie de apă până când începe să fiarbă. După câteva minute amestecul devine repede omogen, iar saponificarea grăsimii este complet terminată.

La soluția astfel obținută se adaugă o soluție saturată caldă de clorură de sodiu, amestecându-se cu bagheta. Amestecul se tulbură iar la suprafața lichidului se separă un strat de săpun care plutește. După ce amestecul s-a depus, prin menținerea capsulei pe baia de apă, se scufundă capsula într-un vas cu apă rece câteva minute și se observă formarea unui strat de săpun care se solidifică. Săpunul astfel obținut se poate utiliza pentru studierea proprietăților sale. Saponificarea grăsimilor mai poate avea loc în soluție apoasă.

8.8.3. Descompunerea grăsimilor

Prin descompunere termică grăsimile formează un amestec complex de produși, printre care glicerina liberă. Aceasta în prezența unor reactivi deshidratați (în special bisulfizi) se transformă în acroleină.

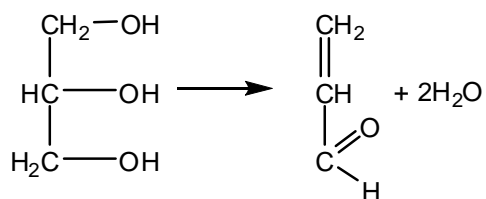
Materiale necesare: grăsimi (vegetale sau animale), sulfat acid de potasiu pulbere, azotat de argint amoniacal, eprubete.

Modul de lucru

Se ia o eprubetă uscată în care se introduc aproximativ 0,5g sulfat acid de potasiu sau sodiu pulbere, 1ml ulei și se fierbe. Se obține un fum cu miros iritant caracteristic acroleinei. Aceasta se poate identifica folosind o hârtie de

filtru umectată cu azotat de argint amoniacal. Hârtia se înnegrește, datorită argintului metallic obținut ca rezultat al acțiunii reducătoare a acroleinei.

Reacția de obținere a acroleinei este următoarea:



Glicerină

acroleină

8.8.4. Reacția grăsimilor cu iodul

Legătura dublă în moleculele acizilor grași din grăsimi conferă grăsimilor posibilități de adiție. Una din reacțiile caracteristice de adiție a acizilor grași este reacția cu iodul care se bazează pe recunoașterea acizilor nesaturați din compoziția grăsimilor.

Materiale necesare: ulei, tinctura de iod, soluție de amidon 1%, eprubete.

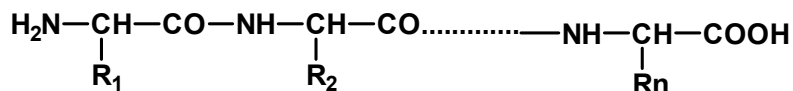
Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 2ml de ulei și câteva picături de tinctură de iod după care se agită. Se încălzește eprubeta și se observă dispariția culorii roșie-brună a iodului, după un timp, deoarece are loc o reacție de adiție, produsul obținut fiind incolor. Absența iodului liber se pune în evidență dacă se

adaugă în soluție de amidon. În acest caz, culoarea caracteristică albastră nu apare. O caracteristică a grăsimilor o constituie indicele de iod care reprezintă cantitatea de iod exprimată în grame care se poate adăuna la 100g de grăsime.

8.9. Proteine

Proteinele sunt produși naturali cu structură macromoleculară și masa moleculară mare care prin hidroliză se transformă într-un amestec de α -aminoacizi; aceștia sunt uniți între ei prin legături amidice numite și legături peptidice



Prepararea soluțiilor de proteine se poate realiza folosind produse naturale ușor accesibile (ouă, lapte, făină de grâu, tuberculi de cartofi, etc.).

Materiale necesare: albuș de ou, lapte, făina de grâu, cartof, soluție saturată de sulfat de amoniu

► Proteine din albuș de ou

Într-un balon de 250ml se amestecă albușul unui ou cu 150ml apă distilată și se agită. Lichidul opalescent astfel obținut se filtrează printr-o

pânză umectată cu apă și rezultă soluția de albumină care se întrebuințează pentru experiență.

► **Proteine din lapte**

Într-un flacon Erlenmeyer se introduce o cantitate de lapte proaspăt și un volum egal de soluție saturată de sulfat de amoniu. Se constată precipitarea cazeinei și a globulinelor iar suspensia obținută se filtrează și rezultă o soluție limpede care conține albumine.

► **Proteine din făina de grâu**

Într-un flacon Erlenmeyer se amestecă 50g făina de grâu cu 200ml apă, se lasă în repaus 30 minute, se filtrează pe un filtru creț și se obține o soluție clară de proteină.

► **Proteine din tuberculul de cartof**

Se curăță de coaja un cartof, după care acesta se răzuiesc câteva grame și se introduc într-un pahar Erlenmeyer, peste care se adaugă 100ml apă distilată. Se agită amestecul timp jumătate de oră, apoi se filtrează și se obține o soluție de albumină vegetală de cartof.

Identificarea proteinelor din țesuturile vegetale sau animale se realizează prin reacții de culoare sau reacții de precipitare.

8.9.1. Reacții de culoare

Proteinele dau o serie de reacții de culoare care sunt utilizate pentru identificarea lor. Dintre acestea, singura reacție a legăturii peptidice este reacția biuretului, celelalte sunt determinate de catenele laterale ale anumitor aminoacizi din macromolecula proteinei.

● **Reacția biuretului**

Tratate cu câteva picături dintr-o soluție de sulfat de cupru în mediu puternic alcalin, proteinele formează o colorație roșie-violet sau albastru-violetă caracteristică grupării peptidice.

Materiale necesare: Soluție de proteină, hidroxid de sodiu 20-30%, soluție sulfat de cupru 1%, eprubete.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 2-3ml soluție de proteină, un volum egal de hidroxid de sodiu 20-30% și 1-2 picături dintr-o soluție de sulfat de cupru 1%. Se observă apariția unei colorații caracteristice roșu violet.

● **Reacția Pauly**

Această reacție constă în tratarea soluțiilor de proteine (alcalinizate cu carbonat de sodiu) cu soluții de acid sulfanilic diazotat și rezultă colorații roșii.

Materiale necesare: Soluție de proteină, soluție de carbonat de sodiu, reactiv Pauly (2-5 ml acid sulfanilic cu 0,5ml azotit de sodiu 10%), eprubete.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 2-3ml de soluție de proteină, 1ml soluție de carbonat de sodiu și 8-10 picături reactiv Pauly. Se formează o colorație roșie care, după acidulare virează într-o colorație galbenă.

●*Reacția Xantoproteică*

Constă în apariția unei colorații galbene intense obținută prin tratarea unei soluții de proteină cu acid azotic concentrat la rece sau la cald. La adăugarea de hidroxid alcalin culoarea virează în portocaliu datorită formării nitro-fenoxizilor.

Materiale necesare: soluție de proteină, acid azotic concentrat, amoniac, soluție de hidroxid de sodiu sau potasiu 20-30%, eprubete.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 1ml soluție de proteină și 2-3 picături de acid azotic concentrat ($d=1,40$). Se observă că lichidul se tulbură sau se formează un precipitat galben. Dacă se încălzește amestecul la fierbere 1-2 minute, precipitatul se dizolvă și se colorează în galben viu. După răcire, se tratează soluția cu hidroxid de sodiu sau amoniac și se observă virajul o culorii în oranj viu.

●*Reacția sulfului din proteine*

Sulful din cisteină se recunoaște prin precipitatul negru de sulfură de plumb ce se formează la fierberea în soluție alcalină a unei soluții de proteine cu acetat de plumb.

Materiale necesare: proteine (albuș de ou - soluție), acetat de plumb 0,5%, hidroxid de sodiu 20%, eprubete.

Modul de lucru:

Într-o eprubetă se introduc 1ml de soluție acetat de plumb 0,5%, câteva picături dintr-o soluție de hidroxid de sodiu 20% până la dizolvarea precipitatului care se formează inițial. Peste amestecul format se adaugă apoi în picături, soluție de albuș de ou și se încălzește pe o baie de apă. Se remarcă apariția unei colorații neagre sau brune în soluție datorită formării sulfurii de plumb.

●Reacția Liberman

Prin tratarea soluțiilor proteice coagulate cu acid clorhidric concentrat se obțin colorații violete, datorită reacției de condensare a nucleelor furfurolice (obținute prin încălzirea cu acid clorhidric a zaharurilor existente în molecula substanțelor proteice) cu fenolii existenți în molecula proteinelor (tirozina).

Materiale necesare: Soluție de proteină, acid clorhidric concentrat, eprubete.

Modul de lucru

Se coagulează prin încălzire aproximativ 5ml soluție proteică, se decantează cât mai bine lichidul iar coagulatul rămas se introduce în 5ml acid clorhidric concentrat. Se fierbe cu atenție până la dizolvarea

coagulatului și se observă apariția după un timp scurt a unei colorații violete cu tendință spre brun.

- ***Reacția Sakaguchi***

Constă în apariția unei colorații roșii caracteristice la tratarea proteinelor cu α -naftol în prezența hipobromitului sau hipocloritului de sodiu. Reacția se datorează grupării guanidinice din arginina.

Materiale necesare: Hidrolizat proteic, hidroxid de sodiu 33%, brom, α -naftol 2%, soluție de hipobromit de sodiu, eprubete.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 6ml soluție de hidroxid de sodiu 33% apoi 12 picături de brom obținându-se astfel hipobromitul de sodiu. Într-o altă eprubetă se amestecă 5-6 picături hipobromit cu 5-6 picături de α -naftol 2% și se observă apariția unei colorații roșii datorită prezenței argininei.

8.9.2. Reacții de precipitare

Proteinele sunt precipitate din soluțiile lor de unii acizi organici (trichloracetic, picric), de unii acizi organici (HCl, H₂SO₄), de sărurile metalelor grele (cupru, plumb, fier) etc, dar și sub acțiunea unor agenți fizici, în special sub acțiunea căldurii.

Reacțiile de precipitare sunt utilizate pentru a îndepărta proteinele nedorite din lichidele biologice.

Acizii minerali concentrați precipită proteinele din soluții apoase datorită deshidratării moleculei și formării de proteinate acide.

Materiale necesare: Soluție de albumină, acid clorhidric concentrat, acid sulfuric concentrat, acid azotic concentrat, eprubete.

Modul de lucru

În 3 eprubete se pun câte 3ml dintr-o soluția de albumină, astfel: în prima 1ml se adaugă acid clorhidric concentrat, în a doua 1ml acid sulfuric concentrat, iar în a treia 1ml acid azotic concentrat. Acizii se pun cu atenție pe pereții eprubetelor care se înclină în timpul turnării. La limita de separare a lichidelor apare imediat sau treptat un inel alb de precipitat de proteină. După agitarea eprubetelor se constată că în primele două eprubete se dizolvă precipitatul, iar în cea de-a treia precipitatul se mărește mult.

• Reacția proteinelor cu bazele

Materiale necesare: Soluții de proteine, hidroxid de sodiu sau potasiu 30%, soluție 10% azotat sau acetat de plumb, sare de plumb, eprubete.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 1-2 ml soluție proteină și un volum de două ori mai mare soluție concentrată de alcalii. Se observă apariția unui precipitat care prin fierbere 2-3 minute se dizolvă și se degajă amoniac care

se identifică foarte clar la unele soluții proteice (albuș de ou, cazeină, extractului apos din carne).

În soluția puternic alcalină, fierbinte, obținută se adaugă 1ml soluție de sare de plumb și se fierbe din nou. Se formează un precipitat alb de hidroxid de plumb care se dizolvă în excesul de alcalii. Dacă proteina sub acțiunea alcaliilor, a separat sulfurul se formează sulfura de plumb, iar lichidul se colorează în brun sau brun-închis (sau chiar negru când conținutul în sulf este mare). Reacția poate constitui o metodă de identificare a sulfurului din proteine.

• ***Reacția proteinelor cu sărurile metalelor grele***

Materiale necesare: Soluție de proteine, sulfat de cupru (soluție apoasă saturată), soluție apoasă 20% acetat de plumb, soluție saturată 43% sulfat de amoniu, eprubete.

Modul de lucru

În două eprubete ce conțin 1-2ml soluție de proteină se adaugă treptat picătură cu picătură: soluție saturată de sulfat de cupru (în prima) și soluție apoasă 20% acetat de plumb (în cea de-a doua). În prima eprubetă se observă apariția unui precipitat albastru, iar în a doua se loc formează un precipitat de culoare albă. Prin adăugarea reactivilor în exces, precipitatele formate se dizolvă.

Într-o altă eprubetă se adaugă peste 2-3 ml soluție de proteină o cantitate egală de soluție saturată de sulfat de amoniu. Se observă imediat apariția unui precipitat care se dizolvă prin adăugare de apă.

Experiența se poate realiza și cu alte soluții: sulfat de magneziu, clorură de sodiu, clorură de potasiu etc.

• ***Reacțiile de precipitare a proteinelor prin încălzire***

Proteinele prin încălzire la fierbere coagulează, transformarea fiind ireversibilă. Astfel, proteinele își pierd proprietățile inițiale iar precipitatele obținute nu pot fi dizolvate. Coagularea proteinelor prin încălzire are loc mult mai ușor în apropierea punctului izoelectric, care se află de obicei, în domeniul unui pH slab acid. Precipitarea în mediu neutru decurge mai greu, iar în mediu acid sau bazic puternic, proteinele nu coagulează chiar dacă încălzirea se prelungește.

Materiale necesare: soluție de proteine, acid acetic concentrat, soluție sulfat de amoniu, hidroxid de sodiu 10%, eprubete.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 2-3ml soluție de proteină, apoi aceasta se încălzește până la fierbere timp de 1 minut și se obține un precipitat sub forma de turbureală sau flocoane. Produsul obținut după răcire se împarte în două părți și se introduc 1-2 picături acid acetic (în prima eprubetă), 1-2 picături soluție de sulfat de amoniu (în a doua). Încălzind din nou amestecurile din cele două eprubete, cantitățile de proteine coagulate se măresc. Dacă într-una din eprubete se adaugă un volum egal de apă, precipitatul proteinei coagulate este insolubil. Prin adăugarea unui ml soluție

de hidroxid de sodiu, proteina coagulată se dizolvă repede. Prin fierberea soluției alcaline proteinele nu mai coagulează.

●Reacția de hidroliză a proteinelor

Proteinele au proprietatea de a hidroliza prin fierbere îndelungată cu formare de molecule mai mici ca peptone, polipeptide și în final, aminoacizi.

Materiale necesare: soluție de proteină, acid sulfuric 25%, hidroxid de sodiu 10%, sulfat de cupru, refrigerent ascendent, gelatină.

Modul de lucru

Într-un flacon Erlenmeyer se introduc 2-3ml soluție de proteină (de exemplu ser sanguin) și aproximativ 16-20ml acid sulfuric 25%. Se atașează flaconului un refrigerent ascendent și se încălzește cu ajutorul unui reșou electric. Din soluție se ia o cantitate mică cu ajutorul unei pipete care se neutralizează cu hidroxid de sodiu 10% și se verifică din când în când reacția biuretului caracteristică proteinelor. Hidroliza se consideră terminată când reacția biuretului este negativă.

Un alt exemplu de hidroliză a substanțelor proteice din care se obține o cantitate mare de aminoacizi este hidroliza gelatinei. Gelatina are molecula formată din 16% glicocol. Prin hidroliza gelatinei se obține o cantitate relativ mare de glicocol prin fierbere un timp îndelungat (6-7 ore) a gelatinei cu acid clorhidric concentrat.

