

INTRODUCERE

1. DOMENIUL DE MUNCĂ AL LABORANTULUI

Domeniul de muncă al laborantului chimist este laboratorul chimic. După destinație, laboratoarele se clasifică în:

- laboratoare pentru analize chimice;
- laboratoare pentru încercări fizice și fizico-mecanice;
- laboratoare pentru cercetări.

În afară de acestea, sunt și laboratoare cu destinație specială, și anume în școli (laboratoare de fizică, chimie, electrotehnică, radiofonie etc.), în spitale, la ferme agricole și șantiere de construcții, în uzine siderurgice și metalurgice etc.

Laboratoarele uzinale pot fi *centrale* (destinate cercetărilor sau analizelor de materii prime, produse finite etc.) sau *de secție*, în care se fac analizele curente pentru conducerea procesului tehnologic.

Laboratoarele bine organizate și utilate, deservite de personal calificat, asigură producerea și desfacerea unor produse de bună calitate și la un preț de cost redus. Efectuarea la timp a diverselor analize și încercări împiedică introducerea în fabricație a unor materiale necorespunzătoare sau fabricarea și livrarea unor produse finite de calitate inferioară.

Indiferent de destinație, laboratoarele trebuie să fie cât mai spațioase și mai luminoase, să permită o bună aerisire, să dispună de mobilier adecvat și să fie bine dotate cu materiale, aparatură și reactivi.

Laboratoare moderne există în toate uzinele și combinatele chimice construite în țara noastră, cum sunt: Combinatul de cauciuc sintetic Gheorghe Gheorghiu-Dej, Combinatul chimic — Borzești, Uzinele de fire și fibre sintetice — Săvînești, Combinatul din Piatra Neamț, Turnu Măgurele, Tîrgu Mureș, Craiova, Orașul Victoria, Făgăraș etc., Combinatul de celuloză și hîrtie de la Brăila, Călărași, Suceava, Dej etc.

În laborator trebuie să dispună de următoarele încăperi:

- săli de lucru (laborator propriu-zis);
- depozite (magazii) pentru reactivi, ustensile, materiale diverse, aparatură etc.;

— sala de balanțe;
— camera obscură, pentru determinări speciale (analize fizico-chimice etc.);
— camere pentru pregătirea apei distilate, a diverselor gaze uzuale etc.;

— biroul șefului de laborator, bibliotecă etc.
Dimensiunile acestor încăperi, ca și poziția lor se aleg în funcție de numărul persoanelor care vor lucra, de natura și de numărul lucrărilor care se vor efectua, de spațiul și de fondurile disponibile etc.

Clădirea laboratorului trebuie să fie așezată departe de sursele de praf, zgomote și trepidații (căi ferate, ateliere de forjă etc.). Sălile de lucru sunt prevăzute de regulă cu cîte două uși care se deschid în afară, în scopul evacuării rapide a personalului în caz de accidente.

Ușile și ferestrele se recomandă să fie cît mai mari; pe cît posibil, se vor executa din metal, mai ales în cazul laboratoarelor în care se lucrează cu materiale ușor inflamabile (produse petroliere, explozivi etc.). Zidurile vor fi tencuite cu multă grijă și vopsite în ulei, pentru a nu permite adăvot sorbiția unor vapori sau gaze nocive (vătămătoare) și mai ales pentru ușoara întreținere a curățeniei.

Sălile destinate depozitării reactivilor și altor materiale trebuie să aibă o temperatură cît mai constantă, să fie cît mai uscate și ferite de curenți și de razele solare.

2. ORGANIZAREA ȘI DOTAREA LABORATOARELOR CHIMICE

Laboratoarele moderne dispun de instalații de apă și canalizare, de lumină și forță, de gaze, încălzire, aerisire, aer comprimat și vid.

Instalația de apă servește la aducerea apei proaspete; este executată din țevi de plumb sau de oțel zincat. Mai recomandabile sunt primele, deoarece plumbul rezistă mai bine la coroziune.

Conductele de apă se montează de obicei subteran, în exterior, și sub dușumele sau sub tencuială, în interior. Pentru remedierea unor defecțiuni, este indicat ca țevile de apă să fie trase prin canale speciale practicate în dușumea sau în pereți. În felul acesta, prin simplă înlăturare a capacului care acoperă canalul se pot face reparațiile necesare, fără să se deterioreze zidul sau dușumeaua.

Chiuvetele se execută din fontă sau din materiale antiacide (gresie, faianță etc.). Ele sunt prevăzute, de obicei, cu 2—4 robinete terminate prin tuburi alungite (racorduri) cu filet fals. Aceste alungiri servesc la fixarea tuburilor de cauciuc, prin care apa este condusă la diferite aparate (refrigerante, băi de apă etc.).

Instalația de canalizare servește la evacuarea apei murdare. De obicei se execută din țevi de fontă, înconjurate cu tuburi de beton.

Imbinările țevilor din care sunt executate instalațiile de apă și canalizare trebuie să fie perfect etanșate.

Instalația electrică de lumină și forță. Pentru iluminat se folosește curenț alternativ, cu tensiunea de 120 V sau 220 V, iar pentru forță, curenț alternativ trifazat de 380 V.

Conductoarele electrice se montează în tuburi speciale de protecție din metal sau din material plastic.

Prizele și întrerupătoarele se montează la îndemînă, în locuri ferite de umiditate. Este total interzis să se umble la instalația electrică cu mîinile ude.

Tabloul de siguranțe este indicat să fie așezat într-o încăpere specială sau pe hol. În ultimul caz, el va fi închis într-o cutie de lemn.

Iluminatul laboratorului se realizează atât prin ferestre (iluminat natural), cât și cu ajutorul corpuriilor de iluminat (lămpi, tuburi cu neon etc.). Corpurile de iluminat se aşază astfel, încît fiecare loc de muncă să primească lumină suficientă. Pentru cazuri speciale (la balanțe, în sala de încercări fizico-chimice) se poate folosi iluminatul local, montîndu-se lămpi cât mai aproape de locul de muncă. Este categoric interzis să se lucreze în locuri slab iluminate, căci pericolul de accidentare crește o dată cu nesiguranța în manipularea reactivilor și a aparatului.

Instalația de gaze servește la conducerea gazului combustibil la fiecare loc de muncă. În laboratoarele noastre, drept gaze combustibile se folosesc metanul și butanul (aragazul).

Instalația de gaze se montează la îndemînă și este prevăzută cu ventile duble, în așa fel încît la cea mai mică defecțiune gazul să poată fi oprit imediat.

Încălzirea laboratoarelor se poate obține prin arderea gazului natural sau a altor combustibili, însă majoritatea laboratoarelor industriale sunt prevăzute cu instalații de încălzire centrală (calorifere cu abur sau cu apă caldă). Se evită încălzirea cu foc direct, mai ales în laboratoarele unde se lucrează cu solvenți sau alte lichide volatile și ușor inflamabile.

Instalația de aerisire, de aer comprimat și de vid. Aerisirea laboratoarelor se poate efectua pe cale naturală (uși și ferestre) sau cu ajutorul unor coșuri de aerisire speciale (aeraj). Cel mai indicat sistem de aerisire este folosirea unor instalații mecanice, pentru care viteza de primenire a aerului este mult mai mare.

Există diferite sisteme de aerisire mecanică. Dintre acestea, mai utilizate sunt exhaustoarele care elimină aerul viciat, și ventilatoarele care introduc aer proaspăt în încăperi.

În laboratoarele moderne se folosesc instalații care o dată cu aerisirea realizează și condiționarea aerului (reglează temperatura și umiditatea lui). Astfel, iarna aerul proaspăt este trecut mai întâi peste un calorifer și în felul acesta el ajunge în încăpere gata încălzit, iar vara, din contră, se răcește cu ajutorul unor serpentine cu apă sau cu amoniac lichid.

Aspirarea aerului viciat se face de la fiecare loc de muncă cu ajutorul unor guri de aerisire. Acestea sunt puse în legătură cu ventilatorul prin intermediul unor conducte largi din tablă. Aerul viciat trebuie evacuat în atmosferă în locuri puțin circulate. În caz că se lucrează cu vapozi

Toxici sau cu materiale scumpe (benzen, sulfură de carbon etc.), este indicat ca acestea să fie reținute cu ajutorul unor filtre cu material adsorbant (cărbune activ).

Instalația de vid (pompe de vid etc.) este mai rar întâlnită în laboratoarele obișnuite. Ea servește la efectuarea rapidă a unor operații diferite, ca filtrarea sau distilarea sub vid. În lipsa unei astfel de instalații, vidul parțial se creează cu dispozitive speciale numite trompe de vid, care se montează la robinetul de apă.

Instalația de aer comprimat este utilizată la uscarea rapidă a vaselor destinate unor lucrări speciale, sau la calcinări, cînd se utilizează becuri speciale, numite suflătoare, care dă temperaturi de peste 1200°C .

În industrie, pentru obținerea aerului comprimat se utilizează compresoare, iar în laborator — pompe speciale.

Mobilierul de laborator. Laboratoarele trebuie să dispună de mobilier adecvat, în vederea desfășurării lucrărilor în bune condiții.

Mobilierul specific laboratoarelor de chimie este format din masă de laborator, nișe, dulapuri, etajere, scaune, taburete etc.

Masa de laborator. Fața mesei, executată din scîndură groasă de stejar, servește la așezat materiale și aparatura pentru experiențe. Ea poate fi executată și din altă esență de lemn, dar în aceste cazuri se acooperă, de obicei, cu plăci de cauciuc, de material plastic sau, mai frecvent, cu faianță. Sub fața mesei sunt prevăzute sertare și dulapuri, în care se păstrează diferite materiale. Deasupra mesei se montează de obicei etajere mici, pe care se aşază sticle cu soluțiile de lucru.

Fiecare masă trebuie să dispună de instalații de apă și gaze, eventual și de instalație electrică de lumină și forță, instalație de aer comprimat și vid etc.

Mesele de lucru pot fi simple, la care se lucrează pe o singură parte, sau duble, care permit lucrul pe ambele părți.

Lungimea meselor depinde de mărimea laboratorului. În general, se preferă mese duble de 3—4 m lungime.

Nișa de laborator are forma unui dulap cu trei pereți din sticlă (de obicei cel din față și pereții laterali). Cel puțin unul dintre aceștia trebuie să fie mobil, pentru a permite introducerea și scoaterea diverselor materiale și aparatelor. Este indicat ca anumite lucrări să se efectueze numai sub nișă (de exemplu, evaporarea acizilor concentrați, lucrul cu gaze toxice ca hidrogen sulfurat, clor etc.).

Nișa trebuie să fie racordată la sistemul de aerisire al laboratorului.

Nișa este prevăzută cu toate utilitățile, întocmai ca și masa de laborator (apă, gaze, lumină electrică etc.), deoarece o serie de lucrări se efectuează exclusiv sub nișă.

În laboratoarele mari, ca și în laboratoarele școlare, este bine să existe o nișă mare cu mai multe compartimente, în care să se poată efectua mai multe lucrări deodată. În timpul lucrului, nișa trebuie să fie bine închisă, pentru ca vaporii și gazele care se produc să nu pătrundă în încăpere.

Introducerea și scoaterea materialelor din nișă se efectuează fără introducerea capului sub nișă.

Dulapurile, etajerele și rasturile sunt necesare în laborator, și mai ales în depozitele de materiale și aparatură, în vederea păstrării acestora în bune condiții.

Astfel, dulapurile închise servesc la depozitarea substanțelor care conțin metale ca aur, platină, argint, uraniu etc. și, în special, a celor care sunt otrăvuri puternice (cianuri, săruri de arsen, mercur etc.). Cheia acestor dulapuri este păstrată de o singură persoană, care răspunde de manipularea și consumarea acestor reactivi.

Restul materialelor și aparatura de laborator se păstrează pe rafturi și etajere, într-o ordine bine determinată. Fiecare raft sau dulap trebuie să aibă o fișă de inventar pe care se înregistrează la zi cantitățile de materiale aflate în depozit.

Scaunele sau taburetele sunt utilizate în timpul luării notișelor sau observațiilor făcute asupra unor lucrări de lungă durată. În general, însă, este bine să se lucreze în picioare, atenția fiind astfel mai trează și se asigură o mai bună mobilitate la efectuarea lucrărilor. Cele mai indicate sunt taburetele rotunde și puțin mai înalte decât scaunele obișnuite.

3. CLASIFICAREA METODELOR DE ANALIZĂ

Lucrările de bază efectuate în mod curent în laboratorul chimic sunt:

- analiza chimică folosită la stabilirea compoziției unor substanțe ca: materii prime, semifabricate sau produse finite;
- sinteza chimică aplicată în special în scop de cercetare.

Indiferent de natura materialelor de analizat (anorganice sau organice), analiza chimică poate fi *calitativă și cantitativă*.

Prin analiza calitativă se urmărește recunoașterea elementelor componente, în timp ce analiza cantitativă urmărește determinarea cantităților în care acestea intră în materialul de analizat.

În general pentru recunoaștere, proba de analizat este tratată cu diverse substanțe numite *reactivi chimici*.

După modul de lucru analiza calitativă se poate face:

- pe cale uscată atunci când se lucrează cu substanțe solide;
- pe cale umedă dacă se lucrează cu soluții (atât substanța de analizat cît și reactivii folosiți sunt dizolvați în apă sau în alt solvent convenabil).

Rezultatul analizei calitative constă în înșirarea elementelor componente, în timp ce rezultatele analizei cantitative trebuie să precizeze cantitățile, din fiecare element prezent, exprimate procentual. În analizele qualitative se lucrează cu vase obișnuite și cu cantități aproximative de substanțe și reactivi, în timp ce în analizele cantitative se folosesc numai cantități exact măsurate de substanțe și reactivi, folosindu-se în acest scop vase gradate, balanțe analitice etc.

Metodele de analiză se clasifică și în funcție de cantitățile de material disponibil pentru analizat și de precizia necesară.

În tabela 1 se dă clasificarea analizelor chimice, în funcție de cantitățile de substanțe luate în lucru.

TABELA 1

**Clasificarea metodelor de analiză chimică în funcție
de cantitatea de substanță folosită**

Metoda	Cantitatea, g	Volumul în care se lucrează, cm ³	Se identifică (calitativ), mg	Se dozează (cantitativ), g
Macroanaliză	0,1—100	10—100	0,1—1	0,1—0,5
Semimicroanaliză	0,01—0,1	1—10	0,01—0,1	0,01—0,1
Microanaliză	0,001—0,01	0,1—1	0,001—0,01	0,001—0,01
Ultramicroanaliză	0,0001—0,001	0,01—0,1	0,00001—0,0001	0,0001—0,001

În laboratoarele moderne se folosesc pe scară mare semimicroanaliza și, ori de câte ori este posibil, microanaliza chimică. Aceste metode, pe lângă precizie mare și timp redus de lucru, sunt și economice, datorită cantităților mici de reactivi utilizați.

Pentru semimicroanaliza calitativă, forma vaselor și ustensilelor nu diferă în general de cele folosite în macroanaliză, însă dimensiunile și capacitațile lor sunt mult mai mici. În afara vaselor și a ustensilelor, se mai utilizează o serie de aparate ca centrifuge, aparate de filtrare sub vid, aparate de preparat gaze (hidrogen sulfurat, clor etc.), lupa și microscopul pentru recunoașterea cristalelor etc.

În microanaliza chimică se folosesc vase și ustensile de dimensiuni foarte mici. Astfel, un fund de eprubetă devine capsulă, un tubușor închis la un capăt, eprubetă, și aşa mai departe.

Pentru efectuarea unor analize complicate cu cantități atât de mici de substanțe se folosesc aşa-numitele metode de lucru în picătură pe hârtie de filtru sau pe lama de microscop.

Analiza chimică calitativă și cantitativă (macro, semimicro sau microchimică) stă la baza metodelor folosite în industrie la analize tehnice și controlul fabricației.

Analiza tehnică are drept scop stabilirea caracteristicilor de utilizare a materialelor prime și a unor materiale auxiliare cum sunt apa, combustibili, lubrifiantii, solvenții etc.

În scopul conducerii științifice a procesului tehnologic este necesară și obligatorie nu numai analiza materiilor prime ci și a produselor intermediare și a produselor finite. Pentru evitarea pierderilor în cadrul operațiilor de control, o preocupare de seamă o constituie și analiza deșeurilor

INTRODUCERE

9

și a subproduselor, în scopul valorificării lor. Așadar, analiza chimică se extinde asupra tuturor materialelor care intră sau ies dintr-o uzină, indiferent de profilul ei.

La prepararea soluției de acid sulfuric diluat, pe lîngă măsurile de precauție obișnuite la lucrul cu acizi (să se lucreze sub nișă, cu mănuși și ochelari de protecție), se va turna întîi apa necesară și apoi cu încetul, pe marginea vasului, acidul sulfuric, pentru ca acesta să vină în porțiuni mici în contact cu apa. În caz contrar, acidul reacționează foarte puternic cu apa, degajind multă căldură, care va împroșca lichidul sau chiar va sparge vasul, provocînd accidente grave.

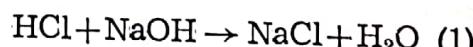
Pentru a prepara soluții de hidroxizi se vor face aceleasi calcule. Pentru a obține soluții normale de NaOH sau KOH, se vor cîntări repede la o balanță tehnică (pentru a evita absorbția de umezeală): 40,06 g NaOH, respectiv 56,16 g KOH (se găsesc în comerț în stare solidă, bastoane sau sfere mici) și se introduc într-un balon cotat de 1 l, adăugîndu-se apă pînă la semn și agitîndu-se bine pentru dizolvare.

În anexele 1 și 2 se dă greutățile specifice și concentrațîile unor soluții de acid clorhidric, azotic.

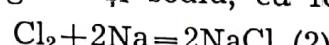
C A P I T O L U M II

REACȚII CHIMICE. REACTIVI CHIMICI

Pentru a scrie reacțiile chimice, se utilizează ecuațiile chimice. Ca și într-o ecuație matematică într-o ecuație chimică, sînt doi membri, care trebuie să fie egali între ei. În primul membru se scriu substanțele inițiale, care urmează să reacționeze, iar în al doilea substanțele rezultate din reacție; între acestea se pune semnul egal = dacă sînt transformări totale, și semnul ⇌ cînd reacția este reversibilă și transformările parțiale. Deci, reacțiile chimice pot fi totale sau ireversibile, atunci cînd echilibrul se deplasează numai într-o parte, de exemplu, reacția dintre acidul clorhidric și hidroxidul de sodiu, cu formarea clorurii de sodiu și a apei:



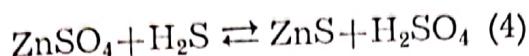
sau reacția dintre clorul gazos și sodiu, cu formarea clorurii de sodiu:



Reacțiile chimice sînt reversibile sau parțiale atunci cînd randamentul nu este de 100%, de exemplu, carbonatul de calciu prin încălzire se descompune parțial în oxid de calciu și bioxid de carbon — și ecuația se va scrie:

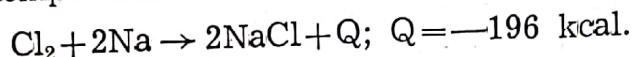


Nici reacția dintre sulfatul de zinc și hidrogenul sulfurat, cu formare de sulfură de zinc și acid sulfuric, nu este totală, deoarece acidul sulfuric format dizolvă parțial sulfura de zinc și reface sulfatul inițial; ecuația se va scrie:



Ecuatiile chimice, pe lîngă aspectul calitativ, indică și aspectul cantitativ; astfel, suma maselor moleculare ale substanțelor din primul membru este egală cu suma celor din al doilea membru, ca și în matematică. De exemplu, conform reacției (1), masa moleculară a acidului clorhidric $36,45 \text{ g} + 40,04 \text{ g}$ masa moleculară a hidroxidului de sodiu sunt egale cu $58,447 \text{ g}$, masa moleculară a clorurii de sodiu $+ 18,04 \text{ g}$ masa moleculară a apei; sau în ecuația (2) o moleculă-gram de clor ($2 \times 35,45 = 70,914 \text{ g}$ clor) se unește cu doi atomi-gram de sodiu ($2 \times 22,997 = 45,994 \text{ g}$ sodiu) pentru a forma două molecule-gram de NaCl, sau $116,908 \text{ g}$ NaCl.

Reacțiile chimice sunt totdeauna însotite de variații de energie, care se manifestă prin degajare de căldură în cazul *reacțiile exoterme* sau cu consum de căldură în cazul *reacțiilor endoterme*. Pentru ca o ecuație chimică să fie completă, se indică și variația de energie. De exemplu, în reacția de obținere a clorurii de sodiu se consumă o cantitate de căldură și ecuația completă se va scrie astfel:



1. CLASIFICAREA REACȚIILOR CHIMICE

Reacțiile care au loc între diferite combinații chimice se pot clasifica după natura lor astfel:

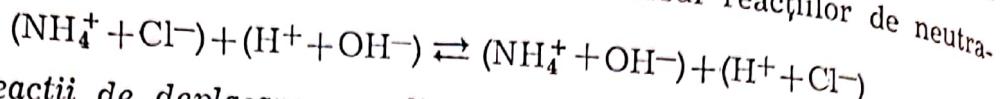
- reacții cu schimb de protoni: hidroliza, neutralizarea, reacții de deplasare sau de dublu schimb;
- reacții cu formare de precipitate;
- reacții cu formare de complecși;
- reacții cu schimb de electroni sau de oxido-reducere;
- reacții de auto-oxido-reducere sau de dismutație;
- reacții catalitice;
- reacții induse.

Reacțiile cu schimb de protoni, în cursul cărora are loc un schimb de ioni de hidrogen între substanțele prezente în soluție, pot fi de trei feluri:

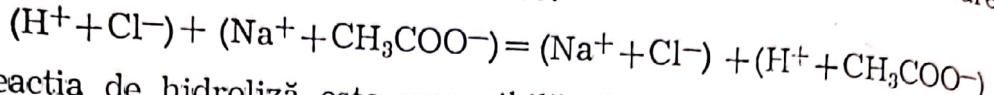
- *reacții de neutralizare*, care au loc între un acid și o bază și rezultă întotdeauna apă și o sare; de exemplu:



— reacții de hidroliză, care constituie inversul reacțiilor de neutralizare:

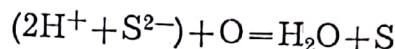


— reacții de deplasare sau dislocuire, în care un acid mai slab dintr-o sare:



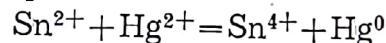
Reacția de hidroliză este reversibilă, deci în locul semnului egal se poate pune semnul \rightleftharpoons .

Reacții cu schimb de electroni numite în mod curent reacții de oxidare-reducere. Substanța care cedează electroni este reducătoare, iar cea care acceptă, oxidantă. Deoarece electronii trebuie neapărat să treacă de la o substanță la alta, întotdeauna oxidarea este însotită de reducere. De exemplu, hidrogenul sulfurat, H_2S se oxidează în prezența oxigenului din aer astfel:

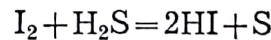


Se observă că ionul de sulf S^{2-} a pierdut cei doi electroni trecind în sulf atomic S, în timp ce oxigenul s-a redus.

În general metalele pierd electroni, deci se oxidează, atunci cînd trec în săruri sub formă de ioni; invers, nemetalele de regulă acceptă electroni, deci se reduc. Substanțele care pierd cu ușurință electronii sunt reducători puternici (de exemplu hidrogenul sulfurat, acidul sulfuros, metalele la valență inferioară — Sn^{2+} , Sb^{3+} , Fe^{2+} etc.). Oxidanții puternici ca apa oxigenată, H_2O_2 , permanganatul de potasiu, $KMnO_4$, bicromatul de sodiu, $Na_2Cr_2O_7$, iodul elementar, I_2 etc. au capacitate mare de a primi electroni. De exemplu:

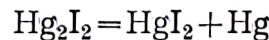


Deci, staniul bivalent fiind un reducător puternic se oxidează pe seama mercurului bivalent care este redus în final la mercur metalic (primind doi electroni), în timp ce el însuși trece în staniu tetravalent. La fel iodul elementar este redus de hidrogenul sulfurat la acid iodhidric:

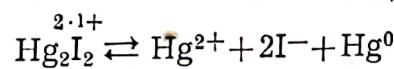


Reacțiile de oxido-reducere stau la baza unor importante metode de analiză cantitativă (metode numite prescurtat redox).

Reacțiile de dismutație sunt de fapt tot reacții redox care au însă loc între ioni de același fel. De exemplu:



Se observă că din cei doi atomi de mercur monovalenți intrați în reacție un atom s-a oxidat la Hg^{2+} , iar altul s-a redus la mercur metalic. Reacția se va scrie, punând electronii în evidență astfel:

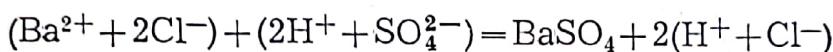
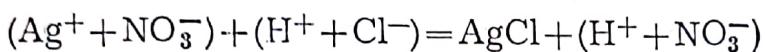


Reacții de autooxidare-reducere sau dismutație — au loc și în cazul cuprului: $2\text{CuCl} \rightleftharpoons \text{CuCl}_2 + \text{Cu}^0$ precum și în multe alte cazuri (staniu, mangan, oxizi de azot etc.).

Reacțiile cu formare de precipitate au loc între ionii aflați în soluție și conduce la obținerea unor substanțe insolubile sau foarte puțin solubile în mediul respectiv (apă, alcool etc.). Acestea sunt reacțiile cu cele mai largi utilizări în analiza calitativă; pe astfel de reacții se bazează analiza gravimetrică și analiza volumetrică cu formare de precipitate.

Uneori precipitatul apare brânzos sau chiar gelatinos (amorf) datorită faptului că particulele se adună cu o viteză mai mare decât viteza de formare a rețelei cristaline. Unele precipitate amorfice cristalizează ulterior, altele însă nu. Este recomandabil ca precipitarea să se facă la cald (afară de unele excepții, cînd precipitatul se dizolvă la cald, de exemplu PbCl_2), și în timp mai îndelungat, reactivul adăugindu-se picătură cu picătură și sub agitare continuă. În acest mod se obțin precipitate cu granule mari, chiar și în cazul combinațiilor care au tendința de a da precipitate coloidale (sulfura de nichel, NiS , de arsen As_2S_3 etc.).

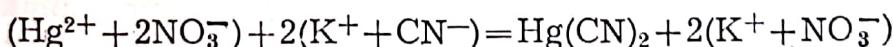
Exemple de reacții de precipitare:



Substanța greu solubilă se separă din soluție sub formă de aglomerațe amorfice sau cristaline. Cristalele fine numite și microcristale pot fi studiate cu ajutorul microscopului. În general se urmărește să se obțină cristale mari macrocristale care pot fi separate mai ușor din soluția în care au luat naștere.

Reacțiile cu formare de combinații puțin dissociate sunt mai rar întâlnite și folosite în chimia analitică. Ele sunt caracteristice în special pentru unele cianuri și sulfocianuri, ca $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Cu}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ etc.

Pe asemenea reacții se bazează una din metodele de analiză volumetrică (mercurimetria):



Se observă că în reacție intră 7 ioni și rezultă numai 4 ($2\text{K}^+ + 2\text{NO}_3^-$) restul fiind blocati sub formă nedisociată (cianură mercurică $\text{Hg}(\text{CN})_2$).

Reacții cu formare de ioni complecsi se întâlnesc destul de mult în chimia analitică în special la determinarea argintului, cuprului, cadmiului, nichelului, cobaltului, zincului etc.

Combinăriile complexe sunt formate dintr-un atom central numit și generator de complex și 2—6 grupe de molecule sau radicali legate prin perechi de electroni aparținând atomului central. De exemplu, amonia-

cul NH_3 scris astfel: $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{N} : \text{H} \end{matrix}$ — mai leagă un ion hidrogen (proton) formând radicalul NH_4^+ (amoniu).

La rîndul său argintul sub formă de AgCl poate lega două molecule de amoniac formînd un complex: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ numit clorură diaminogerică. La fel se poate obține un complex cu 4 molecule de NH_3 , de exemplu $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ — sau cu 6 molecule de NH_3 : $\text{Zn}(\text{NH}_3)_6^{2+}$; $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+}$

Cifra care arată numărul de molecule (radicali sau atomi) legați de atomul central se numește *cifră de coordinație*. Se observă din exemplele de mai sus că argintul are cifra de coordinație 2, cuprul 4, cadmiul, zincul, nichelul, cobaltul etc. 6.

Combinării complexe interesante se pot obține în special cu anionii CN^- , SCN^- , I^- , Cl^- și NO_2^- și cu unele combinații organice (piridina $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

Sarcina ionului complex se află făcînd suma algebrică a ionilor participanți. De exemplu, ferocianura de potasiu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sau hexacianoferit $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, fericianura de potasiu $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sau hexacianoferat: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. De regulă ionul complex se introduce între paranteze mari.

Reacții catalitice sunt utilizate mult în industrie, deoarece catalizatorii micșorează timpul de reacție fără a se consuma. Reacțiiile reversibile decurg cu viteză mică, iar la echilibru — viteza devine zero. Deci numărul de molecule care intră în reacție este egal cu al celor care rezultă din reacția inversă. Prezența catalizatorilor face ca echilibrul reacției să fie deplasat în sensul dorit și contribuie la stabilirea lui într-un timp mai scurt. De exemplu, descompunerea ionului MnO_4^- are loc încet în absența ionilor Mn^{2+} ; introducînd în soluție MnSO_4 — viteza reacției crește vizibil.

Cataliza poate fi omogenă (cînd substanțele care reacționează și catalizatorul sunt în aceeași fază) sau eterogenă dacă reactanții sunt de exemplu lichizi sau gazoși, iar catalizatorul este solid.

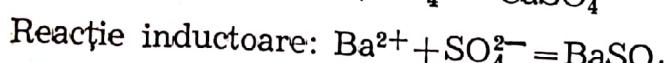
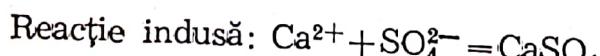
În general un catalizator influențează numai o anumită reacție — adică are acțiune specifică. Astfel se cunosc catalizatori de hidrogenare, oxidare, dehidrogenare, deshidratare, halogenare, polimerizare etc.

Există însă și catalizatori care micșorează viteza unor reacții. Ei poartă numele de catalizatori negativi sau inhibitori.

Acțiunea catalizatorilor poate fi micșorată sau chiar anulată de unele substanțe străine numite otrăvuri. Astfel catalizatorii de platină sau vanadiu (V_2O_5) folosiți la sinteza acidului sulfuric, sunt otrăviți de hidrogenul sulfurat, hidrogenul arseniat AsH_3 etc.

Dacă unul din produșii de reacție are rol de catalizator, se spune că reacția este autocatalitică. Așa este cazul descompunerii KMnO_4 .

Reacții induse sunt cele în care viteza de reacție este influențată de o altă reacție care are loc concomitant. De exemplu, ionii de Ca^{2+} precipită greu cu ionii SO_4^{2-} : introducînd în soluția respectivă ionii Ba^{2+} , aceștia precipită imediat cu formare de BaSO_4 , provocînd precipitarea rapidă și a sulfatului de calciu:



Ionii de Ba^{2+} care antrenează reacția poartă numele de **antrenor sau colector**.

Un fenomen înrudit este *adsorbția* unor molecule sau ioni aflați în soluție de către precipitatele care se formează. Adsorbția este un fenomen de suprafață care se manifestă prin atracția și fixarea pe suprafață precipitatului a unor particule aflate în faza lichidă. Acest fenomen conduce la concentrarea ionilor din soluție pe suprafața precipitatului ceea ce poate influența negativ rezultatele analizei.

Cu cât suprafața precipitatului este mai mare cum este cazul precipitatelor coloidale, cu atât adsorbția este mai puternică.

Prin spălări repetate sau prin fierbere ionii adsorbiți pot fi aduși din nou în soluție. Fenomenul poartă numele de *desorbție*.

Reacțiile de culoare sunt mai puțin importante decât cele de precipitare, totuși sunt ioni care se pot identifica și determina cantitativ mult mai repede și mai sigur cu ajutorul reacțiilor de culoare (de exemplu cuprul, fierul trivalent etc.). În ultimul timp se folosesc pe scară tot mai mare reactivi organici, care dă colorații caracteristice cu anumiți cationi și anioni. De exemplu, nichelul dă reacție de culoare și de precipitare cu dimetil-glioxima (reactivul lui Ciugaev), acidul azotic (și alți oxidanți) cu difenil-amina etc.

Reacțiile de recunoaștere prin apariția unui miros caracteristic sunt mai rare. Ele sunt legate de formarea unei combinații cu miros caracteristic, cum este cazul amoniacului, acidului acetic, hidrogenului sulfurat etc.

În general se recomandă evitarea identificării unor ioni numai pe baza simțurilor (metoda organoleptică), deoarece simțurile depind de om, deci metoda este subiectivă, nesigură.

2. REACTIVI CHIMICI

Sub numele mai larg de reactivi chimici se înțelege o serie de substanțe (simple sau combinații), pure sau în amestecuri, eventual soluții, care se folosesc la efectuarea diverselor determinări în laborator. Spre deosebire de chimicalele tehnice, care conțin cantități relativ mari de impurități, reactivii chimici trebuie să fie suficient de puri, pentru a nu falsifica rezultatele analizei.

Din punctul de vedere al purității, reactivii se clasifică conform STAS-ului în trei categorii:

- chimic puri, cu un conținut în diverse impurități sub 0,01%;

— pentru analiză, care pot conține pînă la 0,2% anumite impurități admisibile;

— reactivi tehnici.

Reactivii pentru analiză se mai notează uneori cu termenul latinesc „puris“ (curat), iar cei chimic puri se mai numesc și „purissim“, adică foarte curați.

Condițiile de puritate ale reactivilor sunt date în standardele de calitate respective.

**a. Reactivii utilizati
în analiza chimică
pe cale umedă**

Aceștia pot fi: reactivi de grupă, reactivi de recunoaștere (sau caracteristici) și reactivi specifici.

Reactivii de grupă reacționează cu un număr mai mare sau mai mic de ioni, permîțînd separarea acestora dintr-un amestec complex. Astfel, ionul clor Cl^- servește la precipitarea cationilor Ag^+ , Pb^{2+} și Hg_2^{2+} (mercur monovalent).

Reactivii caracteristici servesc la identificarea anumitor ioni. De exemplu, K_2CrO_4 servește la recunoașterea plumbului (formînd PbCrO_4). Acești reactivi mai pot reacționa însă și cu alți ioni în mod similar. De exemplu, K_2CrO_4 reacționează la fel și cu ionii de bariu, formînd BaCrO_4 .

Reactivii specifici dau reacții de recunoaștere numai cu un anumit ion sau cu un grup foarte restrîns de ioni. Așa este cazul dimetil-glioximei pentru nichel, sulfocianurii de amoniu pentru fierul trivalent etc. Specificitatea reactivilor este invers proporțională cu numărul de ioni cu care reacționează. Există metode de mărire a specificității reactivilor. Dintre acestea, cele mai importante sunt următoarele:

— modificarea mediului de reacție (acid, bazic sau neutru);

— blocarea ionilor care incomodează prin combinarea lor sub formă de complecsi nedisociați; de exemplu, blocarea cuprului sub formă de complex stabil $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, pentru recunoașterea cadmiului cu ajutorul hidrogenului sulfurat;

— schimbarea valenței ionului care incomodează; de exemplu, la recunoașterea cobaltului sub formă de sulfocianură (colorație albastră, solubilă în alcool amilic), ionii de fier trivalent încurcă, deoarece dă o colorație roșie puternică; reducînd însă fierul trivalent la fier bivalent, nu se mai formează colorație roșie, putînd fi identificat astfel ușor și sigur cobaltul cu sulfocianură de amoniu NH_4CNS .

b. Sensibilitatea reactivilor

Cu cît un reactiv este mai sensibil pentru un anumit ion, cu atât el se poate folosi în diluții mai mari (deci în concentrație mai mică).

Sensibilitatea reacțiilor poate fi influențată prin diverse metode. Factorii care contribuie la modificarea sensibilității reacțiilor sunt următorii:

— *Concentrația reactivului cu care se lucrează.* În unele cazuri, trebuie să se lucreze cu reactivi foarte concentrați (chiar în soluție saturată), de exemplu în cazul recunoașterii cobaltului cu sulfocianură, în timp ce în alte cazuri este indicat să se lucreze cu reactivi cît mai diluați, de exemplu la recunoașterea mercurului bivalent sub formă de iodură mercurică HgI_2 .

— *Ordinea de adăugare a reactivilor.* De exemplu, pentru oxidarea manganului bivalent Mn^{2+} pînă la mangan heptavalent MnO_4^- este necesar să se adauge mai întîi azotat de argint $AgNO_3$ (pentru precipitarea ionilor de clor aflați în soluție și drept catalizator), apoi acid azotic și la sfîrșit un oxidant puternic, ca bioxidul de plumb PbO_2 , presulfatul de amoniu $(NH_4)_2S_2O_7$ etc. Dacă se inversează ordinea de adăugare a reactivilor nu va fi posibilă formarea culorii violete a ionilor de mangan heptavalent MnO_4^- .

— *Mediul de reacție (pH-ul soluției).* De exemplu cromul nu poate fi oxidat decît în mediu alcalin, în timp ce manganul, așa cum s-a arătat, se oxidează în mediu acid.

— *Temperatura de lucru* influențează, de obicei, în mod negativ sensibilitatea reacțiilor, deoarece o dată cu creșterea temperaturii crește și solubilitatea precipitatelor, precum și disocierea complecșilor (în cazul reacțiilor de culoare).

Pentru observarea unor reacții de culoare, ca și în cazul precipitatelor ultrafine (tulbureli slabe), un rol important are grosimea stratului de soluție, precum și modul de iluminare. Astfel, în cazul tulburelilor sau colorațiilor nesigure, se privește în lungul eprubetei și nu transversal; în modul acesta, lumina străbate un strat de lichid mai gros. Se recomandă ca tulburelile fine și colorațiile slabe să fie studiate la lumina zilei și nu la lumina electrică.

c. Recepționarea, ambalarea, marcarea și transportul reactivilor chimici

Acestea sunt operații importante, de care depinde utilizarea corectă și siguranța în folosirea reactivilor și de aceea au fost standardizate.

Recepția reactivilor se face la întreprinderea furnizoare, în loturi cuprinzînd un anumit număr de ambalaje. Din fiecare lot se vor lua pentru

analiză: 2—4 ambalaje, în caz că numărul lor este sub 100; 3% la loturile cuprinzând 100—1 000 ambalaje, și minimum 2% din loturile mai mari de 1 000 ambalaje (sticle, borcane, cutii etc.). Din ambalajele scoase (la întimplare) pentru analiză, se iau probe parțiale, care se amestecă formindu-se proba generală medie. Proba medie este omogenizată și redusă la o cantitate de cîteva zeci sau sute de grame.

Ambalajele în care se păstrează proba de analizat, în vederea controlului de laborator, trebuie să fie sigilate și prevăzute cu etichete pe care se specifică: denumirea întreprinderii producătoare, numele și tipul reactivului (chimic pur, pentru analiză etc.), numărul standardului de calitate, numărul lotului, data luării mostrelor, numele și semnătura persoanelor care au luat mostrele etc.

Ambalarea reactivilor se poate face în:

- butelii sau borcane de sticlă, prevăzute cu dop de sticlă rodat, dop de cauciuc sau dop de plută învelit cu celofan sau staniol (după felul reactivului);

- butelii de sticlă sau borcane cu filet, prevăzute cu un capac de bachelită care are în interior un disc de etanșare din plută sau material plastic, și este acoperit cu hîrtie pergament sau celofan;

- fiole de sticlă închise la flacără (pentru reactivi speciali);

- cutii de tablă sau de carton închise etanș cu o bandă de hîrtie sau cu bandă izolatoare;

- pungi, saci, butoaii etc. (mai ales pentru substanțele tehnice).

Transportul. În vederea transportului, fiolele, buteliile și borcanele de sticlă se învelește în hîrtie pergament sau în alt înveliș de protecție și apoi se introduc în cutii sau lăzi prevăzute cu carton ondulat, talaș, etc., pentru a evita spargerea.

Reactivii tehnici lichizi (acid clorhidric, acid azotic, soluție de amonic etc.) se ambalează și se expediază în damigene de sticlă protejate cu coșuri de nuiele și bine astupate cu dopuri etanșe.

În timpul transportului, fiecare ambalaj va purta eticheta *Fragil*.

d. Depozitarea reactivilor chimici

Reactivii chimici se depozitează în magazii răcoroase, uscate și întrebucuite stabilită atent și precis. Așezarea lor la întimplare duce la tempi greșeli și accidente.

Se recomandă așezarea reactivilor în ordinea următoare:

- acizii concentrați și bazele în rafturi speciale, izolate fiecare de restul reactivilor;

- sărurile în ordinea alfabetică, după acidul (anionul) respectiv sau după cationi;

- reactivii organici lichizi, în dulapuri sau pe etajere izolate;

— reactivii foarte toxici (otrăvurile puternice) în dulapuri încuiate, prevăzute cu etichete *cap de mort*. De asemenea, pe sticlele respective se va scrie cuvântul *otravă* și se va lipi semnul caracteristic (*cap de mort*).

e. Prepararea soluțiilor de reactivi

Pentru efectuarea analizelor se folosesc de cele mai multe ori reactivii sub formă de soluție (în apă distilată sau în alte lichide, ca alcool, benzene etc.).

Soluțiile se prepară în funcție de destinație, avându-se în vedere următoarele recomandări:

— concentrația soluției să fie exact cea prescrisă pentru destinația respectivă;

— în timpul preparării și a depozitării, soluția nu trebuie să se impurifice sau să se altereze;

— fiecare sticlă cu soluție de reactivi trebuie să fie prevăzută cu o etichetă lipită, pe care se va scrie numele sau eventual formula chimică a substanței respective, concentrația etc.;

— vasele, baghetele, pilniile și alte ustensile folosite la prepararea și la depozitarea soluțiilor de reactivi trebuie să fie perfect curățite și clătite cu apă distilată;

— în caz că dintr-o sticlă s-a scos pentru utilizare o cantitate oarecare de reactiv, restul rămas după efectuarea lucrării nu se va mai introduce înapoi în sticlă, deoarece acesta se poate impurifica în timpul manipulării. Din această cauză, se recomandă să se scoată cantități cît mai mici de reactivi, preferindu-se să se scoată de 2—3 ori decât să rămînă și să se arunce.

3. REGULI DE RESPECTAT LA MASA DE LUCRU

— Fiecare laborant sau elev trebuie să aibă un loc bine precizat la masa de lucru, fiind total interzisă schimbarea după bunul plac a locului de muncă.

— Aprinderea și stingerea becurilor de gaz se va face numai la nevoie, iar la plecarea din laborator se va verifica atent dacă toate robinetele și ventilele au fost închise și dacă nu există vreo defecțiune care ar trebui remediată pe loc.

— Este obligatoriu spălatul pe mâini după manipularea unor substanțe toxice și în orice caz înainte de a lua o gustare în timpul pauzelor.

— Pe masa de lucru se vor așeza numai materiale și aparatura strict necesară efectuării lucrării respective.

- Dacă pe masă s-au vărsat acizi sau alte materiale vătămătoare, se va spăla bine locul respectiv cu apă și apoi se va șterge cu o cîrpă curată.
- Sticlele cu soluții de uz curent se vor așeza pe etajere la îndemînă, într-o ordine dinainte stabilită.
- Sticlele cu soluție vor fi astfel folosite, încît picăturile scurse să nu distrugă eticheta. Pentru protejarea acesteia este bine ca ea să fie acoperită cu un strat subțire de parafină. După utilizare, sticla va fi astupată imediat.
- Hirtiile și alte resturi solide vor fi aruncate la coșul de gunoi, fiind total interzisă aruncarea lor în chiuvete.
- Acizii tari, precipitatele etc. se vor arunca în borcane speciale pre-văzute pe fiecare masă. Aruncarea lor la chiuvetă poate duce la distrugerea sau la înfundarea instalațiilor.
- Dușumeaua va fi păstrată în perfectă curătenie, căci murdăria și în special resturile de acizi, lubrifianti etc. pot duce la distrugerea încălămintei, la accidente prin alunecare etc.
- Neglijența în timpul lucrului este cauza celor mai multe accidente în laborator.
- La terminarea lucrărilor, masa de lucru va fi complet eliberată, toate materialele, ustensilele, vasele etc. fiind introduse în sertare și dulapuri, iar sticlele cu reactivi așezate pe polițele respective.
- Este foarte periculos să se încerce reactivii la gust. Acest lucru poate duce la inflamarea limbii sau chiar la otrăvire.
- La lucrări cu substanțe caustice se vor purta mănuși. Dacă este necesară sfărîmarea sau turnarea unei cantități mari de soluție, se vor purta totdeauna ochelari de protecție, pentru a feri ochii de eventualii stropi sau bucătele mici care ar putea provoca accidente grave. Bucătile de substanțe caustice se vor apuca cu un clește.
- Dacă se manipulează acizi concentrați (sulfuric, clorhidric, fosforic, azotic etc.), aceștia se vor turna încet și cu atenție. Dacă se varsă pe jos, se va turna deasupra nisip, apoi, după ce nisipul a absorbit acidul, se spală bine locul cu apă. În lipsa nisipului se va spăla de la început cu o cantitate mare de apă, dar cu multă atenție, pentru ca să nu sară stropi de acid.
- Dacă se identifică un reactiv după miros, nu se miroase direct din gîțul flaconului, ci se scoate dopul cu grijă și se vîntură puțin cu mâna deasupra flaconului deschis. Apoi se astupă imediat din nou flaconul.
- Transvazarea solventilor organici inflamabili sau otrăvitori se execută cu atenție, departe de foc și sub nișă. Această regulă trebuie respectată și pentru a evita aspirarea vaporilor volatili periculoși ai acestor solventi.
- Damigenele cu acizi concentrați, ca și buteliile cu gaze sub presiune se păstrează în camere separate, deoarece o defecțiune oarecare poate duce la accidente destul de grave.