

R. C. U.
IV 515398

IRINEL BADEA

CHIME ANALYTIQUE QUALITATIVE

Travaux pratiques

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI

- 1997 -



BIBLIOTECA CENTRALA
UNIVERSITARA
Bucuresti

Cota IV 515.398

Inventar C 0453297

IRINEL BADEA

CHIMIE ANALYTIQUE QUALITATIVE

Travaux pratiques

Coordonné par: Prof. Dr. **LUIMINIȚA VLĂDESCU**

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
1997

Référents scientifiques: Prof. Dr. Doc. GEORGE-EMIL BAIULESCU
Prof. dr. CONSTANTIN PĂTROESCU

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ
BUCUREȘTI -
COTA IV 515398

563/42

B.C.U. București



C 04532 97

Tiparul s-a executat sub c-da nr. 348/1997, la
Tipografia Editurii Universității din București

© Editura Universității din București
Șos. Panduri, 90-92, București - 76235;
Telefon 410.23.84

ISBN - 973 - 575 - 169 - 0

Table des matières

HISTORIQUE	1
INTRODUCTION	3
Réalisation des réactions analytiques	5
La classification analytique des ions	11
Réactions et analyse des cations du I^{er} groupe analytique	14
Caractéristiques générales	14
Réactions d'identifications	15
Analyse d'un mélange de cations du I ^{er} groupe analytique	25
Réactions et analyse des cations du II^{ème} groupe analytique	27
Caractéristiques générales	27
Remarques sous l'action du réactif de groupe	28
Réactions d'identifications	29
Analyse d'un mélange de cations des I ^{er} et II ^{ème} groupe	34
Réactions et analyse des cations du III^{ème} groupe analytique	37
Caractéristiques générales	37
Remarques sous l'action du réactif de groupe	38
Réactions d'identifications	39
Analyse d'un mélange de cations du III ^{ème} groupe analytique	57
Réactions et analyse des cations du IV^{ème} groupe analytique	61
Caractéristiques générales	61
Remarques sous l'action du réactif de groupe	62
Réactions d'identifications	63
Analyse d'un mélange de cations du IV ^{ème} groupe analytique	75
Réactions et analyse des cations du V^{ème} groupe analytique	78
Caractéristiques générales	78
Remarques sous l'action du réactif de groupe	78
Réactions d'identifications	79
Analyse d'un mélange de cations du V ^{ème} groupe analytique	81
Réactions et analyse d'un mélange des anions	83
Réactions d'identifications	85
Analyse d'un mélange. Recherche des anions et des cations	94
Bibliographie	96

HISTORIQUE

La naissance et le développement des procédés pratiques employée dans la Chimie Analytique remonte à plus haute Antiquité, dus aux besoins des premières industries chimiques : la céramique et la métallurgie. L'analyse qualitative se réduisait à cette époque à la reconnaissance de quelques minéraux et composés d'après leurs propriétés. L'analyse quantitative apparut d'abord sous la forme de l'art des essayeurs qui déterminaient par des "essais" la pureté des métaux précieux, l'or et l'argent. Leurs modes d'opération reproduisaient les procédures essentielles de la production de ces métaux.

La Chimie Analytique commença à se développer comme discipline scientifique autonome au milieu du XVII^e siècle, quand Robert Boyle (1627 -1691) introduisit la notion d'éléments chimiques comme constituants chimiquement indécomposables des corps composés, qu'on parvient à isoler à la fin des opérations analytiques. Rober Boyle fit entrer dans son système toutes les réactions qualitatives connues et proposa une série de réactions nouvelles; il mit les bases de *l'analyse par voie humide*. En particulier, il fut le premier à employer le tournesol et quelques autres colorants végétaux comme indicateurs pour identifier les acides et les bases.

La méthode d'isolement des cations par groupes à partir des solutions, élaborée au XVIII^e siècle par T. Bergman (1735 - 1784) doit être considérée comme un grand progrès dans le développement de l'analyse qualitative. C'était le début de l'emploi de *l'analyse systématique* que l'on utilise encore aujourd'hui.

C'est à cette époque que A. Lavoisier (1743 - 1794) détruirait le mythe de l'Antiquité et énonça les principes de la *chimie antiphlogistique* et que M. Lomonossov fondait *l'analyse quantitative*.

En 1859, R. Bunsen (1811 - 1899) et G. Kirchoff (1824 - 1887) mirent au point la plus importante des méthodes physiques d'analyse qualitative : *l'analyse spectrale*. Elle venait après le grand triomphe de J. Dalton (1766 -1844) qui avait donné une confirmation expérimentale aux lois de la *stoechiométrie*.

La chimie se voit enrichie par le chimiste J. Berzelius (1779 -1848) à qui on doit plus particulièrement *l'analyse élémentaire des composés organique*, perfectionnée par J. Liebig (1803 -1873).

En 1871 fut publié le premier manuel classique d'analyse qualitative et quantitative *La Chimie Analytique* de N. Menchoutkine (1842 - 1907). Il a proposé la classification des cations en groupes analytiques, utilisé encore.

La fin du XIX^e siècle est flamboyante. Par la découverte de la loi périodique et de son *Système Périodique*, D. Mendéléev (1834 - 1907) domine le monde scientifique.

L'essor rapide de la synthèse organique a exercé une influence considérable sur le développement de la chimie analytique. Les composés organiques sont dans la plupart des cas des réactifs très précieux dont l'emploi facilite et accélère l'analyse. De plus il existe aujourd'hui des réactifs plus sensibles et plus spécifiques, dus à l'abondance des composés organiques et aux possibilités de varier des façons les plus diverses leurs composition et structure moléculaire.

Grâce à une collaboration extraordinaire entre chimistes, physiciens et biologistes la réalité des molécules a éclaté au grand jour ou début de notre siècle. Il y a plusieurs millions de composés connus et la Nature, les fabricants de pilules, de potions et de lessives ont à leur disposition un vaste pupitre chimique sur lequel ils peuvent composer des symphonies de mélanges.

Le monde est à la fois simple et compliqué. Il est compliqué parce que, même une feuille d'arbre est composée d'une myriade de différents type de molécule. De plus sa composition change avec les saisons. Il est simple parce que les scientifiques peuvent décortiquer la feuille, séparer les constituants et voir comment l'un est prépondérant en été, alors qu'un autre le sera en automne.

L'histoire de cette compréhension du monde est loin d'être terminée et il peut s'écouler encore beaucoup de temps avant qu'on soit certain de connaître en détail toutes les différences entre , par exemple un croquis et une rose.

*Les pages qui suivent se proposent de multiplier
l'émotion que vous ressentez en regardant le
monde.*

Supprimez les laboratoires, les Sciences physico chimiques deviendront l'image de la stérilité. Elles ne seront plus que des Sciences d'enseignement, limitées et impuissantes, et non des Sciences de progrès et d'avenir. Rendez leurs les laboratoires et avec eux réapparaîtra la vie, sa fécondité et sa puissance.

Luis Pasteur 1868

INTRODUCTION

La chimie analytique occupe aujourd'hui avec ses méthodes très variées une place d'importance croissante dans pratiquement tous les domaines de notre vie matérielle.

Elle permet d'acquérir des informations concernant les matériaux et d'en tirer une interprétation cohérente à l'aide des méthodes scientifiques.

Dans la chimie classique, la chimie analytique avait uniquement pour rôle de découvrir l'assemblage des éléments ou des mélanges de matériaux. Aujourd'hui, cette discipline remplit d'un côté une fonction de service qui, bien au-delà de la chimie, s'étend à presque tous les domaines scientifiques, à la médecine et aux disciplines techniques, mais également aux domaines culturels (comme l'archéologie ou la peinture par exemple).

D'un autre côté, la chimie analytique constitue une discipline autonome de la chimie ayant des contacts étroits avec la physique, les techniques de mesure et les sciences de l'information. En un mot, elle nécessite une coopération interdisciplinaire entre le chimiste analyticien* et les scientifiques des autres domaines.

Les résultats des analyses chimiques entraînent des décisions technologiques, médicales et aussi juridiques et politiques, ce qui souligne la responsabilité élevée de l'analyticien.

L'une des grandes nécessités de la chimie a été de montrer que toute matière constituant le monde, que ce soit un caillou, un verre d'eau, une plume d'autruche ou un arbre, était faite uniquement à partir d'une centaine d'éléments chimiques.

L'analyse qualitative a pour objet d'établir la nature d'éléments chimiques qui entrent dans la composition des composés ou des mélanges des composés à étudier.

L'analyse quantitative détermine la quantité (ou la concentration) d'un élément dans une matrice.

Pour pouvoir identifier des substances inorganiques (en général sous forme d'ions) en formant ou en solubilisant un précipité caractéristique, en déclenchant un dégagement gazeux

ou un changement de couleurs, il faut utiliser quelques techniques de travail qui reviennent constamment (Fig 1). Ce sont :

- la distribution goutte à goutte d'une solution de réactif dans la solution à analyser.
- le dépôt d'un précipité soit dans un tube à essai sous l'action de la pesanteur, soit utilisant la centrifugation;
- la filtration;
- le chauffage d'une solution pour accélérer une réaction;
- le barbotage d'un gaz dans une solution de réactif.

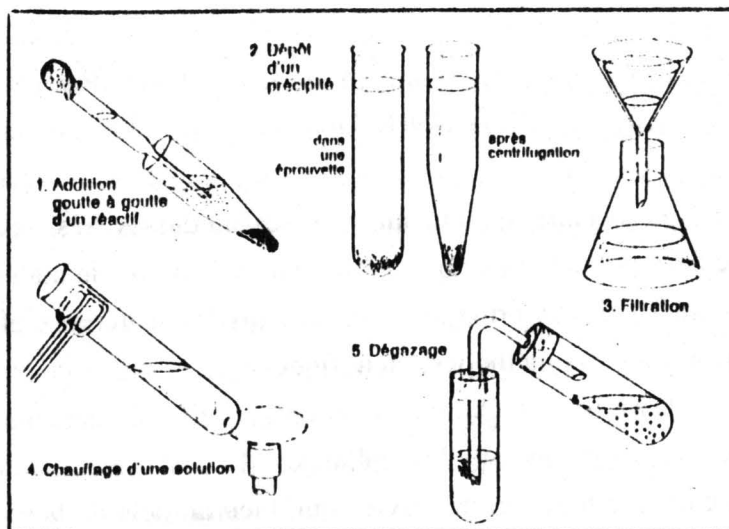


Fig. 1. Techniques générales utilisées en analyse qualitative

Les méthodes chimiques d'analyse qualitative font passer l'élément ou l'ion recherché dans un nouveau composé possédant des propriétés caractéristiques. La transformation chimique qui se produit s'appelle **réaction analytique** et la substance qui la provoque **réactif**.

Plus le nombre d'ions susceptible à réagir avec un réactif donné est faible plus ce réactif est **sélectif**. On a donc un **réactif spécifique** lorsqu'il réagit avec un seul ion. Cette spécificité n'est cependant obtenue que dans certaines conditions : il s'agit d'une réaction spécifique. En plus de ces réactifs on utilisera des réactifs caractéristiques pour un groupe de cations, nommés **réactifs de groupe**.

On dit d'un réactif qu'il est **sensible** si l'on utilise pour l'identification (ou la détermination) de très faibles quantités de produit à analyser.

Lorsqu'on effectue une réaction analytique, il est nécessaire de créer des conditions déterminées qui sont fonction des propriétés des produits qui se forment, car autrement, le résultat serait douteux. Une condition très importante pour le déroulement des réactions est la

concentration suffisante de l'ion recherché dans la solution. On parle aujourd'hui plutôt de la *sensibilité des réactions analytiques* que des réactifs sensibles.

Réalisation des réactions analytiques

Les réactions analytiques peuvent être effectuées par *voie sèche* ou par *voie humide*.

Dans le premier cas, on utilise la substance étudiée et les réactifs à l'état solide et on réalise la réaction en les chauffant à haute température. Dans le second on observe les interactions entre les substances et les réactifs dans solution.

Parmi les réactions qui s'effectuent par voie sèche, on compte par exemple la coloration de la flamme par les sels de certains métaux, la formation de perles colorées à partir du borax et des méthodes pyrochimiques.

Le plus souvent, l'analyse qualitative recourt à des réactions réalisées par voie humide, c'est-à-dire se produisant entre substances dans solution. Pour les réaliser il faut dissoudre la substance dans un solvant approprié. Généralement on utilise l'eau et les acides. L'analyse qualitative n'emploie que des réactions qui s'accompagne d'un effet extérieur, c'est-à-dire de transformations faciles à distinguer et par lesquelles on peut juger que la réaction correspondante se déroule effectivement. C'est effets extérieurs sont d'habitude :

- le changement de la couleur de la solution;
- le dépôt (ou la dissolution) d'un précipité;
- le dégagement de gaz.

Dans l'analyse qualitative minérale, on a, dans la majorité des cas, affaire avec des solutions aqueuses de sels, d'acides ou de bases. Comme ces produits sont des électrolytes, on peut conclure que les réactions par voie humide se réalisent entre les ions libres et elles permettent d'identifier les ions formés par les éléments.

Les réactions sont réalisées dans des *tubes à essai* (de volume de 5 -20 mL)

Analyse de taches sur une plaque est un procédé de microanalyse. Les réactions d'identifications sont réalisées en mélangeant dans les petits godets d'une plaque de porcelaine blanche (ou en verre) une à deux gouttes (0,03 à 1 mL) du produit à analyser et du réactif. Il se forme alors un dépôt, une solution ou un précipité coloré caractéristique.

L'analyse à la touche (stirilliréaction) se réalise sur une bande de papier - filtre; on y dépose successivement dans un ordre bien défini des gouttes de solution à étudier et de réactifs. On obtient ainsi sur le papier une tache colorée, d'après la couleur de laquelle on obtient une information sur la présence ou l'absence de l'ion recherché.

Le déroulement d'une analyse qualitative peut être décrit par les étapes suivantes : après la caractérisation de la substance à analyser selon sa nature, sa quantité, son état d'agrégation, sa couleur, son odeur entre autres, on réalisera des *tests préliminaires*. Parmi ces

preuves, le contrôle de la couleur de la flamme, le chauffage de la substance initiale dans un tube incandescent, des réactions d'identification sélectives, des réactions colorées dans l'acide borique ou phosphorique, l'épreuve de la corrosion comme identification des fluorures et d'oxydation à chaud pour mettre en évidence la présence du chrome (sous forme de chromate) ou du manganèse (sous forme de permanganate) et le test de la lumière pour l'étain sont d'une grande utilité. Après ces tests, on passe à l'identification des cations pour laquelle l'échantillon doit être d'abord dissout. Si à la fin d'étapes de *dissolution* dans l'eau, acide chlorhydrique, acide nitrique, un résidu subsiste encore on doit utiliser un procédé de *minéralisation* comme le chauffage dans une solution de soude et de potasse pour les silicates et le sulfate de baryum, le traitement acide par le sulfate acide de potassium pour les oxydes d'aluminium, de fer, de titane et de chrome, le traitement par le carbonate de sodium pour l'oxyde d'étain. L'analyse continue par l'identification des anions, soit directement dans la substance initiale comme dans le cas des carbonates, ou dans le filtrat après traitement à la soude.

↳ Chauffage dans un tube en verre

Une petite quantité d'épreuve à analyser est introduite dans un tube en verre thermorésistant, fermé d'un seul côté (comme dans la figure).

↳ l'apparition des vapeurs lilas, condensés sur la partie froide du tube sous forme de cristaux aigus de couleur brune-foncé - l'iode - indiquent la présence des iodures dans l'épreuve;

↳ un dépôt solide sur les parois froides du tube indique la présence de :

- ◆ Hg_2Cl_2 , HgCl_2 , As_2O_2 , Sb_2O_2 - dépôt blanc
- ◆ HgI_2 , As_2S_2 - dépôt jaune
- ◆ As - miroir grise

↳ l'épreuve fond et il y a le dégagement d'un gaz incolore → on introduit un petit morceau de charbon chauffé à rouge : si celui s'allume et brûle énergiquement c'est dû à la présence des chlorates et d'azotates;

↳ les dégagements de gaz, identifiables après la couleur, l'odeur ou à partir des réactions chimiques réalisables au moyen des réactifs dont un papier-filtre a été humecté, tenu à la partie supérieure du tube:

- ◆ $\text{SO}_2 \uparrow$: odeur aiguë; décoloration d'une tache de KMnO_4 sur un papier-filtre → l'épreuve peut contenir : SO_3^{2-} ou $\text{S}^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$;
- ◆ $\text{CO}_2 \uparrow$: gaz sans couleur ni odeur qui provoque l'opalescence d'une solution de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ → l'épreuve contient CO_3^{2-} ;

- ◆ $\text{H}_2\text{S}\uparrow$: gaz sans couleur, avec une odeur désagréable caractéristique, qui brûle avec une flamme bleu, une tache de $\text{Pb}(\text{NO})_3$ sur un papier filtre devient noire → l'épreuve contient : S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$;
- ◆ $(\text{CN})_2\uparrow$: gaz ayant une odeur caractéristique, qui brûle avec une flamme rouge → l'épreuve contient des cyanures de métaux nobles;
- ◆ Cl_2 , Br_2 , $\text{I}_2\uparrow$: gaz colorés respectivement en jaune - vert, rouge - brun, violet avec une odeur étouffante → l'épreuve contient : Cl^- , Br^- , I^- ;

↳ dans la partie inférieure du tube reste un résidu noir; si un morceau de charbon incandescent s'allume il en résulte que l'épreuve contient de sels des acides organiques.

↳ les vapeurs d'eau condensés sous forme de gouttelettes dans la partie supérieure du tube ne donnent pas beaucoup d'information. On peut comme même en tirer une conclusion, en fonction de l'acidité ou de la basicité de cette eau : une réaction basique indique la présence des sels d'ammonium en tant que une réaction acide met en évidence des acides volatils ou leurs sels.

Le traitement de l'échantillon à analyser avec des solutions d'acides

On effectue les expériences sous la hotte! On travaille avec l'échantillon à l'état solide!

Traitement avec une solution diluée de : H_2SO_4 ou de HCl . D'après la nature du gaz qui se dégage on peut tirer des conclusions :

- ◆ $\text{H}_2\uparrow$: métaux ou alliage des métaux situés devant l'hydrogène dans la série d'activité électrochimique;
- ◆ $\text{CO}_2\uparrow$: carbonates;
- ◆ $\text{H}_2\text{S}\uparrow$: sulfures;
- ◆ oxydes d'azote, gaz de couleur rouge - brune↑ : azotites;
- ◆ $\text{SO}_2\uparrow$: sulfites; si par chauffage et dans le temps on observe la séparation du soufre élémentaire, l'échantillon contient l'anion thiosulphate.
- ◆ $\text{Cl}_2\uparrow$: hypochlorites.

Traitement avec une solution concentrée de HNO_3 . Dans ces conditions, mis à part le dégagement des gaz déjà discuté, on peut observer aussi

- ◆ $\text{HCl}\uparrow$: vapeurs blancs qui se solubilise facilement dans l'eau indiquent la présence des chlorures;
- ◆ Br_2 , $\text{I}_2\uparrow$: vapeurs ayant une coloration spécifique, qui se solubilise aisément dans des solvants organiques non polaires en leur imprimant une coloration caractéristique indiquent la présence des bromures et des iodures;

- ◆ $\text{HF} \uparrow$: gaz dont la coloration est jaune et qui attaque les parois du verre met en évidence l'existence des fluorures;
- ◆ oxydes d'azote, gaz de couleur rouge - brune \uparrow : azotates;

Traitement des échantillons métalliques avec une solution de HNO_3 :

- ◆ oxydes d'azote, si l'échantillon contient des métaux tels que : Cu, Ag, Pb ou des alliages des ceux-ci;
- ◆ dégagement d'ammoniaque, pour les échantillons qui contient : Zn et Al;
- ◆ l'apparition d'un précipité blanc met en évidence la présence de Sb ou de Sn.

☞ Traitement au moyen des solutions de NaOH ou KOH 4 - 6 mole.L⁻¹

- ◆ dégagement d'ammoniaque ou l'apparition des précipités blancs ou colorés, qui peuvent se dissoudre totalement ou non dans un excès de réactif, avec ou sans coloration de la solution.

☞ Coloration de la flamme

On travaille au moyen d'un fil en platine ou en graphite (on peut utiliser également un fil d'oxyde de magnésium) qui nécessite une opération préalable de nettoyage.

Pour cela, on introduit successivement le fil à travailler dans un tube à essai qui contient ~ 3 mL de solution de HCl 1 - 2 mole.L⁻¹ et dans la flamme oxydante d'un bec Bunsen. Les opérations sont répétées jusqu'au moment où la coloration de la flamme du bec à gaz ne change plus. C'est ainsi que le fil est libre des impuretés.

Une petite quantité d'échantillon solide est rendue humide avec la solution de HCl et la pâte formée est adhérente à la surface du fil. Lorsque le fil est introduit dans la flamme oxydante du bec à gaz, celle-ci se colore différemment, indiquant la présence des certains éléments. Dans le Tableau 1 on présente certains cations et la coloration de la flamme correspondante.

Tableau 1 Certains cations et la coloration de la flamme correspondante.

CATION	COULEUR DE LA FLAMME
SODIUM	JAUNE
POTASSIUM	VIOLET
CALCIUM	ROUGE-BRIQUE
STRONTIUM	ROUGE-CARMIN
CUIVRE, BOR	VERT
BARYUM	VERT-JAUNE

Il faut remarquer que certaines colorations peuvent masquer d'autres et donc les observations obtenues par cette méthode sont partielles.

Coloration des perles de metaphosphate

Dans la boucle d'un fil en platine on met une petite quantité de $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ qui sera ultérieurement fondue dans la flamme d'un bec Bunsen. Il se forme alors une perle et tant quelle est chaude on adhère une petite quantité d'échantillon à analyser et on porte tout dans la flamme d'un bec à gaz. C'est ainsi que le phosphate acide de sodium et d'ammonium se décompose avec la formation du metaphosphate de sodium qui va réagir avec différents éléments de l'échantillon pour former des perles colorées ou incolores (Tableau 2).

Tableau 2 Coloration des certaines perles

CATION	Dans la flamme oxydante		Dans la flamme réductrice	
	A l'état chaud	Refroidie	A l'état chaud	Refroidie
COBALT	bleu	bleu	bleu	bleu
CHROME	verte	verte	verte	verte
CUIVRE	verte	bleu	incolore vers rouge	rouge transparente
FER	rouge - brune	jaune - incolore	jaune	verte
NICKEL	rouge vers rouge brune	jaune - orange	grise, trouble	grise, trouble
ARGENT	jaune pal, opalescente	trouble	grise	grise
MANGANESE	rouge comme l'améthyste	rouge comme l'améthyste	incolore	incolore, trouble

Une perle incolore qui devienne transparente par refroidissement donne des indications sur l'existence dans l'échantillon des métaux alcalins, Ca, Mg, Al, Zn, Cd, Pb, As. En présence d'un faible contenu de Ba et de Sr, les perles refroidies ont l'aspect de l'émail blanc.

Solubilisation de l'échantillon à analyser

Avant de commencer l'analyse il faut établir la façon dont on porte dans la solution les composantes de l'échantillon.

Dissolution par la voie humide

Dans ce but on fait des essais de solubilisation en utilisant des petites quantités d'échantillon, sur lesquelles on ajoute des différents solvants : l'eau, solutions des acides, des bases, des sels, des solvants organiques. On observe et on note toutes les observations en ce qui concerne la solubilisation de l'échantillon et les effets qui peuvent naître : l'apparition d'un précipité, la coloration de la solution, le dégagement d'un gaz.

Les essais sont réalisés dans des tubes à essai, des béchers ou des capsules.

D'habitude l'ordre dans laquelle on teste les dissolvants est :

- l'eau distillée;
- solutions diluées de HCl , HNO_3 ;
- solutions concentrées de HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 ;
- mélanges des acides : $\text{HCl} + \text{HNO}_3$, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_3$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$;
- mélange de $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$;
- solutions des bases : KOH , NaOH , $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, Na_2CO_3 .

On effectue d'abord l'expérience au froid, ensuite à la température et à la fin à l'ébullition.

Avec les acides concentrés on travaille uniquement sous la hotte.

La modalité de solubilisation établie par les essais est appliquée sur une plus grande quantité d'échantillon. On travaille cette fois dans un bécher de 50 - 100 mL. Après la solubilisation au moyen des acides, des mélanges des acides ou des bases la solution sera diluée avec de l'eau distillée.

Désagrégation par la voie sèche

Les produits qui ne sont pas solubles dans l'eau ou qui ne peuvent pas être portés dans la solution au moyen des solutions des acides ou des bases, sont solubilisés par dégradation par voie sèche. Cette procédure est réalisée à l'aide des réactifs purs dans l'eau ou anhydres (fondants) qui sont ajoutés à une petite quantité d'échantillon à analyser et le mélange ainsi obtenu, est fondu.

La désagrégation alcaline utilise comme fondants : NaOH , KOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , borax. Par cette voie sont mis en solution les sulfates peu solubles (de baryum, de plomb), certains oxydes peu solubles (d'aluminium, de chrome (III)).

La désagrégation acide utilise le pyrosulfate de potassium ou le sulfate acide de potassium. Ces composés se décomposent à la température avec mise en liberté de SO_3 qui va réagir avec les produits basiques, tels que : Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 .

A partir de la solution qui contient les composants de l'échantillon à analyser, on fait des prises d'essais de petits volumes avec lesquelles on réalise des réactions d'identification au moyen des réactifs analytiques.

Il faut toujours respecter les conditions dans lesquelles une réaction d'identification doit être réalisée.

Les solutions de réactifs sont gardées dans des comptes gouttes en verre clair (Fig. 2a) sur les étiquettes desquelles on note le nom du réactif, sa formule chimique et la concentration ainsi que le solvant si celui est différent de l'eau. D'habitude, la solution de réactif est ajoutée en petites gouttes (Fig. 2b) afin de la mettre en contact avec un petit volume de solution à analyser. Il est vivement conseillé de faire très attention à la façon dont on travail avec les comptes gouttes en verre clair. Si on veut ajouter un volume plus grand de solution de réactif, on va sortir le bouchon avec la main droite (Fig. 2c), et on va le tenir dans la main durant toute l'opération (Fig. 2d). On ne met jamais le bouchon sur la paillasse, pour éviter d'impurifier ultérieurement la solution.



Fig. 2. Le travail avec le compte goutte en verre clair

La classification analytique des ions

Une première classification analytique des cations a été formulée par K. Klaus, en 1862. Cette classification est basée sur l'utilisation de l'hydrogène sulfuré et celle du carbonate d'ammonium comme réactifs de précipitation. Sous l'action de ces réactifs, selon les conditions réactionnelles, les cations peuvent former des composés peu solubles (soit des sulfures, soit des carbonates). Ces composés sont séparés de système par une opération de filtration. Cette première classification, basée seulement sur l'observation du comportement des cations en présence ou en l'absence d'un certain réactif, a été confirmée et développée scientifiquement par des nombreux chimistes. Selon la classification consacrée par l'école de chimie russe (fin du XIX^{ème} siècle) les cations sont partagés en cinq groupes analytiques.

R. Fresenius et F. P. Treadwell ont démontré que la classification analytique des ions est liée à la position de chaque élément chimique dans le Système Périodique. La position de l'élément chimique, imposée par sa structure électronique, détermine ses propriétés ainsi que les caractéristiques des composés qu'il puisse former. Il existe une corrélation étroite entre les propriétés analytiques et donc la classification analytique des ions et leur structure électronique (Tableau 3).

Tableau 3 Les structures électroniques des cations et les groupes analytiques

Structure électronique	Cations	Groupes analytiques
Structure périphérique de $2 e^-$ ou $8 e^-$ complète	K^+ , Na^+ , Mg^{2+}	I
	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	II
	Al^{3+}	III
Structure périphérique de $18 e^-$ incomplète	Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}	III
	Cu^{2+}	IV
Structure périphérique de $18 e^-$ complète	Cu^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} , $Sn(IV)$, $Sb(V)$, $As(V)$	IV
	Ag^+	V
Structure périphérique de $(18 + 2) e^-$ complète	Sn^{2+} , Bi^{3+} , $Sb(III)$, $As(III)$	IV
	Pb^{2+}	V

La capacité de former des composés peu solubles (propriété qui est à la base de la classification analytique des ions) s'explique par la polarisation réciproque des ions, ce qui détermine une transformation de la liaison ionique dans une liaison covalente.

Pour comprendre ce fait, on discute seulement le cas de l'anion sulfure : S^{2-} . L'anion S^{2-} a une structure électronique qui lui permet d'être facilement déformé, suite à l'interaction avec des cations métalliques.

Les cations ayant dans leur structure électronique périphérique $18 e^-$ ou $(18 + 2) e^-$ ont des propriétés polarisantes fortes. Les sulfures formés par ces cations sont peu solubles dans l'eau et même dans des acides. Ce fait s'explique par la transformation de la liaison ionique dans une liaison ayant un caractère covalent accentué. Les cations possédant un tel

comportement font partie du IV^{ème} et du V^{ème} groupe analytique. Les sulfures formés par ces cations ont une solubilité différente, ce qui permet la séparation à l'intérieur de chaque groupe (plus le nombre d'électrons du cation est grand, plus la solubilité du sulfure formé diminue).

Les cations ayant une structure périphérique incomplète (jusqu'au 18 e⁻) occupent une position intermédiaire. Ils ont un pouvoir polarisant relativement fort et à leur tour peuvent se polariser fortement. Suite à l'interaction avec l'anion sulfure ils forment, généralement, des sulfures peu solubles seulement en milieu basique. Ces cations font partie du III^{ème} groupe analytique.

Les cations ayant 2 e⁻ ou 8 e⁻ dans leur structure périphérique ont des propriétés polarisantes faibles et à leur tour sont peu polarisés par l'anion sulfure. Ces cations ne forment pas avec l'anion S²⁻ des sulfures peu solubles. Ils font partie du I^{er} et du II^{ème} groupe analytique. On n'a pas pris en considération le comportement de chaque cation qui fait l'exception de la règle générale. Pour plus d'informations il est conseillé de consulter la bibliographie indiquée à la fin. Une classification selon les réactifs de groupe et les conditions réactionnelles est présentée dans le Tableau 4.

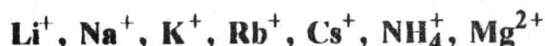
Tableau 4 Classification selon les réactifs de groupe et les conditions réactionnelles

Groupe analytique	Reactif de groupe	Conditions de précipitation	Les principaux cations qui font partie de groupe analytique
I	-	restent dans la solution après la séparation de tous les autres groupes	NH ₄ ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺
II	(NH ₄) ₂ CO ₃	solution tampon NH ₃ - NH ₄ Cl pH ~ 10, à l'ébullition	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺
III	(NH ₄) ₂ S	solution tampon NH ₃ - NH ₄ Cl pH ~ 8 - 9	Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺
IV	H ₂ S	HCl 1 M pH ~ 0,5, à l'ébullition	Hg ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Bi ³⁺ , Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺ , As ³⁺ , As(V), Sb ³⁺ , Sb(V)
V	HCl	au froid	Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Ag ⁺

REACTIONS ET ANALYSE DES CATIONS DU I^{er} GROUPE ANALYTIQUE

Caractéristiques générales

Le I^{er} groupe analytique est constitué par les cations:



Bien que ce groupe puisse paraître déroutant à première vue on va voir que cette classification est bien justifiée. Les propriétés qui sont à la base de cette classification peuvent-être résumés comme suit:

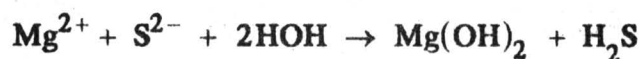
La solubilité : La majeure partie des sels des ces cations est soluble dans l'eau. Dans une analyse générale des cations appartenant aux groupes I-V, les cations du I^{er} groupe analytique restent dans la solution quand on sépare les autres sous forme de sels peu solubles.

Il n'y a pas un réactif commun de précipitation pour les cations du premier groupe analytique!

pour le Mg^{2+} il existe une série des composés simples, peu solubles (l'hydroxyde, le carbonate, le phosphate, le fluorure).

Les propriétés rédox : les cations du premier groupe peuvent exister dans un seul état d'oxydation (+1, respectivement +2 pour le magnésium); le potentiel standard est compris entre -2,7 et -3,0 V et leur réduction est possible seulement par électrolyse.

L'ion Mg^{2+} se distingue des autres cations du I^{er} groupe analytique et si on considère ses propriétés analytiques il faut le classier plutôt dans le III^{ème} ou dans le II^{ème} groupe analytique. Dans un milieu neutre ou alcalin il précipite sous l'action de l'ion S^{2-} , pareil que les ions Al^{3+} , Cr^{3+} , sous forme de hydroxyde peu soluble:



Pour la précipitation complète des cations du III^{ème} groupe il faut assurer un pH du milieu compris entre 8-9, réalisé au moyen d'une solution tampon $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$. A cette valeur du pH de la solution l'hydroxyde de magnésium ne précipite pas. Ultérieurement, la précipitation des cations du II^{ème} groupe analytique se réalise à l'aide de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Comme les cations du II^{ème} groupe, l'ion Mg^{2+} forme un carbonate basique peu soluble

dans l'eau. Il se dissout dans des sels d'ammonium et comme la précipitation des cations du II^{ème} groupe se fait en présence de $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$, il en résulte que l'ion Mg^{2+} ne se trouve pas dans le précipité de ce groupe, mais dans la solution avec les cations du I^{er} groupe. Généralement, le comportement de cet ion est différent du comportement des cations des métaux alcalins, mais pratiquement il est plus commode de l'étudier avec eux.

Puisque les énergies de première ionisation des métaux alcalins sont très basses il suffit d'apporter seulement une petite quantité d'énergie pour produire des cations à une seule charge. Par conséquent presque tous leurs composés sont essentiellement ioniques, les métaux alcalins sont présent sous la forme d'ion M^+ , tandis que le magnésium sous forme de Mg^{2+} .

L'ion NH_4^+ est un cation complexe ayant le potentiel d'ionisation et le volume ionique comparables aux métaux alcalins ce qui détermine un comportement semblable à ceux cations.

Tous les cations du I^{er} groupe sont incolores dans une solution aqueuse.

Réactions du cation Na^+

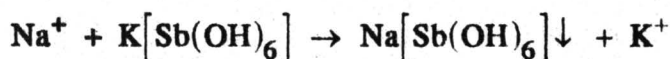
La majorité des sels de sodium se dissolvent bien dans l'eau. Aussi les réactions fondées sur la formation de précipités peu solubles sont rares.

↳ Coloration de la flamme

Les sels volatils de sodium colorent la flamme en jaune vif. Cette réaction est caractéristique du sodium. Expérimentalement on opère comme indiqué à la page. La réaction est très sensible et il ne faut pas oublier qu'il y a partout des dérivés du sodium; on les trouve dans la poussière, l'eau en extrait du verre des récipients etc. Ainsi on peut conclure à la présence de quantités mesurables de sodium dans la substance étudiée si la vive coloration jaune de la flamme persiste plusieurs secondes.

↳ Réactions par voie humide

1. Le hexahydroxoantimoniate de potassium $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ forme avec les solutions de sodium un précipité cristallisé, blanc d'hexahydroxoantimoniate de sodium:



Si le précipité ne se forme pas immédiatement (solution sursaturée), on frotte les parois du tube à essai avec une baguette en verre pour créer des centres de cristallisation.

Pour effectuer cette réaction il faut s'assurer que:

- la concentration du sodium doit être assez élevée; au contraire, le précipité se dépose qu'au bout d'un temps assez long;
- un milieu acide décompose le réactif avec la formation d'un précipité blanc amorphe d'acide méta antimonique HSbO_3 . Le milieu alcalin favorise la dissolution du précipité de $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.
- les ions du Mg^{2+} interfèrent; la réaction est concluante pour l'identification du Na^+ seulement en l'absence des ions Mg^{2+} .
- la réaction doit être effectuée à froid, car la solubilité de $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ croît fortement avec la température.

2. **L'acétate d'uranyle** $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ forme dans les solutions contenant l'ion de sodium dans un milieu acidifié au moyen de l'acide acétique, un précipité cristallisé, jaune, d'acétate d'uranyl et de sodium. L'équation de cette réaction est la suivante:



La sensibilité de la réaction peut être plus grande si on utilise soit l'acétate d'uranyl et de magnésium soit l'acétate d'uranyl et de zinc. Dans ces conditions on obtient un acétate triple d'uranyl, sodium et magnésium ou zinc, respectivement:



Pour réaliser cette réaction la solution doit être aussi proche que possible de la neutralité. Le précipité formé est soluble dans un milieu basique et se décompose dans un milieu acide.

↳ La réaction s'effectue *microcristalloscopique*. Une goutte de solution de sel de sodium est mise sur un porte-objet et évaporée à sec avec précaution. Le résidu est refroidi et traité par une goutte de solution de réactif. On observe au microscope au bout de quelques minutes les cristaux d'acétate triple d'uranyl, sodium et zinc ou magnésium qui sont des tétraèdres ou des octaèdres réguliers de couleur jaune. La sensibilité de la réaction est augmentée par l'addition de 1 - 2 gouttes de l'alcool éthylique.

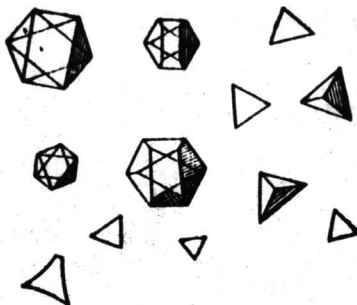


Figure 3 Cristaux de $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9$

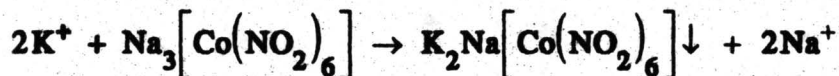
Réactions du cation K^+

↳ Coloration de la flamme

Les sels volatils de potassium colorent la flamme en violet. Expérimentalement on travaille comme il a été décrit à la page . On peut remplacer le sel solide par sa solution, mais dans ce cas la réaction réussit moins bien. S'il s'agit d'un mélange de sels de sodium et de potassium, la coloration violet caractéristique du potassium ne se voit pas. Pour la découvrir, on observe la flamme à travers un verre bleu (verre de cobalt) ou une solution d'indigo qu'on met dans un "prisme à indigo" ou dans un flacon : le verre bleu ou la solution d'indigo absorbent les radiations jaunes du sodium.

↳ Réactions par voie humide

1. *L'hexanitrocobaltiate de sodium* $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ forme avec les ions K^+ un précipité jaune : le hexanitrocobaltiate de sodium et potassium:



C'est la plus sensible réaction d'identification pour l'ion potassium.

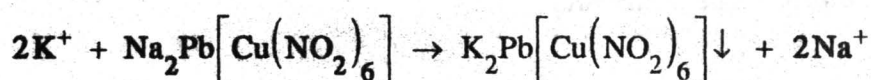
A quelques gouttes d'une solution de sel de potassium on ajoute un volume égal de réactif. Si le précipité ne se forme pas immédiatement, il est indiqué de laisser la solution se reposer. Il se dépose alors un précipité jaune vif facilement reconnaissable.

▪ La réaction est gênée par :



- la présence de bases qui décomposent le réactif avec la formation d'un précipité brun foncé de $\text{Co}(\text{OH})_3$;
- le pH trop acide du milieu : dans ces conditions $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ est décomposé avec la formation de $\text{H}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, instable;
- Les sels d'ammonium forment un composé semblable et empêchent la réaction d'identification du K^+ .
- Le réactif se décompose relativement vite au repos et sa couleur brune vire alors au rose (teinte de l'ion Co^{2+}). La solution devenue rose ne peut être utilisée pour la recherche de l'ion K^+ .

2. *L'hexanitrocupriate de sodium et plomb* $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ réagit avec les ions K^+ d'après la réaction dont l'équation est la suivante:



C'est une *réaction microcristalloscopique*. Une goutte de solution de sel de potassium est déposée sur un porte-objet et évaporée à sec. Après le refroidissement du résidu sec, on ajoute une - deux gouttes de réactif. Au bout d'une minute les cristaux formés sont examinés au microscope : ils ont une forme cubique caractéristique, de couleur noire ou marron dans une solution verte. La réaction est très sensible pour l'ion K^+ .

Les ions d'ammonium forment des cristaux semblables et gêne la réaction considérée.

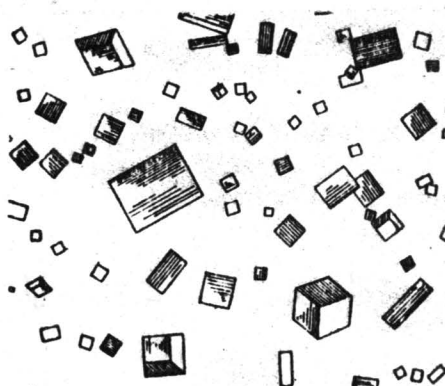


Figure 4 Cristaux de $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$

3. *L'acide hexachloroplatinique* $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ forme un précipité jaune cristallisé de chloroplatinate de potassium, pratiquement insoluble dans l'alcool éthylique :



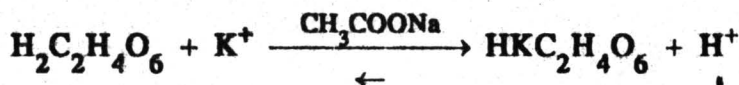
Au microscope, les cristaux du précipité sont octaédriques.

Les ions d'ammonium forment des précipités analogues. On fait la différence entre les deux précipités au moyen d'une réaction de calcination. Suite à la réaction de calcination du chloroplatinate d'ammonium il reste seulement le Pt. L'ammoniaque qui se dégage peut être mis en évidence comme décrit à la page 20.

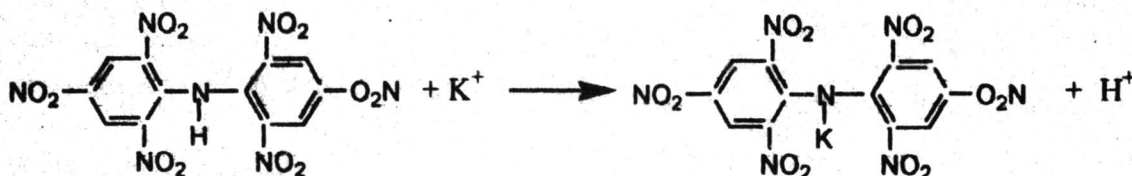
4. *L'acide tartrique* $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$ et le tartrate acide de sodium forment avec les solutions de sels de potassium un précipité blanc cristallisé d'hydrogéntartrate de potassium $\text{KHC}_2\text{H}_4\text{O}_6$.

L'acide tartrique est un diacide organique faible. Les tartrates de potassium et de sodium ainsi que l'hydrogéntartrate de sodium se dissolvent facilement dans l'eau. Par contre, l'hydrogéntartrate de potassium est relativement peu soluble.

Le précipité de $\text{KHC}_2\text{H}_4\text{O}_6$ est soluble dans les acides forts. On effectue la réaction avec l'acide tartrique, en présence de l'acétate de sodium pour déplacer l'équilibre vers la formation du précipité.



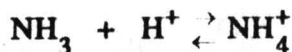
5. *La dipicrylamine* forme avec l'ion K^+ un précipité rouge-orangé.



Le plus commode est de réaliser cette réaction à la touche en déposant sur une bande de papier-filtre une goutte de solution neutre à étudier pour la recherche de l'ion K^+ et une goutte de réactif. On obtient alors sur le papier une tache rouge-orangé, qui ne change pas de couleurs si l'on fait réagir avec une - deux gouttes de solution de HCl 2N.

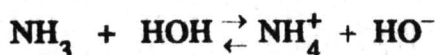
Réactions du cation NH_4^+

L'ion NH_4^+ est un cation complexe : l'atome d'azote d'une molécule d'ammoniaque lie par une coordination l'ion H^+ cédé par un acide.



L'ion NH_4^+ a une base conjuguée faible ce qui fait la différence entre lui et les autres cations monovalents du premier groupe analytique.

L'hydroxyde d'ammonium n'existe pas à l'état solide. Dans solution il existe l'équilibre :



Les sels d'ammonium ne donnent pas une couleur caractéristique à la flamme.

↳ Réactions par voie humide

1. On n'identifie pas directement l'ion ammonium en présence d'autres ions mais l'ammoniaque mise en liberté sous l'action des bases fortes sur des sels d'ammonium.

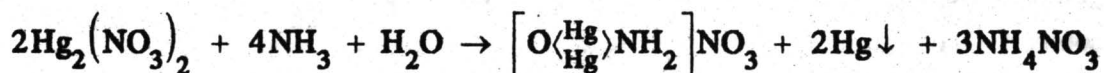
Les bases fortes telles que la soude ou la potasse, chauffées avec un sel d'ammonium (à l'état solide ou dans solution) libèrent l'ammoniaque:



Dans un tube à essai sur le sel d'ammonium on ajoute quelques gouttes d'une base forte et on chauffe.

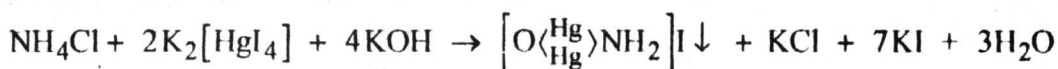
Le gaz qui se dégage peut être reconnu :

- par son odeur caractéristique;
- à l'aide d'un papier humecté par une solution d'un indicateur de pH, qui va prendre la couleur caractéristique pour le milieu basique;
- au moyen d'un papier-filtre imprégné d'une solution d'azotate de mercure (I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Il se forme alors une tache noire due au mercure métallique mis en liberté:



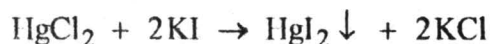
- par la formation d'une "fumée" blanche (le chlorure d'ammonium) si une baguette en verre humecté dans l'acide chlorhydrique concentré est approchée de l'ouverture du tube à essai.

2. *Le réactif de Nessler*, mélange du sel complexe $K_2[HgI_4]$ et d'une base forte (KOH ou NaOH), forme avec les solutions de sels d'ammonium un précipité rouge-brun caractéristique :



☞ Préparation du réactif de Nessler

Dans un tube à essai sur 0,5 - 1 mL de solution de $HgCl_2$ on ajoute goutte à goutte une solution de KI, sous agitation continue jusqu'au moment de la disparition du précipité rouge de HgI_2 . Il se forme alors une combinaison complexe de $K_2[HgI_4]$, soluble dans l'eau.



Une fois la combinaison complexe formée, on ajoute 2 - 3 goutte de solution de NaOH 2M. C'est donc le réactif de Nessler qu'on va utiliser par la suite.

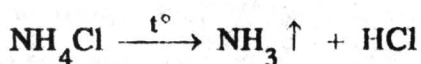
Réaction du réactif de Nessler avec l'ion NH_4^+ .

Dans un tube à essai on introduit 1 - 2 mL de solution d'un sel d'ammonium et quelques gouttes de solution de réactif de Nessler. Pour des très faibles quantités de sels d'ammonium, on obtient une coloration jaune à la place du précipité rouge-brun. La réaction est très sensible. On ajoute toujours un excès de réactif de Nessler par rapport à la quantité de sel d'ammonium présente, car le précipité est soluble dans un excès de ce sel.

Le réactif de Nessler contient une base; or les bases donnent avec la majorité des cations des précipités d'hydroxydes peu solubles dont plusieurs sont colorés. Ceux-ci peuvent gêner l'observation de la coloration du précipité qui se forme en présence de l'ion ammonium.

L'ion NH_4^+ donne les mêmes réactions que l'ion K^+ . Par contre, l'ion K^+ ne réagit pas avec le réactif de Nessler et il est donc possible d'identifier l'ion ammonium en présence de l'ion K^+ .

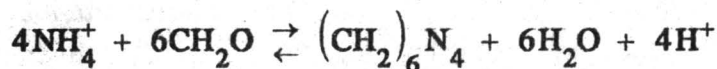
▪ la solution qui contient l'ion d'ammonium qu'on veut éliminer est évaporée à sec dans une capsule de porcelaine:



Il est conseillé de vérifier de temps en temps dans le résidu obtenu la présence de l'ion d'ammonium.

Le résidu sec obtenu après calcination, qui contient les autres constituants est dissout dans une petite quantité d'eau (faiblement acidulée); dans cette solution on vérifie la présence des ions K^+ et Na^+ .

▪ on peut masquer l'ion d'ammonium en le recombinaut dans des molécules non dissociées d'un composé organique : *hexaméthylènetétramine* ou *urotropine*, par l'action d'une solution de formaldéhyde (formol) :



Cette réaction est complète seulement si les ions d'hydrogène formés sont éliminés du système. Dans ce but on utilise une solution de carbonate de sodium.

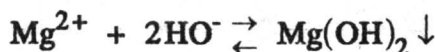
Réactions du cation Mg^{2+}

↳ *Coloration de la flamme*

Les sels volatiles de Mg^{2+} ne donnent pas une coloration spécifique à la flamme. Par contre, si dans la flamme d'un bec Bunsen on "jette" quelques cristaux fins de sel de magnésium à l'état solide, on observe des particules qui brûlent comme des étincelles.

↳ *Réactions par voie humide*

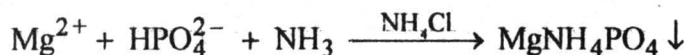
1. **Les bases fortes** forment avec l'ion Mg^{2+} un précipité blanc, amorphe de $Mg(OH)_2$:



Les hydroxydes des autres cations du premier groupe étant très solubles dans l'eau, cette réaction peut-être utilisée pour séparer l'ion Mg^{2+} .

L'hydroxyde de magnésium est soluble dans les acides et dans les solutions de sels d'ammonium (! en présence d'ions d'ammonium, la séparation de l'ion Mg^{2+} n'est pas complète). Il se forme en milieu basique ($pH > 10,9$). Dans une solution tampon, dont le pH est maintenu au-dessous de 10, l'hydroxyde de magnésium ne précipite pas.

2. *Le phosphate disodique* forme avec les sels de magnésium, en présence de NH_4OH et de NH_4Cl un précipité blanc cristallisé de phosphate d'ammonium et de magnésium:



Le sel d'ammonium est ajouté pur qu'il ne se forme pas de précipité d'hydroxyde de magnésium par l'action de l'ammoniaque.

Cette réaction est quantitative et peut-être utilisée pour la détermination gravimétrique de l'ion Mg^{2+} .

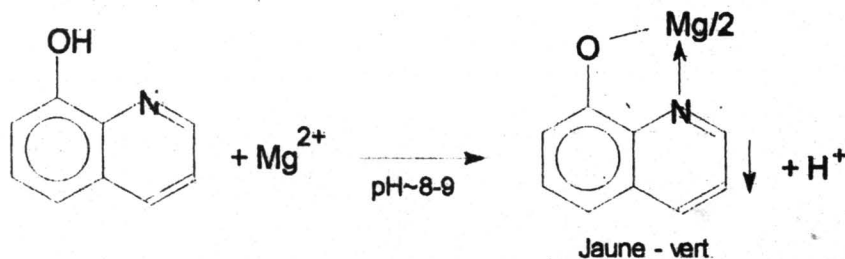
Dans un tube à essai qui contient un sel de magnésium on met autant de solution de chlorure d'ammonium qu'il en faut pour que l'addition ultérieure de l'ammoniaque n'entraîne pas la précipitation de l'hydroxyde de magnésium. On ajoute alors goutte à goutte une solution de Na_2HPO_4 en agitant chaque fois le contenu du tube. Il se forme alors un précipité cristallisé blanc.

Si la précipitation est faite à partir des solutions diluées on peut observer au microscope les cristaux formés qui ont une forme caractéristique.

3. *Le carbonate d'ammonium* $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ conduit à des solutions aqueuses qui réagissent avec l'ion Mg^{2+} pour former des carbonates basiques de magnésium $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ (précipité blanc).

Le $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ est le réactif de groupe pour les cations du deuxième groupe analytique, qui sont précipités sous forme de carbonates insolubles. Pour empêcher la précipitation de l'ion Mg^{2+} avec ceux du deuxième groupe, on travaille en présence de NH_4Cl .

4. *L'o-hydroxyquinoléine* ou *l'oxine* $\text{HC}_9\text{H}_6\text{NO}$ forme avec les solutions ammoniacales de sels de magnésium un précipité cristallisé jaune-vert d'oxinate de magnésium $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$.

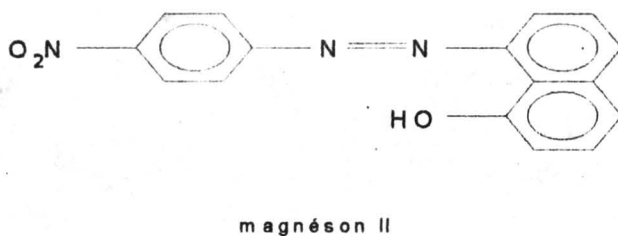


↳ Pour effectuer cette réaction, il faut ajouter dans un tube à essai : 1 - 2 mL de solution de sel de magnésium, 1 - 2 mL de solution tampon $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+\text{Cl}$ et faire agir une solution alcoolique à 5% de réactif. Il se forme un précipité cristallisé jaune - vert. Les ions Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} ne gênent pas la réaction.

5. L'hydroxyde de magnésium est susceptible d'adsorber certains colorants organiques, dont la coloration à l'état adsorbé diffère de celle qu'ils ont en solution. Ce fait peut-être avantageusement employé pour la recherche de l'ion Mg^{2+} . On peut utiliser comme réactif le *p*-nitrobenzèneazorésorcinol (le **Magnésion I**) et le *p*-nitrobenzèneazo- α -naftol (le **Magnésion II**).

Ces colorants (Figure) ont en milieu basique une coloration rouge ou rouge violacé. Adsorbés par l'hydroxyde de magnésium, ils colorent ce dernier en bleu foncé.

↳ Il est commode d'effectuer cette réaction sur une plaque à godets. On met dans un des godets une goutte de solution de sel de magnésium et on fait agir sur elle un ou deux gouttes d'une solution de NaOH ou de KOH. Selon la quantité d'ions de Mg^{2+} il se forme un précipité blanc d'hydroxyde de magnésium sur lequel on ajoute quelques gouttes de solution de réactif. Le précipité devient bleu. L'apparition d'une coloration jaune indique que la solution étudiée est un peu trop acide. Les ions Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} ne gênent pas la réaction. Les ions Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} interfèrent.



Après l'étude des réactions d'identification pour chaque cation du premier groupe (voir aussi le tableau) on peut conclure que :

- l'ion NH_4^+ gêne la recherche de l'ion K^+ ;
- l'identification des ions NH_4^+ et Mg^{2+} n'est pas gênée par les autres cations de leur groupe;
- l'ion K^+ peut-être identifier en présence des ions Na^+ et Mg^{2+}

Analyse d'un mélange de cations du 1^{er} groupe

Il faut commencer l'analyse par la recherche de l'ion ammonium, dont la présence empêche la découverte de l'ion K^+ . Pour la recherche de l'ion d'ammonium on utilise les réactions présentées (voir page).

Dans le cas où l'ion d'ammonium est présent il est nécessaire de l'éliminer (comme décrit à la page) avant la recherche de l'ion K^+ .

La recherche de l'ion de magnésium peut être effectuée par la méthode fractionnée (dans un petit volume de solution à analyser) , puisque les autres cations du premier groupe n'interfèrent pas.

Pour une analyse systématique d'un mélange des cations il est conseillé de dissoudre seulement une 1/3 de la quantité initiale d'échantillon dans ~10 mL d'eau distillée (on travail dans des bechers).

Pour qu'on puisse affirmer qu'un ion recherché est présent ou absent dans l'échantillon à analyser il faudrait réaliser au moins deux réactions d'identifications.

Le schéma de séparation pour un mélange de cations du premier groupe en présence de l'ion d'ammonium est présenté dans la Fig. 5.

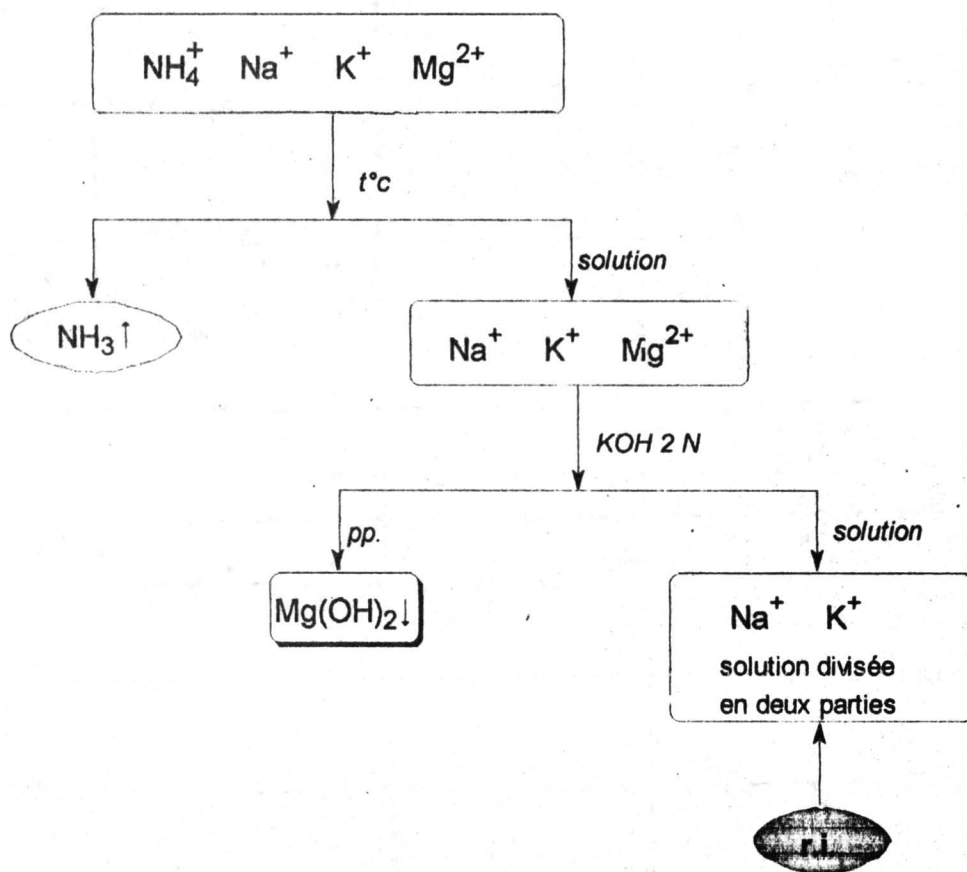


Fig. 5 Schéma de séparation d'un mélange des cations du 1^{er} groupe

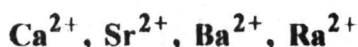
Tableau 5 Réactifs utilisés pour identifier les cations du 1^{er} groupe analytique

Réactif conditions de réactions	C A T I O N			
	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺
Na ₃ [Co(NO ₂) ₆] (solution neutre ou acidulée avec acid acétique)	(NH ₄) ₂ Na[Co(NO ₂) ₆] pp. jaune cristallisé	K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆] pp jaune cristallisé	---	---
Na ₃ [Bi(S ₂ O ₃) ₃] + éthanol	(NH ₄) ₃ [Bi(S ₂ O ₃) ₃] pp. jaune cristallisé	K ₃ [Bi(S ₂ O ₃) ₃] ↓ Jaune cristallisé	---	---
H ₂ [PtCl ₆] + HCl (solution neutre)	(NH ₄) ₂ [PtCl ₆] ↓ Jaune cristallisé	K ₂ [PtCl ₆] ↓ Jaune cristallisé	---	---
H ₂ [SiF ₆] (solution neutre)	---	K ₂ [SiF ₆] ↓ (---	---
HClO ₄	---	KClO ₄ ↓ blanc cristallisé	---	---
Acide tartrique (solution tampon pH~4,7)	NH ₄ HC ₄ H ₄ O ₆ ↓ blanc cristallisé	KHC ₄ H ₄ O ₆ ↓ blanc cristallisé	---	---
Dipicrilamine	pp. rouge-orange, cristallisé	pp. rouge-orange, cristallisé	---	---
Zn(UO ₂) ₃ (CH ₃ COO) ₈ + acide acétique	---	---	NaZn(UO ₂) ₃ (CH ₃ COO) ₉ pp jaune cristallisé	---
K[Sb(OH) ₆]	---	---	Na[Sb(OH) ₆] ↓ blanc cristallisé	Mg[Sb(OH) ₆] ↓ blanc cristallisé
NaOH, KOH	NH ₃ ↑	---	---	Mg(OH) ₂ ↓
K ₂ [HgI ₄] + KOH	[O _{Hg} (NH ₂)I] ↓ rouge-brun	---	---	Mg(OH) ₂ ↓
K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃	NH ₃ ↑	---	---	MgCO ₃ . Mg(OH) ₂
Na ₂ HPO ₄ + NH ₃ + NH ₄ Cl	---	---	---	MgNH ₄ PO ₄ ↓ blanc cristallisé
K ₄ [Fe(CN) ₆] (dans le temps)	---	---	---	K ₂ Mg[Fe(CN) ₆] ↓ blanc cristallisé
oxine (pH~9,5-12,5)	---	---	---	complexe interne; jaune -vert
Magnésion I ou II +NaOH	---	---	---	adsorption sur Mg(OH) ₂ ↓ bleu

REACTIONS ET ANALYSE DES CATIONS DU II^{ème} GROUPE ANALYTIQUE

Caractéristiques générales

Le II^{ème} groupe analytique comprend les cations :



Les propriétés rédox : les cations du II^{ème} groupe analytique peuvent exister dans un seul état d'oxydation : +2 ; le potentiel standard est compris entre 2,7 et 3,0 V et leur réduction est possible seulement par électrolyse.

D'après leurs structures électroniques ces cations se ressemblent aux cations du premier groupe analytique, ayant une structure électronique périphérique complète de 8 e⁻.

Combinaisons complexes : les cations du II^{ème} groupe analytique ayant une configuration complète de 8 e⁻ ont une tendance réduite à former de complexes.

La solubilité Les sels formés par les métaux du II^{ème} groupe n'hydrolysent pas et ont, dans une solution aqueuse, une réaction presque neutre.

Dans une solution aqueuse ces ions sont incolores.

Contrairement à la majorité des cations du I^{er} groupe analytique, ces ions forment un grand nombre de sels insolubles avec différents anions. Ainsi, les sulfates, les phosphates, les oxalates et les carbonates des métaux du II^{ème} groupe ne sont pas solubles.

Il fallait donc choisir la meilleure procédure de séparer les cations de ce groupe des autres cations existants dans un mélange.

Des problèmes existaient, d'autant plus que la séparation du II^{ème} groupe sous forme de phosphates ou d'oxalates présent des difficultés, car les ions PO_4^{3-} et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ introduits dans la solution compliquent l'analyse et que le produit de solubilité de CaSO_4 est assez élevé (il faut que les sels soient insolubles, c'est-à-dire qu'ils aient le produit de solubilité le plus petit possible).

Regardant les produits de solubilité des CaCO_3 , BaCO_3 , SrCO_3 , (de l'ordre de $\sim 10^{-9}$) et tenant compte qu'il s'agit des sels d'un acide faible et donc ils se dissolvent bien dans les acides étant plus forts que l'acide carbonique il convient de séparer les cations du II^{ème} groupe de ceux du I^{er} groupe est de les isoler sous forme des carbonates (insolubles aussi dans l'eau).

Au contraire, les sulfures des cations du II^{ème} groupe analytique, comme ceux du I^{er} groupe, sont solubles dans l'eau, ce qui distingue le II^{ème} groupe des III^{ème}, IV^{ème} et V^{ème} groupes.

La meilleure façon de séparer les cations du II^{ème} groupe analytique d'un mélange complexe de cations est leur précipitation sous forme de carbonates, précipités blancs.

Le réactif pour le II^{ème} groupe analytique est le carbonate d'ammonium

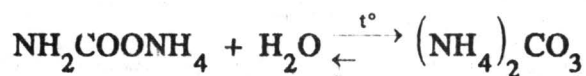
Il n'est pas conseillé de travailler avec Na₂CO₃ ou K₂CO₃ car on introduit dans la solution les ions Na⁺ ou K⁺ qui seront retrouvés dans le filtrat, après la séparation du précipité. Cette situation pourrait conduire aux erreurs dans l'analyse.

De plus, avant de commencer une analyse de cations on identifie d'abord l'ion ammonium, directement dans la solution initiale; il peut-être éliminé facilement par calcination et donc il ne va pas gêner l'identification des cations du premier groupe analytique.

La séparation des cations du II^{ème} groupe analytique peut être réalisée, quantitative avec le carbonate d'ammonium, si on travaille dans des conditions bien précise de température et de pH.

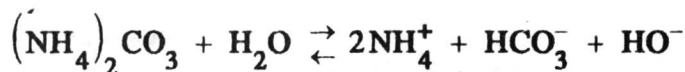
Remarques sous l'action du réactif de groupe

Conservé à l'état solide, le carbonate d'ammonium se décompose partiellement avec l'élimination d'eau et la formation de carbamate d'ammonium (sel d'acide carbamique - *l'acide carbamique est la monoamide d'acide carbonique; il est instable, mais ses sels, les carbamates, sont stables*). Il en résulte donc qu'une solution de carbonate d'ammonium va contenir aussi des ions carbamat ($O = C < \overset{NH_2}{O}^{-2}$). Les carbamates des cations du II^{ème} groupe analytique sont solubles dans l'eau. **Pour transformer le carbamate en carbonate neutre, la solution doit être portée à l'ébullition.** C'est la température qui fait que l'équilibre, dont l'équation de la réaction est la suivante



est déplacé vers la formation des produits.

Dans une solution aqueuse, le carbonate d'ammonium hydrolyse selon l'équilibre :



Une solution aqueuse de carbonate d'ammonium contient aussi de l'*hydrogencarbonate d'ammonium* et les cations du deuxième groupe analytique ne précipitent pas avec cette espèce chimique, car les sels correspondants sont facilement solubles dans l'eau.

On peut agir d'une façon à transformer le carbonate acide en carbonate neutre si on ajoute dans le milieu une solution d'ammoniaque, qui fait que l'équilibre soit déplacé vers la formation du carbonate d'ammonium.

En présence d'ammoniaque le pH du milieu est si fortement basique que l'ion magnésium peut précipiter alors, sous forme de l'hydroxyde de magnésium (sa précipitation commence à un pH > 10,6). Pour maintenir le pH de la solution dans les limites entre lesquelles l'équilibre (1) est déplacé vers la formation des produits de réactions et la précipitation de l'hydroxyde de magnésium est empêchée on travaille en présence d'une solution tampon $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ (pH ~ 8 - 9).

Il résulte que la précipitation des cations du II^{ème} groupe par leur réactif général doit s'effectuer en présence d'une solution tampon $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ (pH ~ 8 - 9) et à une température ~ 80°C. Les cations du II^{ème} groupe précipitent et ceux du premier groupe analytique restent dans la solution avec l'ion NH_4^+ qu'on y a introduit.

Réactions d'identification

Il a été déjà remarqué que les cations du II^{ème} groupe analytique forment des sels insolubles avec différents anions.

On présente dans le Tableau 6 les produits formés par ces cations en présence de leurs principaux réactifs. On y ajoute une information sur la solubilité de sels obtenus, qui fait souvent la différence, car ils sont presque tous des précipités blancs.

Tableau 6 Réactifs utilisés pour identifier les cations du II^{ème} groupe analytique

Reactif	C A T I O N		
	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
(NH ₄) ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃ Na ₂ CO ₃	CaCO ₃ ↓	SrCO ₃ ↓	BaCO ₃ ↓
	soluble dans une solution de CH ₃ COOH 2N au chaud		
H ₂ SO ₄	CaSO ₄ ↓	SrSO ₄ ↓	BaSO ₄ ↓;
	insoluble dans des acides mine raux dilués		
(NH ₄) ₂ SO ₄	Ca ²⁺ + (NH ₄) ₂ SO ₄ → CaSO ₄ ↓ + 2NH ₄ ⁺ CaSO ₄ + (NH ₄) ₂ SO ₄ → (NH ₄) ₂ [Ca(SO ₄) ₂] soluble	SrSO ₄ ↓	BaSO ₄ ↓
		insoluble dans un excès de réactif	
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	CaC ₂ O ₄ ↓	SrC ₂ O ₄ ↓	BaC ₂ O ₄ ↓
	augmente la solubilité dans CH ₃ COOH →		
K ₂ Cr ₂ O ₇ + CH ₃ COONa	-	-	BaCrO ₄ ↓ pp. jaune
K ₂ CrO ₄	-	SrCrO ₄ ↓ pp. jaune soluble dans l'acide acétique	BaCrO ₄ ↓ pp. jaune insoluble dans l'acide acétique
K ₄ [Fe(CN) ₆] + NH ₄ Cl	Ca(NH ₄) ₂ [Fe(CN) ₆] ↓ la réaction est gênée par l'ion Mg ²⁺ qui forme un précipité analogue	Sr(NH ₄) ₂ [Fe(CN) ₆] ↓ précipite à partir des solutions très concentrées	Ba(NH ₄) ₂ [Fe(CN) ₆] ↓ précipite à partir des solutions très concentrées

Réactions du cation Ca²⁺

↳ Coloration de la flamme

Les sels volatils de calcium colorent la flamme d'un bec Bunsen en rouge brique. La réaction s'effectue comme décrit à la page 8.

↳ Réactions par voie humide

1. L'hydrogénophosphate de sodium Na₂HPO₄·12H₂O forme avec les ions de

Ca^{2+} un précipité blanc de CaHPO_4 . Le précipité est soluble dans les acides, y compris dans l'acide acétique.

2. *L'acide picrolonique* $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_4$ forme avec les ions de Ca^{2+} un précipité rouge cristallisé.

3. *Réaction microcristalloscopique*. Sur un porte-objet on fait agir sur une goutte de solution de sel de calcium une goutte de solution diluée d'acide sulfurique et on évapore légèrement jusqu'à l'apparition d'un liséré sur le pourtour de la goutte. On examine au microscope les cristaux de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formés. Selon la concentration de l'ion de Ca^{2+} dans la solution ils peuvent avoir la forme représentée dans la Fig. 6.

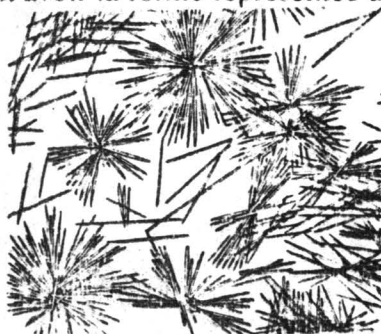


Figure 6 Cristaux de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Réactions du cation Sr^{2+}

↳ Coloration de la flamme

Les sels volatils de calcium colorent la flamme d'un bec Bunsen en rouge carmin. La réaction s'effectue comme décrit à la page 8.

↳ Réactions dans solution

1. *La solution aqueuse saturée de gypse* $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ forme avec l'ion Sr^{2+} un trouble de SrSO_4 , qui n'apparaît pas immédiatement. Si on chauffe la solution le trouble apparaît plus vite.

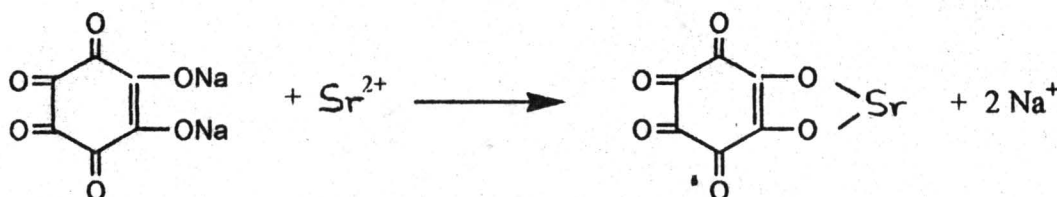
L'explication est que la concentration des ions sulfate dans une solution saturée de gypse est suffisante pour que le produit de solubilité de sulfate de strontium soit dépassé, mais elle reste comme même assez faible pour qu'il y ait un précipité volumineux.

2. Réaction à la touche avec le rhodizonate de sodium (sel disodique de la dihydroxy-1-2-tétraquinone)

Ce réactif est peu stable quand il est dissous et exposé à la lumière; il sera renouvelé chaque jour!

Le rhodizonate de sodium donne avec les sels de strontium une coloration ou un précipité rouge - brun.

Pour réaliser cet expérience on travaille sur un papier - filtre où on dépose à quelques millimètres l'une de l'autre une goutte de solution neutre de sel de strontium et une goutte de réactif. Par diffusion, les solutions se rejoignent et une coloration rouge apparaît. Si on mouille tache rouge formée avec une goutte de HCl dilué, le précipité est dissous et la tache disparaît.



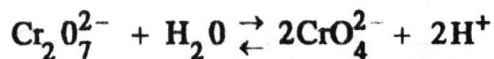
3. **Réaction microcristalloscopique.** On évapore à sec une goutte de solution de sel de strontium sur un porte - objet. On dissout le résidu sec dans une goutte de solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 2% et on évapore à sec une seconde fois. Après refroidissement, on ajoute deux gouttes de solution de CH_3COOH 0,05 mole.L⁻¹ et on met quelques petits cristaux de KNO_2 dans la solution limpide obtenue. Si on chauffe légèrement il se forme assez vite, sur les bords, de petits cubes bleu - vert du nitrite triple $\text{K}_2\text{Sr}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$. Les ions Ba^{2+} et Ca^{2+} donnent des cristaux de couleur verte et d'autre forme.

Réactions du cation Ba^{2+}

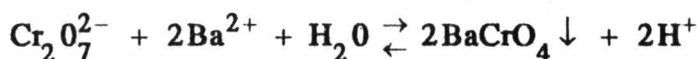
↳ Coloration de la flamme

Les sels volatils de baryum colorent la flamme d'un bec Bunsen en jaune - vert. La réaction s'effectue comme décrit à la page 8.

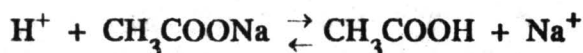
1. **Réaction avec le bichromate de potassium** $K_2Cr_2O_7$. Le $K_2Cr_2O_7$ forme avec l'ion Ba^{2+} un précipité jaune de $BaCrO_4$ et non de $BaCr_2O_7$, comme on aurait pu s'y attendre. La cause en est que la solution de $K_2Cr_2O_7$ contient, outre les ions $Cr_2O_7^{2-}$, une faible concentration d'ions CrO_4^{2-} , formés par la réaction de l'ion bichromate avec l'eau :



La concentration des ions chromate est cependant suffisante pour que le produit de solubilité de chromate de baryum soit dépassé et ceci avant que le produit de solubilité de bichromate de potassium soit atteint. C'est ainsi que le chromate de baryum précipite :



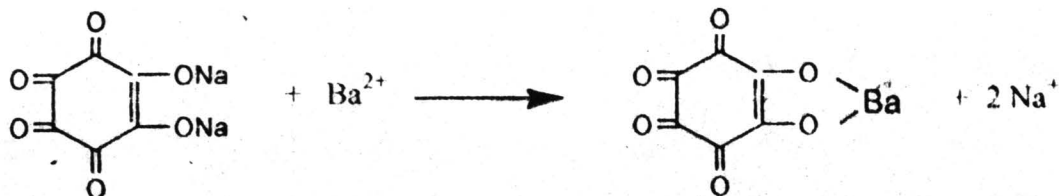
Le précipité de $BaCrO_4$ est soluble dans les acides forts, mais insoluble dans l'acide acétique. Comme à la suite de la réaction () se forme un acide fort (HCl si on part d'une solution de $BaCl_2$) il faut prendre des précautions pour que l'équilibre () soit totalement déplacé vers la formation du précipité de chromate de baryum. On peut donc obtenir une précipitation quantitative de baryum sous forme de $BaCrO_4$ si outre le bichromate de potassium on ajoute de l'acétate de sodium.



L'acide fort est ainsi remplacé par l'acide faible (CH_3COOH), dans lequel le $BaCrO_4$ est insoluble. De plus un excès d'acétate de sodium aide à la formation dans le milieu réactionnel d'une solution tampon qui maintienne pratiquement constant le pH (~ 5) autour de la valeur optima pour la précipitation quantitative du chromate de baryum, malgré la formation d'ions H^+ .

Les ions Ca^{2+} et Sr^{2+} ne forment pas de précipité avec le bichromate de potassium. Cette réaction sert non seulement à l'identification de baryum, mais encore à la séparation de celui - ci des ions calcium et strontium.

2. **Le rhodizonate de sodium.** L'ion de Ba^{2+} donne avec le rhodizonate de sodium le précipité rouge - brun de rhodizonate de baryum, qui se distingue facilement du rhodizonate de strontium : sous l'action de HCl il devient rouge rosé par suite de sa transformation en rhodizonate acide de baryum.



La réaction se fait comme il a été décrit pour le strontium.

Analyse d'un mélange de cations des I^{er} et II^{ème} groupe

Les essais préliminaires sont effectués sur des portions séparées de la solution étudiée, obtenue par dissolution d'une petite quantité d'échantillon à analyser.

On commence l'analyse par la recherche de l'ion ammonium par action d'une base ou du réactif de Nessler. Si la solution contient l'ion magnésium, celui va précipiter sous forme d'hydroxyde de magnésium, précipité blanc. En outre, lors de la recherche de l'ion ammonium par les deux réactions mentionnées, il peut se former aussi des précipités blancs (carbonates ou hydroxydes), qui ne gênent pas l'identification de NH₄⁺.

Avant de passer à l'analyse systématique de l'échantillon, il faut savoir s'il contient des cations du II^{ème} groupe analytique. Pour cela on dissout dans un tube à essai une petite quantité d'échantillon à analyser dans 1 - 2 mL d'eau distillée. A la solution ainsi obtenue on ajoute ~ 2 mL de solution tampon NH₃ - NH₄Cl, dont le pH a été contrôlé (~ 8 - 9) (Cette solution on la prépare dans un autre tube à essai où on mélange des volumes égaux d'une solution respectivement d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium. Le pH est vérifié au moyen d'une baguette en verre, propre et sèche, qui sera introduite d'abord dans la solution tampon et ensuite touchée à un petit morceau de papier de pH, situé sur un papier filtre!) On fait après agir une solution de carbonate d'ammonium et on chauffe. La formation d'un précipité blanc indique la présence de cations du II^{ème} groupe analytique.

Pour réaliser l'analyse complète d'un mélange de cations appartenant au I^{er} et au II^{ème} groupe analytique, on utilise seulement ~ 3/4 d'échantillon à analyser à l'état solide. On met cette prise d'essai dans un becher et on ajoute de l'eau distillée afin d'obtenir une solution pas trop concentrée (dans un becher de 100 mL on met ~ 30 mL d'eau). Ensuite on réalise les conditions pour la précipitation complète des cations du II^{ème} groupe analytique : on prépare la solution tampon, dont le pH ~ 8 - 9 (vérification avec du papier de pH) et on l'ajoute dans le

becher - on contrôle encore une fois le pH du milieu réactionnel pour s'assurer qu'il est bien ~8 - 9-. C'est à ce moment qu'on ajoute le carbonate d'ammonium et on chauffe la solution presque à l'ébullition (~70 - 80°C) quelques minutes à la suite desquelles on voit le précipité qui commence à se déposer. Pour s'assurer que la précipitation a été complète, on laisse la solution se reposer tant que le précipité se dépose et on vérifie dans un petit volume, au moyen du carbonate d'ammonium si la réaction a été quantitative (il n'y a pas de précipité ou de trouble qui apparaît). Dans le cas contraire il faut ajouter encore du réactif de groupe et recommencer.

Une fois la précipitation totale obtenue, on continue à chauffer légèrement la liqueur contenant le précipité jusqu'à ce que le précipité amorphe devienne un précipité cristallisé. On filtre : dans un Erlenmeyer très propre on cueille le filtrat (qui contient les cations du I^{er} groupe analytique) et dans l'entonnoir, sur le papier filtre restent les cations du II^{ème} groupe analytique sous forme des carbonates. Le précipité est lavé d'abord à la solution du réactif de groupe et puis à l'eau distillée chaude.

Analyse du précipité

Après lavage on dissout le précipité dans un petit volume de CH_3COOH 1 M, chaud et le filtrat ainsi obtenu est pris dans un becher propre. A la solution qui contient les cations Ca^{2+} , Ba^{2+} et Sr^{2+} on ajoute une solution d'acétate de sodium et on porte tout à l'ébullition. On additionne après une solution de bichromate de potassium, chaude, goutte à goutte, jusqu'à la précipitation complète de BaCrO_4 . On laisse la solution se reposer et on la filtre. Le filtrat obtenu doit avoir une coloration orange (due à la présence d'ions bichromate) et il contient aussi les cations Ca^{2+} et Sr^{2+} qui seront de nouveau précipités avec du carbonate d'ammonium.

Les carbonates de calcium et de strontium seront lavés à l'eau distillée chaude et traités ensuite avec de l'acide acétique. Dans la solution obtenue on précipite le sulfate de strontium, avec le sulfate d'ammonium, à l'ébullition. Après l'opération de filtration on identifie le strontium dans le précipité et le calcium dans le filtrat.

Le schéma de la marche de l'analyse d'un mélange des cations du I^{er} et au II^{ème} groupe analytique est présente sur la Fig. 7.

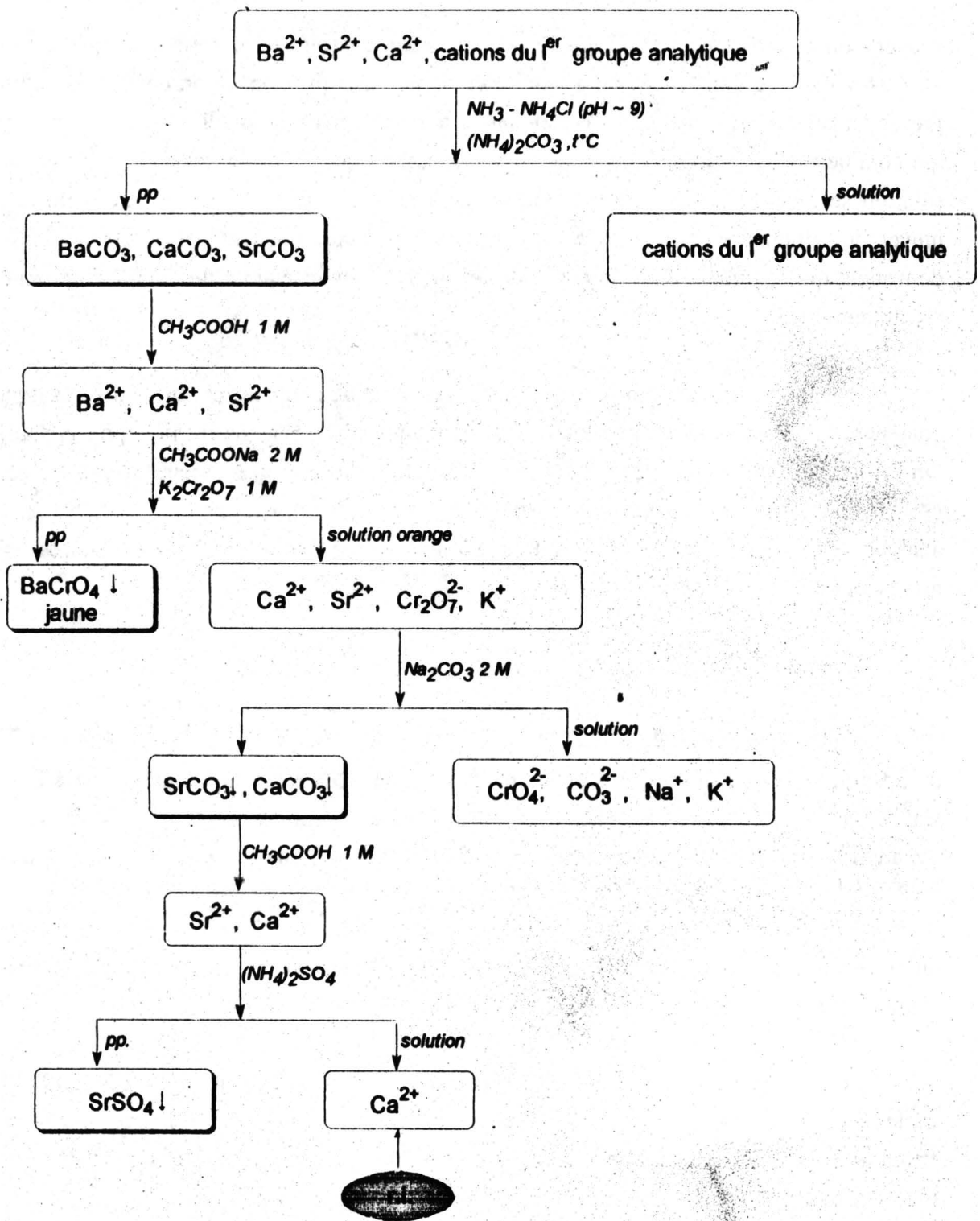
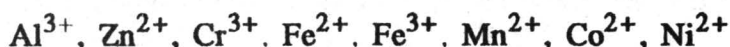


Fig. 7 Schéma de l'analyse d'un mélange des cations du I^{er} et au II^{ème} groupe analytique

REACTIONS ET ANALYSE DES CATIONS DU III^{ème} GROUPE ANALYTIQUE

Caractéristiques générales

Le III^{ème} groupe analytique comprend plusieurs cations, parmi lesquels le plus fréquent rencontrés sont les suivants :



Les propriétés rédox : Les cations du III^{ème} groupe analytique proviennent des éléments qui font partie des groupes très différents du système périodique. Ils n'ont pas une structure électronique périphérique unitaire; on distingue : 8 e⁻ pour l'aluminium, de 8 e⁻ à 18 e⁻ pour le chrome, manganèse, fer, cobalt et nickel et de 18 e⁻ pour le zinc.

Seuls les éléments zinc et aluminium ont une valence constante et forment respectivement les cations Zn^{2+} et Al^{3+} . Les autres éléments ont tous plusieurs degrés d'oxydation.

La valence variable détermine des nombreuses réactions d'identification pour les cations de ce groupe.

L'hydrolyse de sels : Les sels des cations de ce groupe sont plus ou moins hydrolysés.

Pour empêcher la réaction d'hydrolyse pouvant conduire à la formation de précipités de sels basiques ou d'hydroxydes lors de la conservation des solutions, on leur ajoute, selon la quantité de sel, un volume bien précise d'un acide. Le choix d'acide à ajouter dépend de la nature d'anion du sel à dissoudre.

Les complexes : Les cations de ce groupe ont des configurations dans lesquelles, à l'état fondamental, conformément au principe d'édification, les orbitales *d* sont occupées. La principale caractéristique de cations du III^{ème} groupe analytique est leur aptitude à former de nombreux complexes.

A l'exception du cation Mn^{2+} , qui forme les combinaisons complexes les moins stables, tous les autres génèrent des complexes stables avec des ligands inorganiques, tels que : NH_3 , SCN^- , CN^- , F^- .

D'une très grande importance pour l'analyse chimique c'est relevé la capacité de ces cations de former des complexes avec des réactifs organiques. Les complexes servent d'un part à l'identification des cations (cas des complexes colorés) et d'autre part pour masquer la présence des certains cations (cas des complexes incolores).

La solubilité des sulfures : Ces cations se distinguent de ceux du I^{er} et du II^{ème} groupe analytique en ce que leurs sulfures sont pratiquement insolubles dans l'eau, mais se dissolvent dans des acides dilués. Par suite de leur solubilité dans des acides, les sulfures des cations du III^{ème} groupe analytique ne peuvent précipiter par l'action du sulfure d'hydrogène dans solution acide. Dans une solution neutre, H₂S ou bien ne précipite pas les sulfures des cations de ce groupe analytique, ou bien les précipite incomplet (cas du zinc).

Cela s'explique par le fait que H₂S en tant qu'acide faible forme si peu d'ions S²⁻ dans la solution que le produit de solubilité de la plus grande partie des sulfures de cations du III^{ème} groupe analytique n'est pas atteint. Par contre, quand on substitue à H₂S un de ses sels solubles dans l'eau, qui dissocient très fortement, on obtient la précipitation complète des cations.

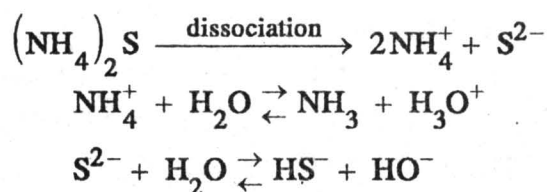
Aussi effectue-t-on la séparation des cations du III^{ème} groupe analytique par l'action du sulfure d'ammonium (NH₄)₂S.

Le réactif pour le III^{ème} groupe analytique est le sulfure d'ammonium

La séparation quantitative des cations du III^{ème} groupe analytique peut être réalisée, avec le sulfure d'ammonium, si on travaille dans des conditions bien précises de température et de pH.

Remarques sous l'action du réactif de groupe

Le sulfure d'ammonium est un sel qui provient d'un acide faible et d'une base faible. Il va hydrolyser selon le schéma :



Il résulte donc, par suite de la réaction d'hydrolyse, non seulement les ions S²⁻, mais aussi HS⁻, HO⁻, H₃O⁺, dont les concentrations dans une solution de (NH₄)₂S 0,1 mole.L⁻¹ sont présentées dans le Tableau 7.

Tableau 7 Les concentrations de S²⁻, HS⁻, HO⁻, H₃O⁺ dans une solution de (NH₄)₂S 0,1 mole.L⁻¹

L'ion	S ²⁻	HS ⁻	HO ⁻	H ₃ O ⁺
La concentration (ion-g.L ⁻¹)	2.10 ⁻⁷	9,9.10 ⁻²	2.10 ⁻⁵	5.10 ⁻¹⁰

Les cations du III^{ème} groupe analytique peuvent précipiter soit sous forme de sulfure soit sous forme d'hydroxydes, selon la valeur du produit de solubilité de chaque composé.

Les sulfures acides sont solubles. Pour empêcher la formation de ces produits la précipitation des cations du III^{ème} groupe analytique s'effectue en présence d'une solution d'ammoniaque, qui fait que l'équilibre d'hydrolyse est déplacé vers la formation des ions S^{2-} . Mais l'addition de l'ammoniaque augmente le pH du milieu, condition dans laquelle le Mg^{2+} (s'il existe dans la solution à analyser) précipite sous forme de $Mg(OH)_2$. Dans un milieu fortement alcalin, les hydroxydes amphotères d'aluminium et de chrome (III) se dissoudraient avec formation d'ions AlO_2^- et CrO_2^- et resteraient dans la solution avec les cations du I^{er} et du II^{ème} groupe analytique. De plus une solution d'ammoniaque peut réagir avec le CO_2 , formant ainsi le réactif pour le II^{ème} groupe analytique. Pour éliminer ces inconvénients il faut maintenir le pH du milieu réactionnel constant à une valeur 8 - 9. Pour cela on travaille en présence d'une solution tampon $NH_3 - NH_4Cl$ ayant le pH ~ 8 - 9.

Ainsi, la précipitation des cations du III^{ème} groupe analytique par le réactif de groupe $(NH_4)_2S$ s'effectue en présence d'une solution tampon $NH_3 - NH_4Cl$ ayant le pH ~ 8 - 9. Les sulfures des tous les cations de ce groupe précipitent, à l'exception de ceux d'aluminium et de chrome. Ces deux cations précipitent sous forme d'hydroxydes.

La précipitation se déroule à la température (ébullition) pour empêcher l'absorption du CO_2 et pour augmenter la mobilité des ions.

Si on fait agir une solution de sulfure d'ammonium sur les solutions des sels de cations du III^{ème} groupe analytique il se forme des précipités colorés de sulfures correspondants : les sulfures de Fe(II), Fe(III), Co(II), et Ni(II) sont noirs, celui de Mn (II) rose clair et de Zn(II) blanc. Sauf les sulfures : NiS et CoS, tous les autres se dissolvent dans l'acide chlorhydrique dilué et dans l'acide sulfurique dilué. La dissolution complète de NiS et de CoS s'obtient par l'action simultanée sur eux d'un acide et d'un agent oxydant ou bien par l'action d'un mélange 1 : 3 de HCl : HNO_3 (appelé *l'eau royale*, d'après sa propriété de dissoudre l'or - métal noble)

Réactions d'identification

Il a été déjà remarqué que les cations du III^{ème} groupe analytique forment des sels insolubles avec différents anions.

On présente dans le Tableau 8 les produits formés par ces cations en présence de leurs principaux réactifs.

Tableau 8 Réactifs utilisés pour identifier les cations du III^{ème} groupe analytique

Réactif	C A T I O N			
	Al ³⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺
(NH ₄) ₂ S HH ₃ + NH ₄ Cl (pH~8-9)	Al(OH) ₃ ↓ pp. blanc solubles	ZnS↓ pp. blanc dans une	Cr(OH) ₃ ↓ pp. vert solution de	FeS↓ pp. noir HCl 1 mole.L ⁻¹
NaOH KOH	Al(OH) ₃ ↓ pp. blanc ↓HO ⁻ AlO ₂ ⁻ solution incolore	Zn(OH) ₂ ↓ pp. blanc ↓HO ⁻ ZnO ₂ ⁻ solution incolore	Cr(OH) ₃ ↓ pp. vert ↓HO ⁻ CrO ₂ ⁻ solution verte	Fe(OH) ₂ ↓ Fe(OH) ₂ .2Fe(OH) ₃ ↓ pp. blanc pp. vert-noir ↓ temps Fe(OH) ₃ ↓ pp. brun
NH ₃	Al(OH) ₃ ↓ t°↑↓NH ₃ AlO ₂ ⁻	Zn(OH) ₂ ↓ ↓NH ₃ [Zn(NH ₃) ₄] ²⁺	Cr(OH) ₃ ↓ peu soluble dans un excès de NH ₃ → CrCl ₃ .6NH ₃ violet	Fe(OH) ₂ ↓ Fe(OH) ₂ .2Fe(OH) ₃ ↓ ↓ temps Fe(OH) ₃ ↓ insoluble dans un excès de NH ₃
Na ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃	Al(OH) ₃ ↓ soluble dans l'excès de réactif	5ZnO.2CO ₂ .4H ₂ O ↓ pp. blanc	Cr(OH) ₃ ↓	FeCO ₃ ↓ Fe(OH) ₃ ↓
BaCO ₃ solution saturée	Al(OH) ₃ ↓	-	Cr(OH) ₃ ↓	-
Na ₂ S ₂ O ₃	Al(OH) ₃ ↓ (+SO ₂ ↑ +S↓)	-	Cr(OH) ₃ ↓ (t°) (+SO ₂ ↑ +S↓)	-
CH ₃ COONa (au chaud)	Al(OH) ₃ ↓	-	complexe très stable, soluble	-
Na ₂ HPO ₄ (solutions neutre)	AlPO ₄ ↓ pp. blanc	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ↓ ou Fe ²⁺ ↓ pp. blancs	CrPO ₄ ↓ pp. vert	FeHPO ₄ + Fe ₃ (PO ₄) ₂ pp. blanc - vert soluble dans l'acide acétique et acides minéraux
K ₄ [Fe(CN) ₆]	-	K ₂ Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ↓ pp. blanc cristallisé	-	K ₂ Fe[Fe(CN) ₆] ₂ ↓ pp. blanc Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₂ ↓ pp. bleu (Bleu de Berlin)
K ₃ [Fe(CN) ₆]	-	Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ↓ pp. jaunâtre	-	Fe ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ↓ pp. bleu (Bleu du Turnbull)
KSCN NH ₄ SCN	-	+Py→ [ZnPy ₂](SCN) ₂ ↓	-	-
K ₂ [Hg(SCN) ₄]	-	Zn[Hg(SCN) ₄] ₂ ↓ pp. blanc cristallisé	-	seulement en présence de Zn ²⁺ des cristaux mixtes, violets

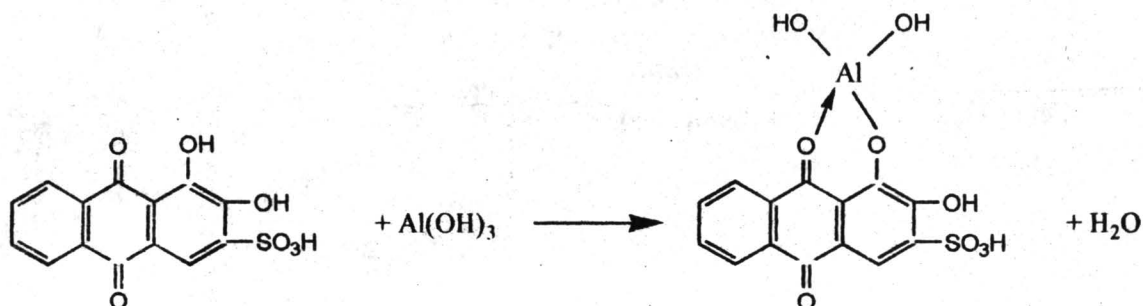
C A T I O N

Fe^{3+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
$Fe_2S_3 \downarrow$ pp. noir solubles dans une	$MnS \downarrow$ pp. rose solution de HCl 1 M	$CoS \downarrow$ pp. noir insolubles dans une	$NiS \downarrow$ pp. noir solution de HCl 1 M
$Fe(OH)_3 \downarrow$ pp. brun	$Mn(OH)_2 \downarrow$ pp. blanc \downarrow air mélange de précipités (brun)	$CoOHCl \downarrow$ pp. bleu $\downarrow HO^-$ $Co(OH)_2 \xrightarrow{O_2(\text{air})} Co(OH)_3$ pp. rose pp. brun	$Ni(OH)_2 \downarrow$ pp. vert
$Fe(OH)_3 \downarrow$ pp. brun	$Mn(OH)_2 \downarrow$	$CoOHCl$ $\downarrow NH_3$ $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ \downarrow air $[Co(NH_3)_5]^{2+}$ pp. rouge - griotte	Sels basiques pp. vert $\downarrow NH_3$ $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ bleu
$Fe(OH)_3 \downarrow$ pp. brun	mélange de précipités (blanc)	mélange de précipités (bleu)	mélange de précipités (vert)
$Fe(OH)_3 \downarrow$	-	-	précipite seulement au chaud
Complexe violet $S_2O_3^{2-} \rightarrow$ sol. incolore	-	-	-
Complexes solubles $\xrightarrow{t^\circ}$ pp. rouge brun	-	-	-
$FePO_4 \downarrow$ pp. blanc	$Mn_3(PO_4)_2 \downarrow$ pp. blanc	-	$Ni_3(PO_4)_2 \downarrow$ pp. vert
$Fe_4[Fe(CN)_6] \downarrow$ pp. bleu (Bleu de Berlin)	$Mn_2[Fe(CN)_6] \downarrow$ pp. blanc	$Co_2[Fe(CN)_6] \downarrow$ pp. verdâtre	$Ni_2[Fe(CN)_6] \downarrow$ pp. vert - jaune
-	$Mn_3[Fe(CN)_6] \downarrow$ pp. brun	-	$Ni_2[Fe(CN)_6]_2 \downarrow$ pp. jaune - vert
$[Fe(SCN)]^{2+} \dots [Fe(SCN)_6]^{3-}$ rouge	-	$[Co(SCN)_4]^{2-}$ bleu dans solv. organiques	-
-	-	$Co[Hg(SCN)_4] \downarrow$ pp. cristallisé	-

Réactions du cation Al^{3+}

Réactions par voie humide

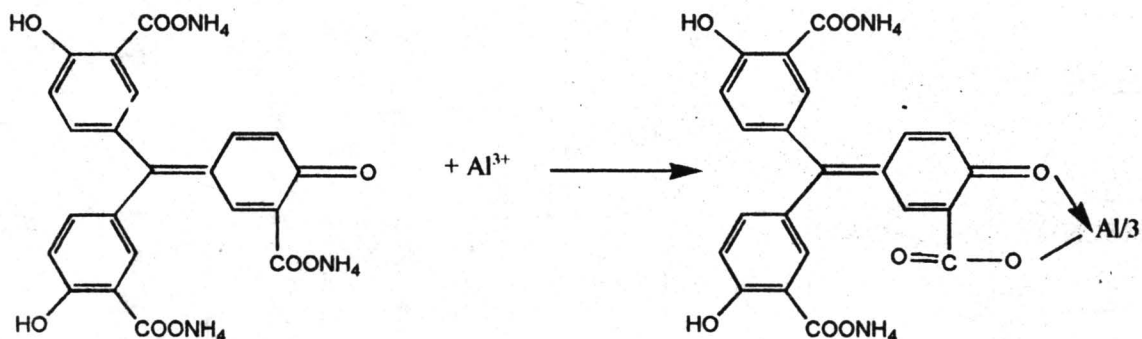
1. *L'alizarine (dihydroxy - 1,2 anthraquinone)*. L'alizarine forme avec l'hydroxyde d'aluminium un complexe rouge vif, peu soluble.



Le mieux est d'effectuer la réaction à la touche sur un papier - filtre. Dans ce but on dépose sur un morceau de papier - filtre découpé en cercle une goutte de solution de sel d'aluminium. Le papier ainsi humecté est tenu une ou deux minutes au - dessus du col d'un flacon contenant une solution concentrée d'ammoniaque. Il se forme alors le précipité d'hydroxyde d'aluminium. Si on ajoute ensuite sur ce précipité une solution alcoolique d'alizarine et on maintient de nouveau le papier dans les vapeurs d'une solution concentrée d'ammoniaque on observe l'apparition d'une coloration violacée. Cette coloration, donnée par l'alizarine en présence de l'ammoniaque, masque la coloration rouge donnée par l'aluminium. Pour éliminer cette interférence, on sèche le papier avec précaution au - dessus de la flamme d'un bec Bunsen. L'ammoniaque se volatilise est la coloration rouge - violacé vire au jaune, sur le fond de laquelle la tache rouge - rose formée par la laque d'alumine se voit nettement.

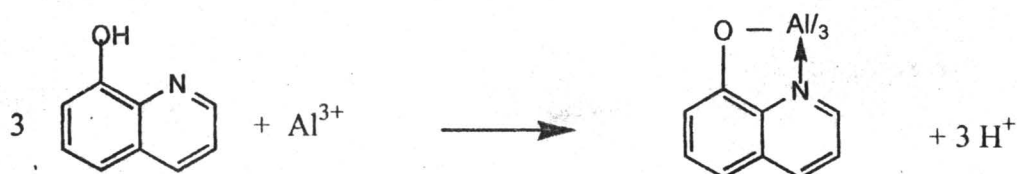
Les ions Fe^{3+} interfèrent.

2. *L'aluminon, (le sel d'ammonium de l'acide aurintricarboxylique)* forme avec l'aluminium un complexe rouge - foncé.



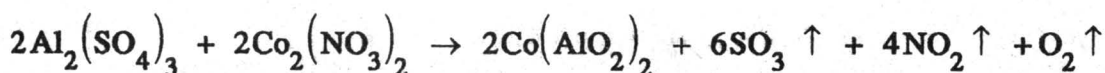
Cette réaction est très sensible. Pour la réaliser on précipite d'abord l'aluminium sous forme d'hydroxyde d'aluminium. Le précipité ainsi obtenu, bien lavé, est traité au moyen d'une solution de HCl 1 M; on ajoute 5 mL d'une solution d'acétate d'ammonium 3 N et 5 mL d'une solution aluminon 1% et on laisse se reposer quelques minutes après quoi on traite le mélange réactionnel avec un excès d'une solution d'ammoniaque qui contient du carbonate d'ammonium. La formation d'un précipité rouge prouve la présence de Al^{3+} . Si l'ion Al^{3+} se trouve dans une faible concentration, la solution se colore en rouge, mais le précipité n'apparaît pas.

3. La 8 - hydroxy quinoline forme avec les sels d'aluminium, dans un milieu dont le pH est 5, maintenu constant au moyen d'une solution tampon d'acide acétique - acétate de sodium, un précipité cristallisé jaune - verdâtre, soluble dans des acides minéraux.



↳ Réactions par voie sèche

Pour identifier le précipité d'hydroxyde d'aluminium la meilleure méthode est celle d'obtention du *bleu du Thénard*. Dans ce but le précipité frais obtenu de $Al(OH)_3$ est dissous dans 5 mL de solution de HNO_3 2 N. A la solution ainsi obtenue on ajoute 5 - 10 mL H_2O , 2 - 15 gouttes de solution de $Co(NO_3)_2$ 0,3 N et 3 mL de solution d'ammoniaque 1N. Le précipité obtenu est filtré et séché. Dans le papier filtre on ajoute une goutte de solution de H_2SO_4 concentré (juste pour humecter) et après calcination du papier dans la flamme oxydante d'un bec Bunsen on observe l'apparition d'une coloration bleu - foncé d'aluminate de cobalt : $Co(AlO_2)_2$ (bleu du Thénard).



Réactions des cations du chrome

Le chrome forme deux séries de sels stables : les sels dérivés de l'oxyde de chrome (III) qui forment des solutions qui contiennent du chrome trivalent ayant une coloration verte ou violette et les sels de l'acide chromique. Par action de divers oxydants, le chrome trivalent

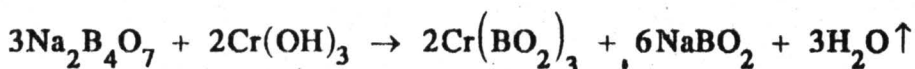
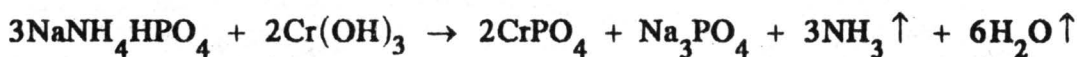
se transforme facilement en chrome hexavalent, avec formation d'ions chromate (CrO_4^{2-}) - jaunes- et ions bichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) - orange-.

Réactions du cation Cr^{3+}

↳ Réactions par voie sèche

Formation de perles.

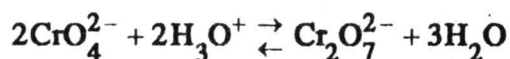
Après avoir obtenu la perle comme décrit à la page 9 on prend avec celle-ci un peu de précipité de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (obtenu par un des moyens connus) et on commence à calciner. Après refroidissement, on examine à la lumière les perles obtenues qui ont une coloration vert émeraude. La couleur des perles est due à la formation du phosphate de chrome ou de métaborate de chrome.



Oxydation du Cr^{3+}

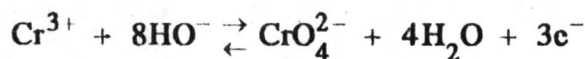
L'oxydation du Cr^{3+} en Cr^{6+} peut être réalisée par action de différents oxydants tels que H_2O_2 , Na_2O_2 , Cl_2 , Br_2 , KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Si on effectue l'oxydation dans un milieu alcalin, il se forme des ions CrO_4^{2-} . Par contre, l'oxydation dans un milieu acide conduit à la formation de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Ce comportement est expliqué tenant compte de l'équilibre :

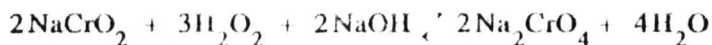


L'oxydation dans un milieu alcalin

On peut écrire une équation de réaction générale pour ce processus :



Oxydation avec l'eau oxygénée. Dans un milieu alcalin, le chrome trivalent se trouve à l'état de chromites (NaCrO_2). L'équation de la réaction étudiée est :



On ajoute une base à une solution d'un sel de chrome trivalent jusqu'à dissolution du précipité de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ qui se forme au début, on additionne ensuite de l'eau oxygénée et on chauffe. La couleur verte de la solution vire au jaune.

Le peroxyde de sodium, le dioxyde de plomb et les halogènes agissent de la même façon que l'eau oxygénée.

L'oxydation dans un milieu acide

L'oxydation dans un milieu acide peut être réalisée par l'action de KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ et certains d'autres oxydants.

L'obtention du chlorure de chromyle par chauffage d'un mélange de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 concentré et NaCl .

Une quantité petite de NaCl est broyée en poudre fine dans un mortier avec une

quantité trois fois plus grande des cristaux de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ et on met le mélange dans un tube à essai sec muni d'un tube de dégagement (fig. 8). On verse dans le tube quelques gouttes de H_2SO_4 concentré, on met le bouchon et on introduit l'extrémité du tube de dégagement dans un autre tube à essai qui contient une solution d'ammoniaque diluée.

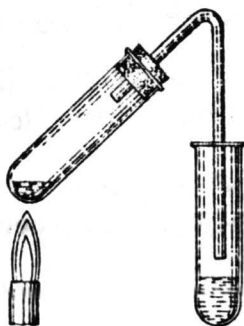


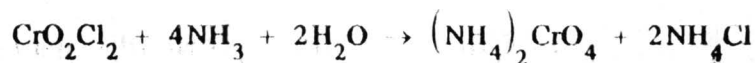
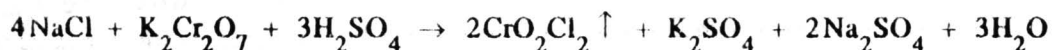
Fig. 8 Montage pour l'obtention du chlorure de chromyle

Il ne faut pas plonger l'extrémité du tube dans la solution d'ammoniaque, car celle-ci pourrait être aspirée dans le tube contenant l'acide sulfurique, ce qui déterminerait une réaction fortement exothermique.

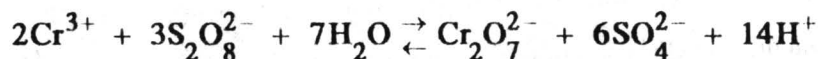
On chauffe légèrement le tube contenant le mélange réactionnel en surveillant constamment la position du tube de dégagement. Dans un premier temps il y a formation des vapeurs rouge-bruns de chlorure de

chromyle qui, dissous dans la solution d'ammoniaque donne des ions chromates, identifiables soit par leur couleur soit par une autre réaction (ex. avec ions Ba^{2+}).

Les équations des réactions qui ont lieu sont :

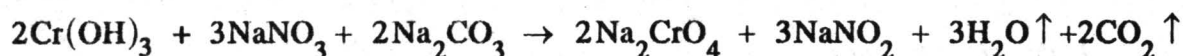


essai. Dans la solution chaude on introduit des cristaux de $K_2S_2O_8$ (ou de $(NH_4)_2S_2O_8$) et on la porte à l'ébullition. Dû à la formation des ions $Cr_2O_7^{2-}$ la solution devient orange.



Oxydation par voie sèche

Peut s'effectuer aussi par fusion d'un sel de Cr^{3+} avec un mélange de carbonate de sodium et d'azotate de sodium. La réaction a lieu dans un creuset en porcelaine. Il se forme de chromate de sodium, jaune, selon l'équation de réaction :



Réactions des anions CrO_4^{2-} et $Cr_2O_7^{2-}$

1. Formations de sels peu solubles. L'anion CrO_4^{2-} forme des précipités peu solubles avec les ions Pb^{2+} , Ag^+ et Ba^{2+} . Ce comportement peut être utile à la recherche d'anion chromate ainsi qu'à sa séparation. A l'exception du Ag_2CrO_4 qui est rouge brique, les deux autres précipités sont jaunes.

Les anions Cl^- interfèrent dans la recherche d'anion CrO_4^{2-} au moyen du cation Ag^+ ainsi que les anions SO_4^{2-} dans les deux autres cas.

2. Formation de l'acide perchromique. C'est une des réactions qui présentent un intérêt majeur, dont la réalisation expérimentale est la suivante : à 1 - 2 mL de solution acide de $Cr_2O_7^{2-}$ obtenue par l'oxydation des ions Cr^{3+} au moyen d'une solution de persulfate ou de permanganate de potassium on ajoute 1 mL d'éther éthylique ou d'alcool amylique et on fait réagir quelques gouttes d'eau oxygénée. Le tube à essai est agité doucement et la couche de solvant organique, plus légère, surnage et prend une belle couleur bleue, due à la formation de l'acide perchromique.

L'acide perchromique est peu stable et se décompose avec formation d'oxygène. Dans un solvant moins polaire ce composé est plus stable et c'est pour cette raison qu'on ajoute de l'éther ou de l'alcool amylique.

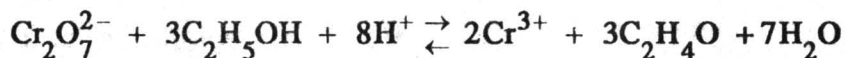
Sur la structure de l'acide perchromique on peut seulement dire que ses solutions aqueuses contiennent l'ion $CrO(O_2)_2OH^-$.

3. *La réduction de Cr(VI) en Cr(III)*. Pour comprendre cette réaction il faut se rapporter à l'équilibre :



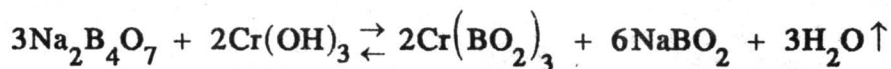
Il en résulte que la réaction de réduction du Cr(VI) peut être réalisée dans un milieu acide par action de différents réducteurs. On peut utiliser, par exemple Na_2SO_3 , H_2S , les sels du Fe(II), l'alcool éthylique, l'acide oxalique.

A une solution de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dans un milieu acide, réalisé au moyen d'une solution d'acide sulfurique, on ajoute quelques gouttes d'alcool et on chauffe le mélange; on observe l'apparition de la couleur verte, caractéristique pour l'ion Cr^{3+} :



Réaction microcristalloscopique. A une goutte de solution de AgNO_3 acidulée par l'acide acétique, on ajoute un grain de chromate solide et on examine au microscope les gros cristaux oranges ou rouge - brun de $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ formés. Les ions chlorure, dans une grande quantité, interfèrent.

Formation d'une perle. Une petite branche en bois (ou une allumette) est mouillée dans la soude fondue et calcinée. Ainsi préparée celle - ci sert pour l'obtention d'une perle de borax, comme décrite à la page 9. La perle transparente obtenue est mouillée à son tour dans une solution de chromate ou de bichromate et on la fonde de nouveau. En présence de l'oxyde chromique, la perle est colorée en vert émeraude. L'équation de cette réaction est la suivante :



Réactions des cations du fer

Le fer forme deux séries de sels : ceux de l'oxyde de Fe(III), dont les solutions contiennent des cations Fe^{3+} et ceux de l'oxyde de Fe(II), dont les solutions contiennent des cations Fe^{2+} .

Une très grande importance dans l'analyse ont certains complexes solubles du fer.

Les complexes stables et incolores sont utilisés pour masquer le Fe^{3+} . C'est le cas de la réaction d'identification du Co^{2+} avec KSCN , en présence des ions de Fe^{3+} . Les cations Fe^{3+} forment avec KSCN des complexes stables, colorés en rouge vif. Lorsqu'on ajoute au

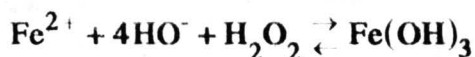
milieu de la réaction soit HF soit H_3PO_4 il se forme des complexes anioniques incolores $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ou $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ respectivement, qui n'empêche pas l'identification du Co(II) .

Réactions du cation Fe^{2+}

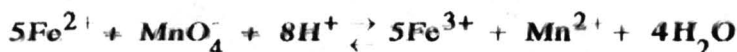
Les solutions concentrées de sels de Fe^{2+} ont une coloration vert pâle. Les solutions diluées sont incolores.

L'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+}

1. *L'action de l'eau oxygénée.* Cette réaction a lieu dans un milieu alcalin : à une solution de Fe^{2+} on ajoute quelques gouttes d'un hydroxyde alcalin ou d'ammoniaque, on chauffe et on ajoute de l'eau oxygénée. Il se forme un précipité brun de Fe(OH)_3 :



2. *L'action du KMnO_4 .* A une solution de Fe^{2+} acidulée au moyen de l'acide sulfurique on ajoute du KMnO_4 . Suite à la réaction d'oxydation le KMnO_4 se décolore immédiatement.



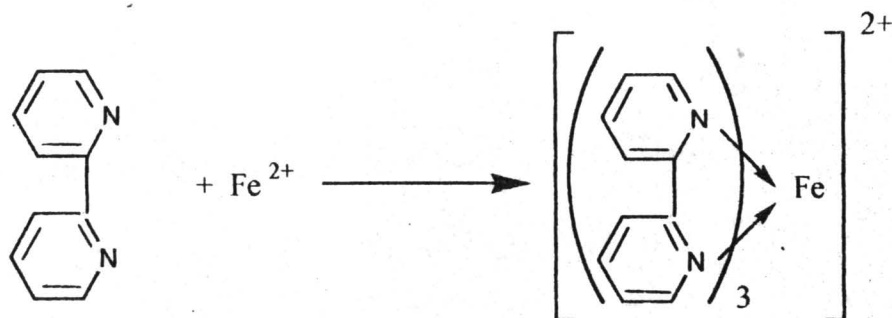
De la même façon réagissent les oxydantes : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 concentré, AgNO_3 , Cl_2 , Br_2 .

Formation des complexes de l'ion Fe^{2+}

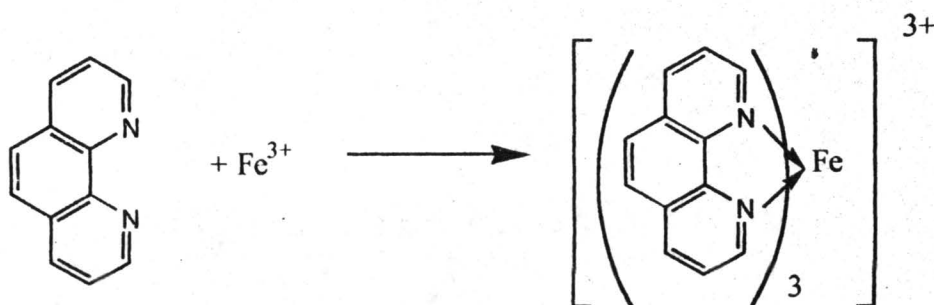
La diméthylglyoxime. Ce réactif forme avec l'ion Fe^{2+} des complexes rouges, solubles dans l'eau. La réaction s'effectue dans un milieu ammoniacal, en présence d'acide tartrique qui complexent les ions Fe^{3+} pour éviter qu'ils ne donnent pas avec l'ammoniaque un précipité de Fe(OH)_3 .

Comme la diméthylglyoxime est le réactif de choix de l'ion Ni^{2+} avec lequel elle forme un précipité rouge, la présence de l'ion Fe^{2+} gêne cette réaction. On peut identifier l'ion Fe^{2+} avec ce réactif seulement dans l'absence certaine de l'ion Ni^{2+} , ou bien après l'avoir complexé par KCN .

Le α, α' dipyridile. Ce réactif réagit avec le Fe^{2+} , dans des solutions ayant le $\text{pH} = 4,6$ avec la formation d'un complexe rouge.

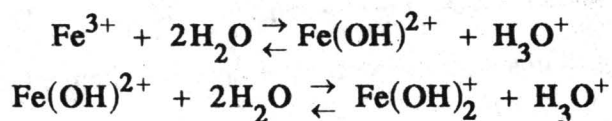


La phénantroline. Pour effectuer cette réaction il faut ajouter d'abord à la solution acidulée du Fe^{2+} quelques cristaux de chlorhydrate d'hydroxyle amine (pour oxyder toute trace de Fe^{3+} qui réagit aussi avec ce réactif avec la formation d'un complexe bleu). En absence des oxydants et des traces de Fe^{3+} , le Fe^{2+} forme avec une solution de phénantroline 0,5% un complexe rouge - orange.



Réactions du cation Fe^{3+}

Les sels de Fe^{3+} hydrolysent facilement, selon les équations de réaction :

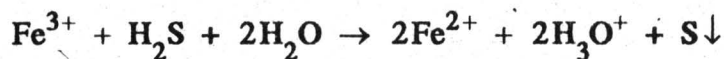


Bien que les ions Fe^{3+} et les ions hydratés soient incolores, les solutions des sels ferriques sont d'habitude jaunes et même brunes. Ce fait est expliqué par les réactions d'hydrolyse, à la suite desquelles il se forme des complexes colorés, tels que : $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{OH}]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_4(\text{OH})_2]^+$.

Pour obtenir une solution aqueuse de Fe^{3+} et pour empêcher les réactions d'hydrolyse il faut dissoudre d'abord le sel de Fe^{3+} dans une faible quantité d'acide concentré.

Réactions de réduction

Si on fait passer du sulfure d'hydrogène dans une solution acidulée d'un sel de Fe^{3+} on observe l'apparition d'un trouble blanc, rien d'autre que le soufre. L'équation de la réaction est:



Cette réaction a aussi lieu lorsque le précipité de Fe_2S_3 est dissous dans des acides. L'ion de Fe^{3+} oxyde aussi les ions Sn^{2+} et I^- .

Formation des complexes de l'ion Fe^{3+}

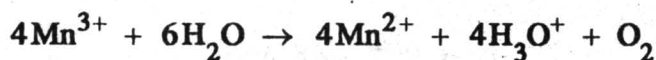
L'une des propriétés la plus remarquable de l'ion Fe^{3+} est son aptitude à former de nombreux complexes avec des ligands organiques et inorganiques.

Parmi les réactifs organiques qui forment avec les cations Fe^{3+} des complexes colorés, les plus utilisés sont présentés dans le Tableau 9.

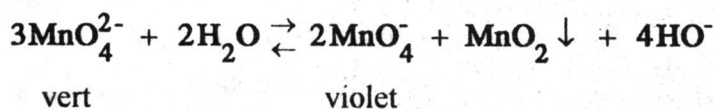
Réactions du cation Mn^{2+}

Le manganèse possède une grande variété de nombres d'oxydation. Dans les composés les plus stables ce nombre a la valeur +2, +4 et +7.

Les sels de Mn^{3+} sont instables dans des solutions aqueuses et se décomposent (surtout à la température) avec la formation de l'oxygène moléculaire :

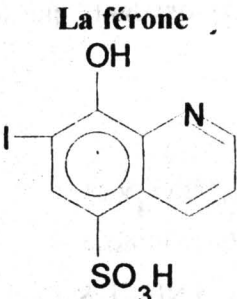
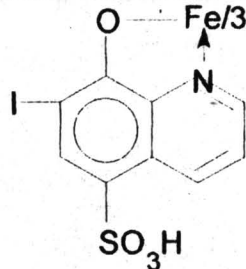
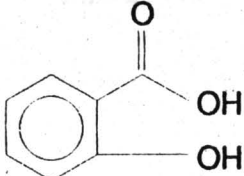
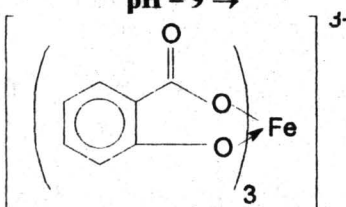
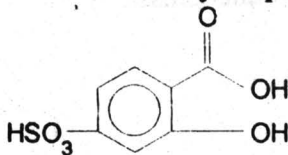
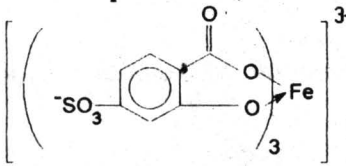
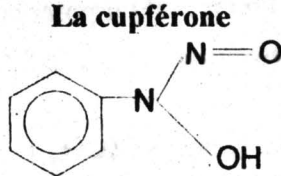
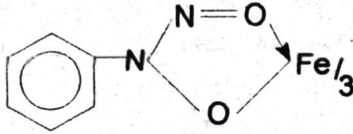
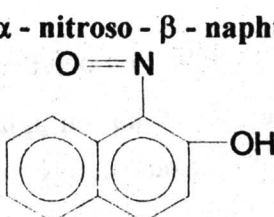
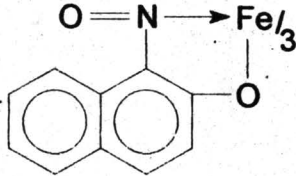
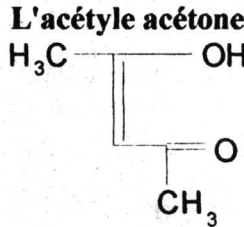
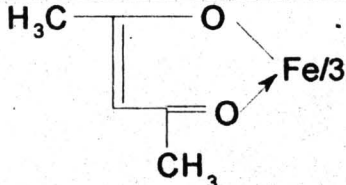


Les solutions des manganates se décomposent partiellement durant le temps, avec formation de MnO_2 , permanganate et ions hydroxyle :



Les solutions des sels de manganèse sont de couleur rose pâle; les solutions diluées sont incolores.

Tableau 9 Réactifs organiques qui forment avec les cations Fe^{3+} des complexes colorés

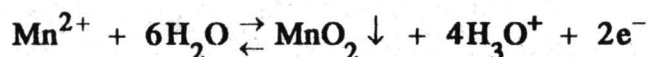
Réactif	Conditions expérimentales	Produit de la réaction
<p>La férone</p>  <p>jaune</p>	pH = 2,6	 <p>vert</p>
<p>L'acide salicylique</p> 	<p>pH acide $\rightarrow [FeSal]^+$ violet</p> <p>pH = 4 $\rightarrow [Fe(Sal)_2]^-$ rouge</p> <p>orange</p> <p>pH = 9 $\rightarrow [Fe(Sal)_3]^{3-}$ jaune</p>	<p>pH = 9 \rightarrow</p> 
<p>L'acide sulfosalicylique</p> 	<p>pH = 2 - 2,5 $\rightarrow [FeSal]^+$ rouge</p> <p>pH = 4 - 8 $\rightarrow [Fe(Sal)_2]^-$ brun</p> <p>pH = 8 - 11,5 $\rightarrow [Fe(Sal)_3]^{3-}$ jaune</p>	<p>pH = 8 - 11,5</p> 
<p>La cupféronne</p> 		 <p>précipité rouge soluble dans l'éther et acides</p>
<p>L'α - nitroso - β - naphthol</p> 	à partir d'une solution neutre ou peu acide	 <p>précipité noir</p>
<p>L'acétyl acétone</p> 	à partir d'une solution peu acide	 <p>précipité rouge foncé</p>

Réactions d'oxydation du Mn^{2+} en MnO_4^-

Ces réactions peuvent être réalisées par l'action des différents oxydants qui agissent dans des milieux acides, neutres ou basiques :

milieu < $\begin{cases} \text{acide} < \begin{cases} \text{voie sèche : réactifs : } Na_2CO_3 + KNO_3 \rightarrow Na_2MnO_4 \text{ vert} \\ \text{dans solution : réactifs : } PbO_2 \rightarrow MnO_4^- \text{ rouge - violacée} \end{cases} \\ \text{alcalin} - \text{dans solution : réactifs : } H_2O_2, Br_2, NaBiO_3, (NH_4)_2S_2O_8 \end{cases}$

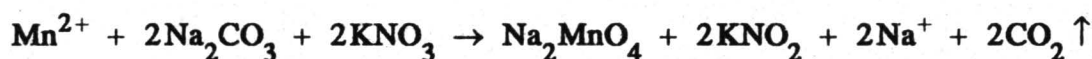
Pour l'oxydation de Mn^{2+} en Mn^{4+} il est caractéristique l'équilibre suivant :



On observe que l'oxydation du Mn^{2+} a lieu facilement dans un milieu alcalin. Pour effectuer cette réaction dans un milieu acide il faut agir avec des oxydants puissants.

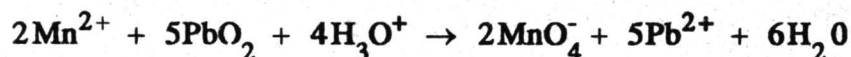
Oxydation dans un milieu acide

Oxydation par voie sèche Par fusion d'un sel de Mn^{2+} avec un mélange de carbonate de sodium et d'azotate de sodium. La réaction a lieu dans un creuset en porcelaine. Il se forme le sel d'acide manganique, vert, selon l'équation de réaction :



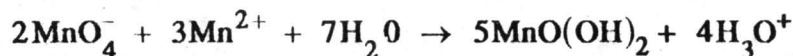
Oxydation dans solution

Oxydation par le PbO_2 . On met dans un tube à essai un peu de PbO_2 en poudre, on ajoute 2 - 3 mL de l'acide nitrique et on chauffe à l'ébullition avec précaution, en agitant constamment et légèrement le tube. On laisse le précipité se déposer et on ajoute dans le tube 1 - 2 gouttes de la solution qui contient Mn^{2+} . On agite le contenu du tube et on chauffe de nouveau. L'ion Mn^{2+} est oxydé en acide permanganique $HMnO_4$, dont la coloration est rouge - violacé (si on obtient une coloration très faible on ajoute plus de solution de Mn^{2+} et on réchauffe).



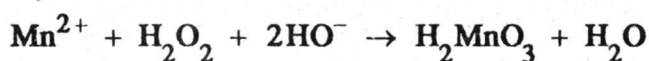
Cette réaction est très sensible pour l'ion Mn^{2+} et la coloration caractéristique peut apparaître si les réactifs utilisés contiennent du manganèse.

Pour réaliser cette réaction il faut ajouter très peu de solution de Mn^{2+} , car un excès de cette solution réduirait l'ion MnO_4^- formé en $MnO(OH)_2$:



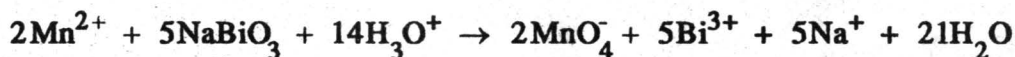
Oxydation dans un milieu alcalin

Oxydation par H_2O_2 . A un volume de 1 - 2 mL d'une solution de sel de Mn^{2+} on ajoute 1 - 2 mL solution d'hydroxyde alcalin 2 N (ou d'ammoniaque) et un petit volume d'eau oxygénée. Le mélange ainsi préparé est chauffé jusqu'à l'apparition d'un précipité brun, du à la formation de H_2MnO_3 .



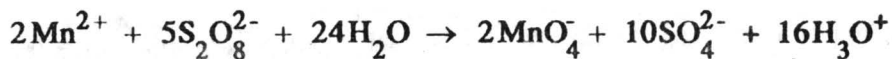
L'oxydation avec une *solution d'eau de brome ou de chlore* a lieu de la même façon.

L'oxydation par le bismuthate de sodium $NaBiO_3$ Pour effectuer cette réaction à un volume de 1 - 2 mL d'acide azotique dilué on ajoute quelques gouttes de solution d'un sel de Mn^{2+} et une petite quantité de $NaBiO_3$ en poudre. On agite, on laisse se déposer l'excès de réactif et on observe la coloration framboise de la solution.



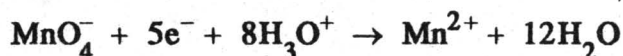
L'oxydation par le persulfate d'ammonium $(NH_4)_2S_2O_8$ On effectue cette réaction en présence d'un sel de Ag^+ qui est en effet un catalyseur de cette réaction. En l'absence d'ion Ag^+ ainsi qu'en présence d'un excès d'ions Mn^{2+} il se forme un précipité brun de $MnO(OH)_2$ à la place de MnO_4^- .

A un volume de 1 - 2 mL d'une solution de $(NH_4)_2S_2O_8$ on ajoute ~ 2 mL de solution de H_2SO_4 2 N (ou d'acide azotique), quelques gouttes de solution d'un sel d'argent et on chauffe le tube à essai. Dans ce mélange oxydant on ajoute sous agitation continue un petit volume de solution d'un sel de Mn^{2+} . On observe l'apparition d'une coloration framboise. Si celle-ci est trop faible on peut ajouter encore quelques gouttes de solution de sel de Mn^{2+} . Si au contraire on observe la formation d'un précipité brun, cela indique que la concentration d'ion Mn^{2+} a été trop élevée.

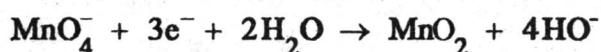


Réactions de réduction de Mn(VII)

L'ion permanganate peut être réduit soit dans un milieu acide soit dans un milieu neutre ou faiblement alcalin. Dans le milieu acide la réduction a lieu avec la formation du Mn^{2+} :



tandis que dans le milieu neutre ou faiblement alcalin il s'agit de la formation de MnO_2 :



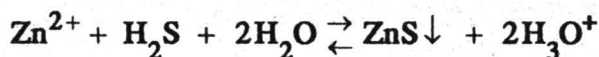
La réduction du MnO_4^- peut être effectuée avec : FeSO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2O_2 dans un milieu acide. Dans tous les cas on observe la décoloration de la solution de permanganate.

Réactions du cation Zn^{2+}

La solution qui contient l'ion de Zn^{2+} est incolore.

1. Le sulfure d'hydrogène

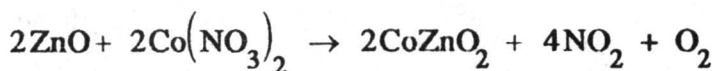
Précipite les ions Zn^{2+} sous forme d'un précipité blanc de ZnS .



Le comportement de Zn^{2+} dans cette réaction le distingue de tous les autres cations du troisième groupe analytique et le rapproche des cations du quatrième groupe. La précipitation du Zn^{2+} s'explique par le fait que le produit de solubilité de ZnS est beaucoup plus faible que ceux des autres sulfures des cations du troisième groupe. Le calcul, ainsi que l'expérience montrent que la précipitation quasi complète de Zn^{2+} est atteinte même dans une solution acide, si le pII de la solution n'est pas inférieur à 2. Il s'ensuit qu'on faisant agir le sulfure d'hydrogène à un $\text{pH} = 2$, on peut identifier l'ion Zn^{2+} en présence d'autres cations du I^{er}, du II^{ème} et du III^{ème} groupe analytique.

2. L'azotate de cobalt.

Ce réactif calciné avec une petite quantité de l'hydroxyde de zinc conduit à la formation d'un produit coloré en vert caractéristique, connu sous le nom de *Vert de Riemann*. La réaction a lieu comme décrit dans le cas de la formation du Bleu du Thénard (page 43).



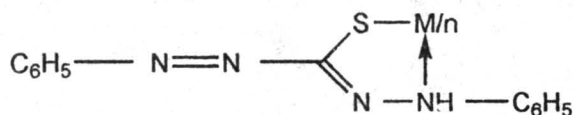
3. La dithizone

La dithizone est employée sous forme de solution dans le chloroforme (CHCl_3) ou dans le tétrachlorure de carbone (CCl_4) donne avec l'ion Zn^{2+} un complexe rouge framboise; à la différence des dithizonates d'autres éléments. Un sel de Zn^{2+} colore, dans un milieu alcalin, non seulement la couche de solvant non polaire, mais aussi la couche aqueuse.

Pour la dithizone existe l'équilibre tautomère :



et ce réactif forme avec les cations des métaux de transition des complexes colorés, très stables, dont la structure générale est la suivante :



La réaction est utilisée pour la recherche fractionnée de Zn^{2+} en présence d'autres cations, en particulier de tous les cations du III^{ème} groupe analytique.

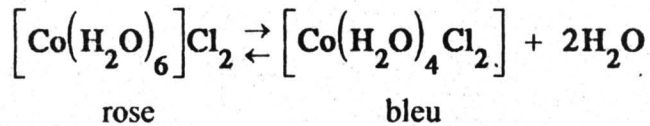
4. Le méthyle - violet

Forme avec l'anion une suspension d'un composé peu soluble, colorée en violet.

Dans un tube à essai, à un volume de 1 - 2 mL solution diluée d'un sel de Zn^{2+} on ajoute une goutte d'acide chlorhydrique concentré et quelques gouttes d'une solution aqueuse 0,06% de méthyle - violet. Après que le mélange est homogénéisé on ajoute 2 - 3 gouttes d'une solution de KSCN 20%. On observe l'apparition d'une coloration violette ou bleue.

Réactions du cation Co^{2+}

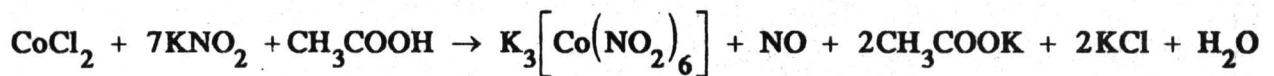
Les sels anhydres de cobalt sont bleus. Les cristaux hydratés et les solutions diluées de cobalt sont roses. Cette couleur est caractéristique des ions hydratés $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Le changement de la couleur dans les deux cas est dû à la modification du nombre de ligands :



1. L'azotite de potassium KNO_2

En présence de CH_3COOH , le KNO_2 devient un réactif très sensible pour l'identification du Co^{2+} .

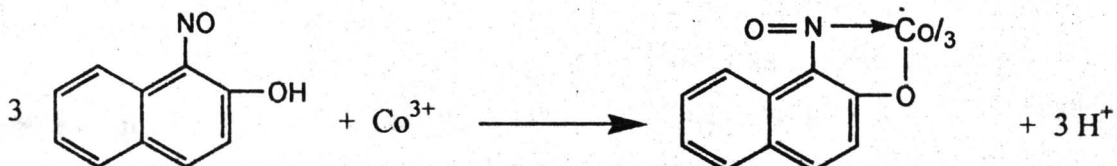
Dans un tube à essai qui contient un petit volume d'une solution d'un sel de Co^{2+} on ajoute de l'azotite de potassium cristallisé et un volume de solution d'acide acétique (ou citrique) pour que le pH de la solution soit maintenu ~ 4 . On observe d'abord l'apparition d'un trouble et à la fin la formation d'un précipité cristallisé, jaune, de $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.



La réaction est importante pour la séparation de Co^{2+} d'un mélange qui contient de Ni^{2+} .

2. L' α -nitroso- β -naphtol

Ce réactif agit comme un oxydant, le Co^{2+} est oxydé en Co^{3+} . Pour réaliser cette réaction on ajoute à un volume de 1 mL de solution neutre (ou faiblement acide) de sel de Co^{2+} quelques gouttes de solution de réactif et on chauffe. On observe la formation d'un précipité rouge-brun. Le Fe^{3+} interfère.



Réactions du cation Ni^{2+}

Les solutions aqueuses qui contiennent l'ion Ni^{2+} sont vertes.

1. La diméthylglyoxime

Ce réactif donne avec l'ion Ni^{2+} dans un milieu ammoniacal un précipité rouge pourpre caractéristique. Pour effectuer la réaction, on fait agir sur une goutte de solution de sel de Ni^{2+} une goutte de solution de réactif et une goutte de solution diluée d'ammoniaque. Il se forme un précipité velouté rouge. Le pH du milieu est très important, car le complexe formé (Fig. 9) est détruit en présence des acides.

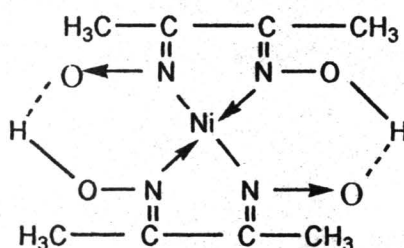


Fig. 9 Le complexe de Ni^{2+} avec la diméthylglyoxime

Le Fe^{3+} interfère ainsi que tous autres cations qui réagissent avec une solution d'ammoniaque avec formation des hydroxydes peu solubles.

Analyse d'un mélange de cations du III^{ème} groupe analytique

L'étude des réactions d'identifications des cations du III^{ème} groupe analytique révèle un grand nombre des possibilités de résoudre un problème lié à la séparation d'un mélange de tels cations ou bien seulement de mettre en évidence un des cations en présence de tous les autres.

Il existe à l'heure actuelle quelques méthodes de séparation décrites dans la littérature spécialisée, qui diffèrent surtout par les procédés de division initiale du III^{ème} groupe analytique en sous - groupes.

Dans la méthode à l'ammoniaque, la division en sous - groupes est basée sur l'action d'une solution d'ammoniaque, en présence de sel d'ammonium. Les cations : Al^{3+} , Cr^{3+} et Fe^{3+} précipitent sous forme d'hydroxydes, tandis que les cations : Mn^{2+}

Dans la méthode de bases fortes, la division en sous - groupes s'effectue par action d'un excès de NaOH à l'ébullition; les cations : Al^{3+} et Zn^{2+} forment respectivement AlO_2^- et ZnO_2^- . Les deux cations restent ainsi dans la solution. Les autres cations de ce groupe sont précipités par l'action d'une solution d'hydroxyde alcalin.

Dans la méthode à l'eau oxygénée, on utilise pour la division en sous - groupes l'action d'un excès de base en présence d'eau oxygénée. Les cations Al^{3+} et Zn^{2+} restent dans la solution ayant le même comportement que celui décrit dans la méthode de bases fortes, ainsi que le cation Cr^{3+} sous forme d'ion CrO_4^{2-} (obtenu par oxydation du CrO_2^- par l'eau oxygénée). Les autres cations précipitent sous forme des hydroxydes, sauf le Mn^{2+} qu'on le retrouve sous forme de H_2MnO_3 .

Dans nos laboratoires la méthode traditionnelle est celle à l'eau oxygénée, qu'on va développer par la suite.

L'échantillon à analyser, contenu dans un tube à essai est un mélange formé seulement par les cations du III^{ème} groupe analytique.

Dans le cas où le mélange à analyser est formé par des cations appartenant non seulement au III^{ème} groupe analytique on travaille comme suit : on prend 1/3 de la quantité de l'échantillon à analyser dans un Erlenmeyer et on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Une fois la dissolution accomplie, on ajoute de l'eau distillée pour obtenir une solution de travail pas trop diluée. Dans un petit volume de cette solution on identifie d'abord l'ion ammonium.

La séparation des cations du III^{ème} groupe analytique des autres cations est réalisée au moyen du réactif de groupe, dans les conditions décrites à la page . Pour cela il faut préparer une solution tampon de $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$, dont le pH est $\sim 8 - 9$, en mélangeant des volumes égaux de solutions de même concentration respectivement de NH_3 et de NH_4Cl . Le pH de cette solution est vérifié à l'aide d'un papier de pH universel. On ajoute la solution tampon dans la solution à étudier et on vérifie encore une fois que le pH du milieu est bien entre 8 - 9. La solution de sulfure d'ammonium est ensuite ajoutée (1/3 du volume de solution à analyser) jusqu'au moment dans lequel on n'observe guère la formation du précipité. La solution est chauffée à l'ébullition sous la hotte. Après avoir obtenu une précipitation complète (il faut vérifier après un temps de repos et s'il est nécessaire remettre du sulfure d'ammonium), on laisse la solution \sim un quart d'heure se reposer. Le précipité obtenu est filtré et lavé à l'eau additionnée d'une faible quantité de chlorure d'ammonium (pour empêcher la formation des solutions colloïdales de sulfures) et de sulfure d'ammonium (pour que l'oxydation des sulfures en sulfates, sous l'action de l'oxygène de l'air, n'ait pas lieu). Le filtrat

contient les cations du 1^{er} et du 2^{ème} groupe analytique ainsi qu'un excès de sulfure d'ammonium, qu'il faut éliminer immédiatement par chauffage sous la hotte en présence d'un excès d'acétate de sodium et cela pour éviter l'oxydation d'ions sulfures en ions sulfates.

Séparation de Co(II) et de Ni(II). Analyse du précipité de CoS et NiS

On retire le filtre de l'entonnoir, on l'ouvre, on transporte à l'aide d'une baguette en verre le précipité dans une capsule de porcelaine et on le traite (sous la hotte), à froid, par une solution de HCl 1 mole.L⁻¹. On remue pendant quelques minutes le contenu de la capsule avec la baguette et on filtre. Le résidu de CoS et NiS qui reste dans le filtre est lavé à l'eau chaude et sera dissout par la suite dans l'eau royale (mélange HNO₃ : HCl = 1 : 3).

Le filtrat obtenu lors de la séparation de NiS et CoS contient tous les autres cations de ce groupe et on le traite au moyen d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium, jusqu'à une réaction alcaline et encore pour avoir un excès de soude. On additionne ensuite quelques millilitres d'eau oxygénée fraîche. Après que la réaction tumultueuse s'éteint on fait bouillir le mélange quelques minutes. On obtient un précipité formé par H₂MnO₃ et Fe(OH)₃. A la suite de l'opération de filtration, le précipité est bien lavé à l'eau distillée et dissout en le chauffant dans HNO₃. Dans des portions séparées de la solution ainsi obtenue on recherche Mn²⁺ et Fe³⁺.

Une coloration jaune du filtrat obtenu lors de la séparation de H₂MnO₃ et Fe(OH)₃ témoigne de la présence de l'ion chromate, qui peut être confirmée par une des réactions caractéristiques. Ce filtrat est traité avec une solution d'acide sulfurique, jusqu'au moment où le pH du milieu confirme que celui est bien acide (la coloration jaune vire en orange, caractéristique de l'ion bichromate). On ajoute ensuite une solution d'ammoniaque, en présence d'un indicateur acide - basique (rouge de méthyle, par exemple) suite de laquelle il se forme l'hydroxyde d'aluminium, précipité, et la solution prend une coloration jaune - formation de nouveau de chromate. Le zinc forme un complexe soluble avec l'ammoniaque.

L'hydroxyde d'aluminium est séparé par filtration et dans le filtrat on recherche l'ion chromate et le cation Zn²⁺.

Le schéma de séparation est présenté dans la Fig. 10.

$Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$, cations du I^{er} et du II^{ème} groupe

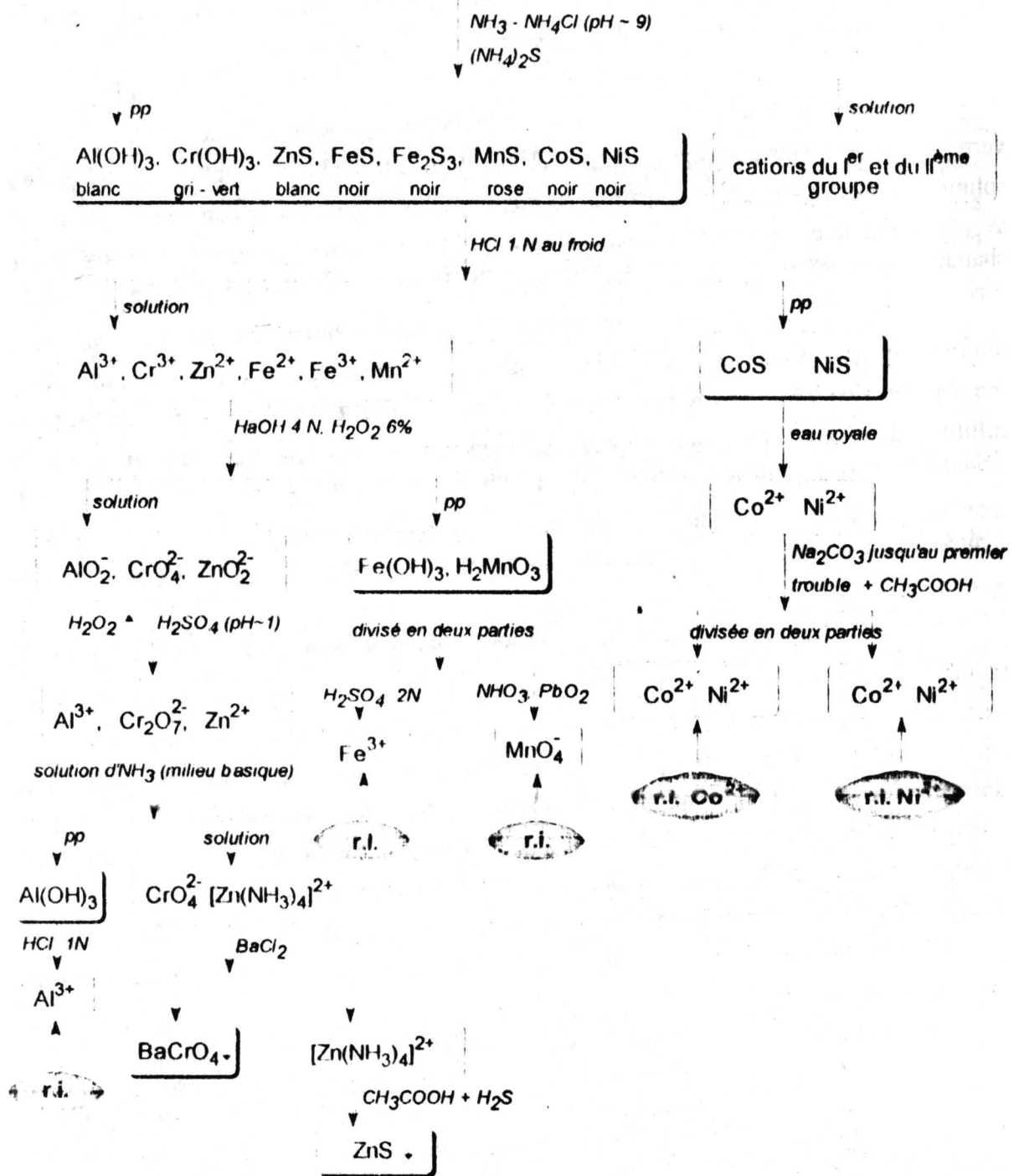


Fig. 10 Schéma de l'analyse d'un mélange des cations du III^{ème} groupe analytique

REACTIONS ET ANALYSE DES CATIONS DU IV^{ème} GROUPE ANALYTIQUE

Caractéristiques générales

Le IV^{ème} groupe analytique comprend les cations formés par les métaux situés dans la deuxième moitié des périodes 4, 5 et 6 des groupes IB, IIB, IVA et VA parmi lesquels les plus étudiés sont les suivants :



Ce groupe est divisé en deux sous - groupes selon le caractère d'acide ou de base de sulfures formés.

- *le sous - groupe de thio - bases* contient les cations : $\text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$ dont les sulfures sont solubilisés par des composés ayant un caractère acide;

- *le sous - groupe de thio - acides* contient les cations : $\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{As(III)}, \text{As(V)}, \text{Sb(III)}, \text{Sb(V)}$ dont les sulfures sont solubilisés par des composés ayant un caractère basique, tels que les sulfures des métaux alcalins ou les hydroxydes alcalins, avec la formation de thio-sels.

Les propriétés rédox : Les cations du IV^{ème} groupe analytique n'ont pas une structure électronique périphérique unitaire. On distingue soit des structures électroniques complètes de $18 e^-$ soit des structures contenant $18 + 2 e^-$ en deux couches externes. Le cation Cu^{2+} fait exception : il a une couche externe incomplète à $18 e^-$. Les éléments qui forment les cations de ce groupe analytique présentent tous plusieurs degrés d'oxydation. La valence variable détermine des nombreuses réactions d'identification pour les cations de ce groupe.

L'hydrolyse des sels : Les sels de ce groupe sont plus ou moins hydrolysables. Pour empêcher la réaction d'hydrolyse pouvant conduire à la formation de précipités de sels basiques ou d'hydroxydes lors de la conservation des solutions, on leur ajoute, selon la quantité de sel, un volume bien précis d'un acide. Le choix d'acide à ajouter dépend de la nature d'anion du sel à dissoudre.

Les complexes : Les cations de ce groupe ont des configurations dans lesquelles, à l'état fondamental, conformément au principe d'édification, les orbitales *d* sont occupées. Les cations du IV^{ème} groupe analytique forment de nombreux complexes, soit avec des ligands inorganiques, soit avec des ligands organiques.

La solubilité des sulfures : Les sulfures qu'ils forment ont des produits de solubilité beaucoup plus faibles que ceux des sulfures des cations du troisième groupe. Ces produits de solubilité sont si faibles qu'ils sont fortement dépassés non seulement quand on fait agir le

sulfure d'ammonium, mais aussi lors de l'action d'hydrogène sulfuré dans la solution. Ce comportement permet d'effectuer une séparation efficace lors de la précipitation de ces cations au moyen de l'hydrogène sulfuré, d'autant plus qu'on peut maîtriser la concentration d'ions S^{2-} dans une solution d'hydrogène sulfuré en agissant sur le pH du milieu.

Le réactif pour le IV^{ème} groupe analytique est l'hydrogène sulfuré

La séparation quantitative des cations du IV^{ème} groupe analytique peut être réalisée, avec l'hydrogène sulfuré, si on travaille dans des conditions bien précises de température et de pH.

Remarques sous l'action du réactif de groupe

La concentration des ions S^{2-} est liée à celle des ions H_3O^+ par les constantes d'acidités d'hydrogène sulfuré selon l'équation :

$$[H_3O^+][S^{2-}] = 10^{-22}[H_2S]$$

Les concentrations à l'équilibre des espèces existantes dans une solution d'hydrogène sulfuré (selon la composition du milieu) sont présentées dans le Tableau 10

Tableau 10 Les concentrations à l'équilibre des espèces existantes dans une solution de H_2S

Composition de la solution	$[H_3O^+]$	pH	$[H_2S]$	$[S^{2-}]$
H_2S 0,1 M HCl 0,3 M	$3 \cdot 10^{-1}$	0,5	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-22}$
H_2S 0,1 M HCl 0,03 M	$3 \cdot 10^{-2}$	1,5	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-20}$
H_2S 0,1 M (Solution saturée)	10^{-4}	4,0	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-15}$
H_2S 0,1 M Solution neutre	10^{-7}	7,0	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-10}$
H_2S 0,1 M (Solution NH_3 0,2 M ou $(NH_4)_2S$ 0,1 M)	$5 \cdot 10^{-10}$	9,3	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-7}$
H_2S 0,1 M NaOH 0,2 M Na_2S 0,1 M)	10^{-13}	13,0	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-3}$

Par conséquent, à la différence des cations du III^{ème} groupe analytique qui précipitent seulement dans un milieu basique, ceux du IV^{ème} groupe analytique précipitent par l'action d'hydrogène sulfuré à partir de solutions acides, neutres ou alcalines des sels correspondants.

Pour que la précipitation soit complète, le pH du milieu ne doit pas être inférieur à 0,5, ce qui correspond à une concentration des ions H_3O^+ égale à 0,3 ion - g.L⁻¹. Si la précipitation des cations du IV^{ème} groupe analytique n'est pas réalisée dans un milieu acide le ZnS précipiterait (le ZnS se situe, d'après sa solubilité, entre les sulfures du III^{ème} et ceux du IV^{ème} groupe analytique). Mais il ne faut pas trop acidifier la solution, sinon on ne parviendrait pas à précipiter complètement le CdS et l'ion Cd^{2+} risque de rester parfois entièrement dans la solution. Comme on ne connaît pas la possibilité pratique de maintenir le pH du milieu à une valeur de 0,5 avec un mélange tampon, la meilleure possibilité est de travailler avec une solution de HCl 2N. Dans ces conditions le pH du milieu sera ~ 0,5. On ne travaille pas avec de l'acide sulfurique, parce que on peut créer les conditions pour la précipitation des sulfates peu solubles qui complique l'analyse. L'utilisation de l'acide nitrique ne convient pas, en raison de ses propriétés oxydantes qui rendent possible l'oxydation des ions sulfure en soufre élémentaire. Pour éviter la formation des solutions colloïdales de sulfures, il faut effectuer la précipitation dans une solution chaude.

Dans la pratique de laboratoire il est utile de travailler soit avec une solution aqueuse saturée d'hydrogène sulfuré, soit avec une solution de thioacétamide*.

*En pratique la source d'ions S^{2-} est fournie par l'hydrolyse de la thioacétamide:



Une solution de thioacétamide 1 mole.L⁻¹ chauffée à 100°C a une concentration ~ 0,1 mole.L⁻¹ en H₂S. A la température ordinaire, l'hydrolyse est assez lente pour pouvoir conserver un jour une solution 1 mole.L⁻¹ dans un flacon bouché sans détérioration majeure. Il faut toujours travailler avec une solution fraîche de thioacétamide.

Réactions d'identification

Les cations du IV^{ème} groupe analytique ont un comportement semblable en présence des certains réactifs inorganiques et organiques.

On présente dans le Tableau 11 les produits formés par ces cations en présence de principaux réactifs utilisés dans les laboratoires de chimie analytiques qualitative.

Tableau 11 Réactifs utilisés pour identifier les cations du IV^{ème} groupe analytique

Réactif	CATION			
	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Bi ³⁺
H ₂ S	HgS, HgCl ₂ pp. blanc ↓ H ₂ S pp. rouge ↓ H ₂ S HgS pp. noir	CuS pp. noir	CdS pp. jaun CdS + impurétés pp. orange	Bi ₂ S ₃ pp. brun - foncé
KI	HgI ₂ \xrightarrow{KI} [HgI ₄] ²⁻ pp. rouge	CuI ₂ → CuI + I ₂ pp. blanc + violet	-	BiI ₃ \xrightarrow{KI} [BiI ₄] ⁻ pp. noir coloration orange
NaOH KOH	HgO pp. jaune	Cu(OH) ₂ $\xrightarrow{t^{\circ}C}$ CuO pp. vert pp. rouge bleu	Cd(OH) ₂ pp. blanc	Bi(OH) ₃ $\xrightarrow{t^{\circ}C}$ (BiO)OH pp. blanc pp. jaunâtre
NH ₃	H ₂ NHgCl Hg NH ₂ NO ₃ Hg pp. blancs	Cu(OH) ₂ pp. bleu ↓ NH ₃ [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ coloration bleue	Cd(OH) ₂ pp. blanc ↓ NH ₃ [Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ incolore	Bi(OH) ₃ pp. blanc ↓ t [°] C (BiO)OH pp. jaunâtre
KSCN	Hg(SCN) ₂ pp. blanc ↓ SCN ⁻ [Hg(SCN) ₄] ²⁻ incolore	Cu(SCN) ₂ pp. noir ↓ H ₃ O ⁺ CuSCN pp. blanc	-	[Bi(SCN) ₄] ⁻ coloration jaune, brun - rouge
K ₄ [Fe(CN) ₆]	pp. jaune, dont la composition demeure inconnue	Cu ₂ [Fe(CN) ₆] pp. rouge - brun	Cd ₂ [Fe(CN) ₆] pp. blanc	Bi ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ pp. jaunâtre
K ₃ [Fe(CN) ₆]	pp. rouge - brun		Cd ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	Bi[Fe(CN) ₆]
K ₂ CrO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇	HgCrO ₄ pp. jaune (HgCl ₂ précipite seulement avec CrO ₄ ²⁻)	-	-	(BiO) ₂ Cr ₂ O ₇ pp. jaune
Na ₂ HPO ₄	Hg ₃ (PO ₄) ₂ pp. blanc	pp. bleu	Cd ₃ (PO ₄) ₂ pp. blanc	BiPO ₄ pp. blanc
La dithisone - milieu acide - milieu basique	Complexe interne : - jaune - orange; - rouge pourpre	Complexe interne : - violet; - rouge - brun	Complexe interne : - rouge (fraise de bois)	Complexe interne : - jaune - orange
Na ₂ S ₂ O ₃ à l'ébullition	-	Cu ₂ S pp. noir	-	Bi ₂ S ₃ pp. brun
(NH ₄) ₂ [Hg(SCN) ₄]	-	Cu[Hg(SCN) ₄] pp. vert - jaune	Cd[Hg(SCN) ₄] pp. blanc	-

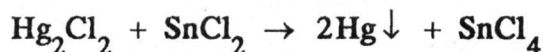
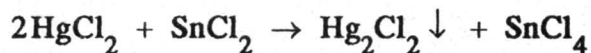
Tableau 11 Réactifs utilisés pour identifier les cations du IV^{ème} groupe analytique (suite)

Réactif	CATION					
	As(III)	As(V)	Sb(III)	Sb(V)	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺
H ₂ S	As ₂ S ₃ pp. jaune	As ₂ S ₅ + As ₂ S ₃ pp. jaune	Sb ₂ S ₃ pp. orange	Sb ₂ S ₅ pp. rouge - orange	SnS pp. jaune	SnS ₂ pp. jaune foncé
NaOH KOH	AsO ₂ ⁻	AsO ₄ ³⁻	Sb(OH) ₃ pp. blanc ↓ HO ⁻ SbO ₂ ⁻	SbO ₄ ³⁻	Sn(OH) ₃ pp. blanc ↓ HO ⁻ SnO ₂ ²⁻	Sn(OH) ₄ pp. blanc ↓ HO ⁻ SnO ₃ ²⁻
AgNO ₃	Ag ₃ AsO ₃ pp. jaune	Ag ₃ AsO ₄ pp. brun - jaune	-	-	-	-
KI	-	AsO ₃ ³⁻ + I ₂ violet	SbI ₃ pp. jaune	SbCl ₆ ³⁻ + I ₂ violet (en présence de HCl)	SnI ₂ pp. (en présence de H ₂ SO ₄ conc.)	-
CuSO ₄	CuHAsO ₃ pp. vert - jaune	-	-	-	-	-
Na ₂ S ₂ O ₃	-	-	Sb ₂ S ₃ pp. orange Sb ₂ OS ₂ pp. rouge	-	-	-
MgCl ₂ + NH ₃ + NH ₄ Cl	-	MgNH ₄ AsO ₄ pp. blanc cristallisé	-	-	-	-
(NH ₄) ₂ MoO ₄ + HNO ₃	-	(NH ₄) ₃ H ₄ [As(Mo ₂ O ₇) ₆] pp. blanc cristallisé	-	-	-	-
(NH ₄) ₃ H ₄ [P(Mo ₂ O ₇) ₆] (NH ₄) ₂ MoO ₄ + H ₃ PO ₄	-	-	-	-	coloration bleu foncé	-

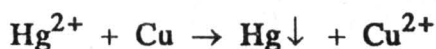
Réactions du cation Hg^{2+}

1. Réactions de réduction

- *L'action de SnCl_2* sur une solution de sel de Hg^{2+} est une réaction caractéristique pour ce cation. Il se forme un précipité blanc de Hg_2Cl_2 (connu sous le nom de calomel). Dans un excès de réactif le précipité de Hg_2Cl_2 devient progressivement gris par suite de sa réduction en mercure métallique. Les équations de ces transformations chimiques sont :



- *Le cuivre métallique* agit sur les sels de Hg^{2+} avec la formation d'un miroir grise. Pour effectuer cette réaction on dépose sur un fil (ou lamelle) en cuivre 1 - 2 gouttes de solution d'un sel de Hg^{2+} et on laisse agir quelques minutes. On observe la formation d'une tache grise. Si on frotte cette tache au moyen d'un papier filtre il y a formation d'un miroir. On peut utiliser cette réaction pour vérifier l'existence du cuivre dans certains produits.



Généralement, les métaux situés dans la série électrochimique à gauche de Hg peuvent réduire les cations Hg^{2+} à l'état de Hg métallique.

2. *La thionalide* réagit avec les sels de Hg^{2+} dans un milieu fortement acide avec la formation d'un complexe interne, peu soluble, selon l'équation de la réaction :

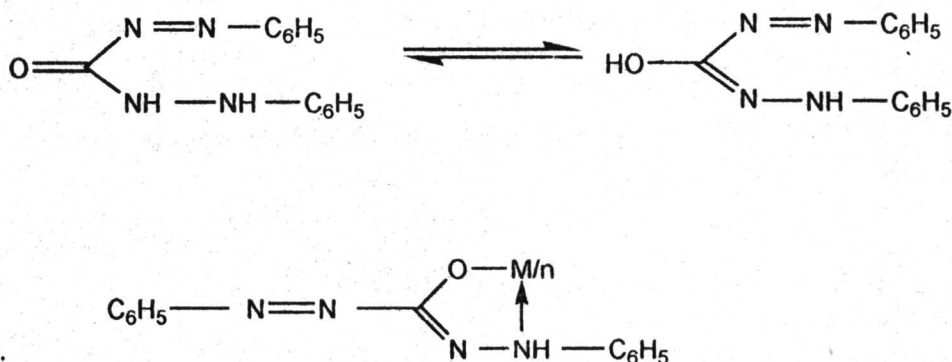
3. Réaction microcristalloscopique

On évapore presque à sec, avec précaution, une goutte de solution de sel de Hg^{2+} avec de l'acide nitrique. On ajoute au résidu une goutte de réactif obtenu en dissolvant de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ et de NH_4CNS (rapport massique 1 : 2,5) dans le plus petit possible volume d'eau. Il se forme alors des cristaux bleus de $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CSN})_4]$. La réaction est très sensible pour le cation Hg^{2+} .

4. *La diphénylcarbazine** forme avec les solutions de sels de mercure des précipités violets ou bleus dont la composition n'est pas déterminée. La sensibilité de cette réaction

s'abaisse avec la diminution du pH du milieu. Dans solutions neutres ou acétiques, d'autres cations interfèrent.

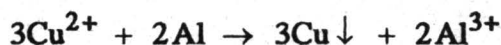
*Pour la diphenylecarbazide existe l'équilibre tautomère (I) et ce réactif forme avec les cations des métaux de transition des complexes colorés, très stables, dont la structure générale est (II) :



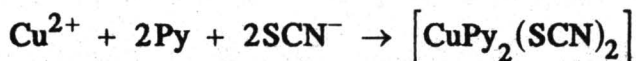
Réactions du cation Cu^{2+}

1. Réactions de réduction

L'aluminium, le fer et le zinc métallique réduisent l'ion Cu^{2+} à l'état métallique. Il se forme une masse spongieuse rouge :



2. *La pyridine* dont le symbole consacré est Py ajoutée sur une solution d'un sel de Cu^{2+} détermine l'apparition d'une coloration bleue. Le complexe ainsi formé s'appelle le *sel de Spacu*.



3. *La benzidine* en présence de cyanure de potassium. Le $\text{Cu}(\text{CN})_2$ est très instable et il est réduit au moment même de sa formation en CuCN avec libération de dicyane $(\text{CN})_2$. Aussi le cyanure cuivrique est capable d'oxyder la benzidine en formant un composé bleu. Pour réaliser la réaction on dépose sur une bande de papier - filtre, dans l'ordre indiqué, une goutte de solution à étudier, une goutte de solution de benzidine et une goutte de solution de KCN. On observe l'apparition d'une tache bleue. Les ions Fe^{2+} et Ag^+ interfèrent.

4. *La cupférone* forme en présence de sels de Cu^{2+} un précipité blanc - gris :

En présence des acides minéraux dilués on peut séparer le Cu^{2+} de Cd^{2+} et en présence de l'acétate de sodium le Cu^{2+} de Zn^{2+} .

5. *Réaction microcristalloscopique*

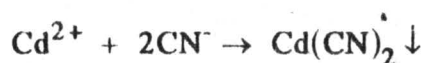
A une goutte de solution étudiée, acidulée par l'acide acétique on ajoute une goutte de solution de $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Il se forme des cristaux vert - jaune caractéristiques.

↳ *Réactions par voie sèche*

Les sels de cuivre colorent la flamme d'un bec Bunsen en bleu ou en vert.

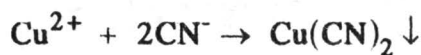
Réactions du cation Cd^{2+}

1. *Le cyanure de potassium* KCN donne avec l'ion Cd^{2+} un précipité blanc amorphe de $\text{Cd}(\text{CN})_2$ qui se dissout facilement dans un excès de réactif avec formation de l'ion complexe $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$:



Le complexe $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ se dissocie partiellement et la concentration des ions Cd^{2+} dans la solution s'avère être suffisante pour que, lors de l'action de H_2S , le produit de solubilité de CdS soit dépassé.

L'ion Cu^{2+} donne avec l'ion CN^- un précipité jaune de $\text{Cu}(\text{CN})_2$ qui est toutefois instable et se transforme, suite à une réaction de réduction, en CuCN précipité blanc. Ce dernier se dissout dans un excès de cyanure avec la formation de l'ion complexe $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$:



A la différence du complexe de $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ le complexe $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ est très stable et il n'est pas décomposé par l'action de H_2S .

Ce comportement donne la possibilité d'identifier l'ion Cd^{2+} sans séparer l'ion Cu^{2+} .

2. *L'action de la pyridine(Py) et de NH_4SCN .* A une solution d'un sel de cadmium on ajoute une solution de NH_4SCN et de la Py. Il se forme un précipité blanc de $[\text{CdPy}_4](\text{SCN})_2$.

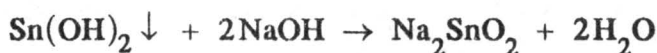
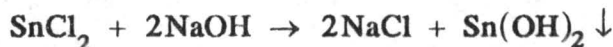
Réactions du cation Bi^{3+}

Les solutions aqueuses de l'ion Bi^{3+} sont incolores. Les sels de Bi^{3+} hydrolysent facilement; pour obtenir une solution aqueuse de Bi^{3+} il faut dissoudre d'abord le sel de Bi^{3+} dans un volume d'acide concentré et ensuite il faut diluer à l'eau distillée.

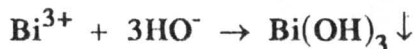
1. Réactions de réduction

Les stannites alcalins (de potassium ou de sodium) réduisent l'ion Bi^{3+} avec la formation d'un précipité noir de bismuth métallique.

Pour effectuer la réaction il faut que la solution de stannite alcalin soit fraîche préparée. Pour cela on ajoute à froid, à une solution de SnCl_2 un excès de base (NaOH ou KOH 2N) pour que le précipité de $\text{Sn}(\text{OH})_2$ formé se dissolve avec formation du stannite :



A la solution ainsi obtenue on ajoute goutte à goutte une solution d'un sel de Bi^{3+} . On observe la formation d'un précipité noir de Bi métallique :



2. *La thiourée* : $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ donne un complexe jaune avec les sels de Bi^{3+} . La réaction s'effectue à partir des solutions acides.

3. Réaction microcristalloscopique

Dans une goutte de solution chlorhydrique d'un sel de Bi^{3+} on met un grain de KI, puis un grain de RbCl (ou de CsCl). Il se forme des cristaux rouges, hexagonaux d'un sel complexe $\text{Rb}_2[\text{BiI}_5] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (ou de $\text{Cs}_2[\text{BiI}_5] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$). L'ion Sb^{3+} donne des cristaux analogues.

Le sous - groupe de thio - acides

Les thiosels dérivent des thioacides correspondants :

- l'acide thioarsénieux $\text{H}_3\text{AsS}_3 \rightarrow \text{AsS}_3^{3-}$;
- l'acide thioarsénique $\text{H}_3\text{AsS}_4 \rightarrow \text{AsS}_4^{3-}$;
- l'acide thiostannique $\text{H}_2\text{SnS}_3 \rightarrow \text{SnS}_3^{2-}$;
- l'acide thioantimonieux $\text{H}_3\text{SbS}_3 \rightarrow \text{SbS}_3^{3-}$;
- l'acide thioantimonique $\text{H}_3\text{SbS}_4 \rightarrow \text{SbS}_4^{3-}$.

Comme il a été déjà précisé les sulfures formés par les cations de ce sous - groupe ont un caractère acide. Ce comportement est lié à la position des éléments correspondants dans le système périodique. Ces éléments manifestent des propriétés métalloïdiques se traduisant par le caractère acide de leurs oxydes et sulfures. Dans la règle générale, le caractère acide doit être nettement marqué pour les éléments As et Sb, surtout à leur degré d'oxydation le plus élevé (c'est à dire pour As_2S_5 et Sb_2S_5). Quant à l'élément Sn le caractère acide n'est caractéristique que pour le sulfure, dont le Sn a le degré d'oxydation le plus élevé : SnS_2 . Le sulfure SnS a un caractère basique et ne donne pas de thiosels. Par conséquent, lorsqu'on sépare ce sous - groupe il faut oxyder l'ion Sn^{2+} en ion Sn^{4+} .

Il est difficile à fixer une limite nette entre les sulfures basiques et les sulfures acides parce que le comportement des composés est très lié aux conditions réactionnelles.

Réactions des cations As(III) et As(V)

L'arsenic trivalent se trouve dans solution à l'état d'anions AsO_3^{3-} ou AsO_3^- (anion métaarsénite). Si on acidifie les solutions contenant ces anions, il se forme une quantité notable de cations As^{3+} .

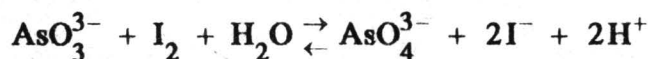
L'arsenic pentavalent donne presque exclusivement des anions AsO_4^{3-} (ou HASO_4^{2-}). Tous ces ions sont incolores.

Les composés d'arsenic sont très toxiques.

L'acide arsénieux et l'acide arsénique et leurs sels (arsénites et arséniates) sont les composés de l'arsenic les plus communs.

Réactions d'ions arsénite AsO_3^{3-}

Une solution d'iode oxyde l'ion AsO_3^{3-} en AsO_4^{3-} . Par suite de cette réaction la coloration brune caractéristique des solutions d'iode disparaît. L'équation de la réaction est la suivante :



Comme le potentiel d'oxydo - réduction du couple $\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}$ ($\epsilon^\circ = +0,57 \text{ V}$) est supérieur à celui du couple $\text{I}_2 / 2\text{I}^-$ ($\epsilon^\circ = +0,54 \text{ V}$) la réaction a tendance à s'effectuer de droite à gauche. Pour déplacer l'équilibre vers la formation des produits de réactions on ajoute au milieu réactionnel de NaHCO_3 solide (avant d'ajouter goutte à goutte la solution d'iode). Le carbonate acide de sodium a le rôle de fixer les protons issus de la réaction .

Réactions d'ions arséniate AsO_4^{3-}

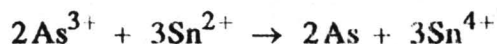
1. Réactions microcristallographiques

- *L'action de la mixture magnésienne.* Il est bon d'effectuer la réaction de formation de cristaux de $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ (présentée dans le Tableau) comme réaction microcristallographique. Pour cela, on met sur un porte - objet une goutte de solution d'arséniate et une goutte de solution de mixture magnésienne et on examine les cristaux formés au microscope (Fig.). L'ion arsénite peut former des cristaux analogues si sa concentration dépasse 0,5 à 1%.

- *L'action de l'acétate de calcium :* $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$. On met dans une goutte de solution ammoniacale d'arséniate de petits cristaux d'acétate de calcium et on les couvre avec une lamelle pour protéger contre l'action de CO_2 atmosphérique. Il se forme d'abord un précipité amorphe, qui donne rapidement naissance à des cristaux de $\text{CaNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2. Réduction des composés de As(III) et de As(V) en As et H_3As . Pour rechercher de petites quantités d'arsenic on emploie souvent les réactions de réduction de composés de As(III) et de As(V) en As et H_3As .

La réduction des cations As(III) et As(V) en As peut être effectuée par action d'une solution saturée de SnCl_2 dans HCl concentré :



On peut identifier l'arsenic en présence d'autres cations à l'aide de cette réaction si on opère de la façon suivante. On met dans un creuset quelques gouttes de solution à étudier et on ajoute par petites quantités des solutions de NH_3 , de H_2O_2 et de MgCl_2 . L'eau oxygénée oxyde les composés de l'arsenic trivalent en AsO_4^{3-} qui forme avec l'ammoniaque et le sel de magnésium un précipité de $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$. On évapore lentement la solution à sec et on calcine fortement pour obtenir la volatilisation (sous la hotte à grand tirage !). La calcination transforme $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ en pyroarséniate de magnésium $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ non volatil, qui reste dans le creuset. On fait agir sur le résidu sec, après refroidissement quelques gouttes de solution saturée de SnCl_2 dans HCl concentré et on chauffe légèrement. En présence d'arsenic, on observe la brunissement de la solution ou la formation d'un précipité noir d'arsenic élémentaire.

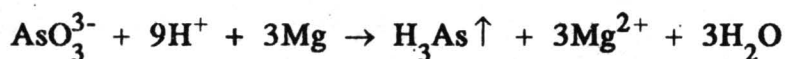
3. *La formation de l'arséniure d'hydrogène gazeux.* La formation de l'arséniure d'hydrogène gazeux peut avoir lieu soit dans un milieu acide soit dans un milieu basique.

- *Réaction dans un milieu acide*

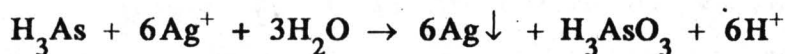
On introduit dans un creuset un volume de 1 à 2 mL de solution de HCl et on pose le creuset sur un papier filtre. On imprègne le papier (à côté du creuset) avec une goutte de solution de AgNO_3 , on met ensuite dans le creuset une grenaille de magnésium (ou de zinc - dans ce cas il faut prendre de HCl concentré) métallique et on recouvre aussitôt le creuset avec le côté du papier humecté et le tout avec un bêcher. Après quelques minutes on examine le papier : s'il n'a pas noirci, les réactifs sont purs et on peut passer à la recherche de l'arsenic.

A ce fins, on recommence l'expérience décrite ci - dessus en mettant dans le creuset, outre HCl et le magnésium (ou le zinc), une très petite quantité (2 à 3 gouttes) de solution à étudier. En présence d'arsenic, le papier noircit rapidement par suite de la formation de Ag métallique. Les équations des réactions sont :

- dans le creuset :



- sur le papier filtre :



L'antimoine forme dans les mêmes conditions l'antimoniure d'hydrogène gazeux H_3Sb . Dans un milieu basique, l'antimoine n'est pas réduit et ne gêne pas la réaction.

- *Réaction dans un milieu basique*

La réduction dans un milieu basique se fait de la même façon, utilisant cette fois une solution de NaOH concentrée (20 à 25%) et de la poudre d'aluminium.

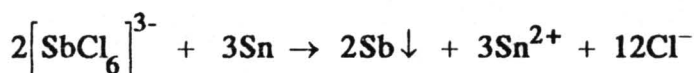
Réactions des cations Sb(III) et Sb(V)

De même que l'arsenic, l'antimoine donne deux séries de composés. Dans l'une il est trivalent, dans l'autre il est pentavalent.

Les solutions de sels d'antimoine sont incolores.

Réactions des ions Sb(III)

1. *Réduction de Sb(III) en Sb métallique par Sn.* On met sur une feuille d'étain une goutte de solution de sel de Sb^{3+} et on laisse reposer. Il se forme une tache noire de Sb métallique. L'équation de la réaction est la suivante :



La tache d'antimoine ne disparaît pas si on la traite par une goutte de solution fraîche de NaBrO (différence avec l'arsenic).

2. *La formation de l'antimoniure d'hydrogène gazeux H_3Sb .* L'antimoine forme dans les mêmes conditions que l'arsenic (page.) l'antimoniure d'hydrogène gazeux H_3Sb . Dans un milieu basique, l'antimoine n'est pas réduit.

3. *L'oxydation de Sb(III) en Sb(V).* L'oxydation de Sb^{3+} en Sb^{5+} peut être réalisée sous l'action de divers oxydants, tels que : $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $KBrO_3$ ou $NaNO_2$.

4. *Réaction avec la rhodamine B.* A 1 mL de solution d'un sel de Sb^{3+} on ajoute 3 mL d'une solution concentrée de HCl et 1 mL d'une solution 1 M de $NaNO_2$. Le Sb^{3+} s'oxyde en Sb^{5+} avec la formation d'anion $[SbCl_6]^-$. Après avoir laissé reposer le contenu du tube à essai au moins une minute pour que la réaction s'achève, on ajoute quelques gouttes de solution jaune fluorescente de rhodamine B. Il se forme un produit d'association ionique (Fig. 11) bleu ou violet (qui peut être extrait par de l'éther éthylique). En absence de l'antimoine la coloration est rose.

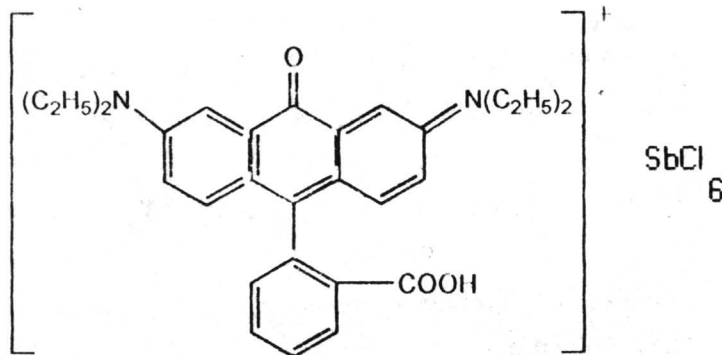


Fig. 11 Le produit d'association ionique entre le cation de la rhodamine B et l'anion $[SbCl_6]^-$

Réactions des cations Sn^{2+} et Sn^{4+}

L'étain donne deux séries de composés : les sels de l'oxyde stanneux dans lesquels il est divalent et ceux de l'oxyde stannique dans lesquels il est tétravalent.

Les solutions des sels d'étain sont incolores.

Réactions des ions Sn^{2+}

Les plus importantes réactions utilisées dans la pratique mettent en évidence le caractère de réducteur de l'ion Sn^{2+} . Le potentiel du couple Sn^{4+} / Sn^{2+} est $\epsilon^{\circ} = +0,15$ V et il peut donc réduire les oxydants faisant partie d'un couple qui a un potentiel d'oxydo - réduction plus élevé.

On peut étudier cette réaction en réduisant le Hg^{2+} en Hg_2Cl_2 , le $Bi(OH)_3$ en Bi métallique et même l'acide picrique.

1. **Réduction de l'acide picrique.** On ajoute dans un tube à essai 5 mL de solution à étudier, 1 mL d'acide picrique et goutte à goutte une solution d'ammoniaque jusqu'à la formation d'un précipité de $Sn(OH)_2$ et puis on chauffe. L'acide picramique formé colore la solution et le précipité en rouge. Cette réaction n'est gênée que par les ions d'argent et de mercure qui sont réduits à l'état de métal libre et leur tinte noir empêche l'observation de la coloration rouge.

Réactions des ions Sn^{4+}

1. **La cupférone** Une solution aqueuse de cupférone 5% forme à partir des solutions chlorhydriques de Sn^{4+} un précipité blanc peu soluble.

Analyse d'un mélange de cations du IV^{ème} groupe analytique

L'échantillon reçu pour l'analyse est divisé en trois parties, dont l'une est mise dans un bêcher. Afin d'éviter la réaction d'hydrolyse des sels et aussi pour ajuster le pH du milieu à une valeur $\sim 0,5$ on ajoute sur le mélange solide ~ 4 mL de solution de HCl concentré. Une fois la solubilisation achevée on dilue à 25 mL avec de l'eau distillée. On vérifie le pH de la solution ainsi obtenue à l'aide du papier de pH. On chauffe la solution obtenue presque à l'ébullition et on y fait agir une solution de thioacétamide (T.A.A.) 5%. Il faut chauffer quelques minutes que la réaction de précipitation soit complète. Pour vérifier que la précipitation a été complète on laisse un peu le précipité se déposer et on ajoute dans le bêcher quelques gouttes de solution de thioacétamide. Si on observe la formation d'un précipité au long de la goutte on ajoute de la T.A.A. et on réchauffe la solution. Lorsque la précipitation est complète, on filtre le précipité et on le lave à l'eau chaude (qui peut contenir une petite quantité de chlorure d'ammonium).

L'analyse du précipité

L'entonnoir qui contient le papier - filtre avec le précipité de sulfures est fixé au-dessus d'un bêcher (bien lavé à l'eau et à l'eau distillée). A l'aide d'une baguette en verre on fait un petit trou à la base du papier filtre et le précipité est entraîné avec une solution de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$. Une fois le précipité passé dans le bêcher on chauffe avec précaution le mélange obtenu à 40 - 50°C. Les sulfures d'arsenic, d'étain et d'antimoine forment des thiosels solubles, tandis que les sulfures de mercure, de cuivre, de cadmium et de bismuth ne se solubilisent pas. On filtre de nouveau : dans le filtrat on recherche l'existence des cations d'arsenic, de l'étain et d'antimoine et dans le précipité celle des cations de mercure, de cuivre, de cadmium et de bismuth.

L'analyse du précipité qui contient les sulfure de mercure, cuivre, cadmium et bismuth

On transfère le précipité des sulfures, après lavage, dans une capsule de porcelaine, on y ajoute quelques gouttes de KNO_2 pour accélérer la réaction et on le fait bouillir avec HNO_3 2N (on travaille sous la hotte). Tous les sulfures, sauf HgS , se dissolvent. On filtre le résidu non dissous et le précipité obtenu est transféré dans une capsule de porcelaine dans laquelle on ajoute une petite quantité d'eau régale et on la chauffe avec précaution (toujours sous la hotte). Le HgS est dissous dans la solution obtenue on cherche les ions Hg^{2+} .

Dans le filtrat obtenu lors de la séparation du HgS on ajoute un excès de solution d'ammoniacale (jusqu'à une odeur persistante). Si le cuivre existe dans le mélange, la couleur

de la solution est bleu foncé due à la formation du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. L'ion Bi^{3+} précipite sous forme d'hydroxyde, précipité blanc, alors que les ions Cu^{2+} et Cd^{2+} forment des complexes solubles avec l'ammoniaque. Le Bi^{3+} est identifié dans le précipité avec le stannite alcalin et le filtrat est analysé comme suit : en absence de l'ion cuivre, on acidule la solution ammoniacale par une solution de HCl 2 N et on ajoute de la T.A.A 5%; un précipité jaune de CdS indique l'existence de l'ion Cd^{2+} . Pour identifier l'ion Cd^{2+} en présence de l'ion Cu^{2+} on ajoute dans la solution ammoniacale quelques gouttes d'une solution de KCN jusqu'à la décoloration et encore ~ 2 mL pour s'assurer de la formation de cyanures complexes. Suite de l'addition d'une solution de T.A.A 5% le Cd^{2+} précipite sous forme de CdS, précipité jaune et le cuivre reste dans la solution sous forme de complexe de $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$.

L'analyse du filtrat qui contient les cations d'arsenic, de l'étain et d'antimoine

Le filtrat qui contient les thioels est traité par une solution de HCl 2 N et chauffé pour l'élimination de l'excès de H_2S . Les thioels sont détruits. Les sulfures qui leur correspondent précipitent (il peut se former aussi du soufre). Le précipité est séparé et passé à l'aide d'une baguette en verre dans un bêcher ou on ajoute de HCl concentré. Le bêcher est chauffé ~ 5 minutes : les sulfures d'étain et d'antimoine se dissolvent avec la formation des ions $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ et $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, tandis que le sulfure d'arsenic reste sous forme de précipité. On filtre et le précipité de As_2S_5 est soit dissous dans HNO_3 concentré soit dans une solution de NH_3 concentré et de H_2O_2 6%; dans les deux cases après dissolution du sulfure on fait des réactions d'identification pour l'ion AsO_4^{3-} .

Dans le filtrat qui contient les ions $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ et $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ on ajoute un clou en fer (ou une petite feuille de fer) et on observe la formation de l'antimoine métallique que l'on peut ainsi séparer de la solution. Dans le filtrat il reste les ions Sn^{2+} qui seront identifiés à l'aide d'une solution de HgCl_2 .

Le schéma de séparation est présenté dans la Fig. 12.

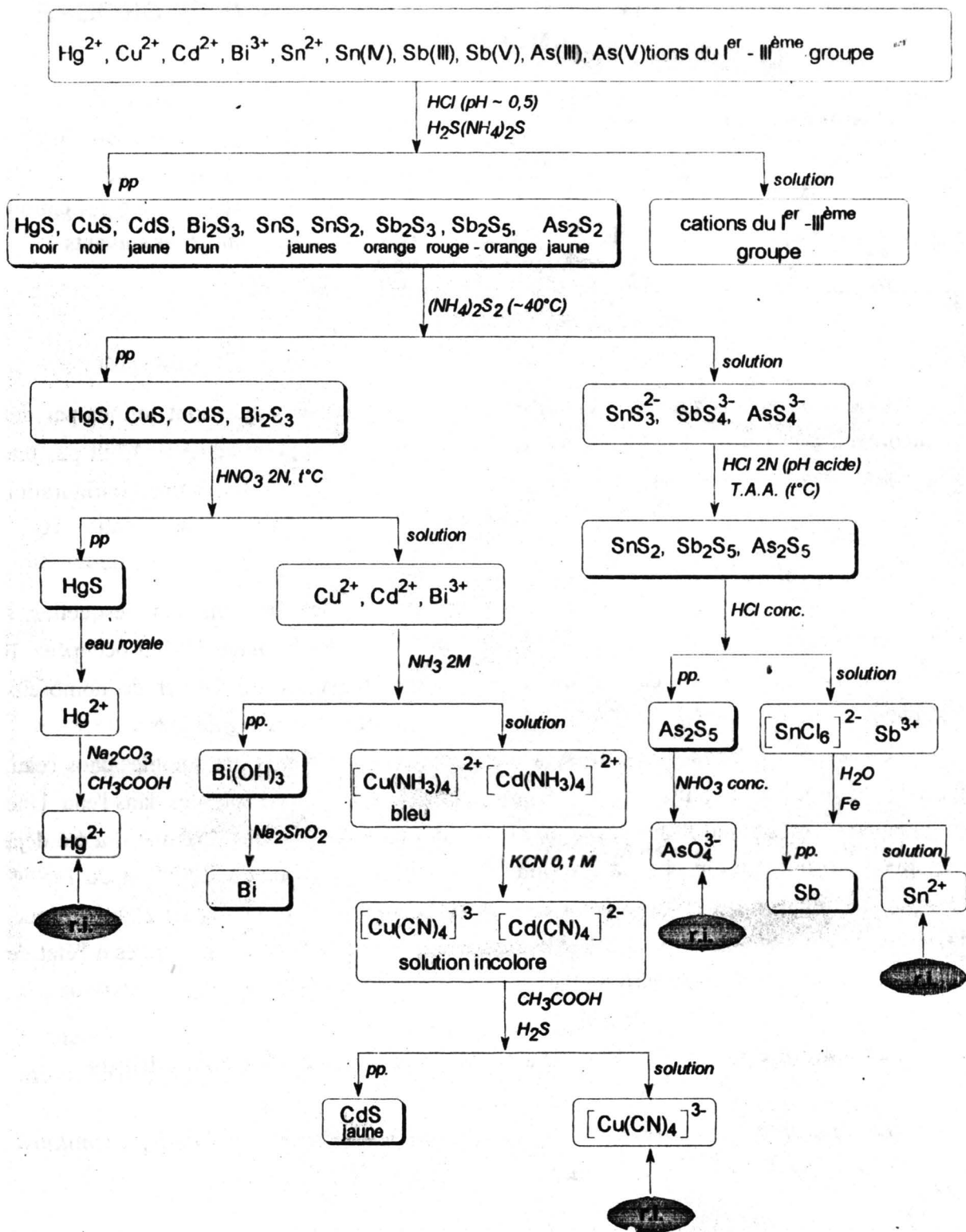
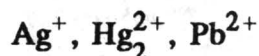


Fig. 12 Schéma de l'analyse d'un mélange des cations du IV^{ème} groupe analytique

REACTIONS ET ANALYSE DES CATIONS DU VÈME GROUPE ANALYTIQUE

Caractéristiques générales

Le Vème groupe analytique est formé par les cations Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Au^+ , Cu^+ , Tl^+ , parmi lesquels on étudie couramment les suivants :



Les propriétés rédox : Les cations du Vème groupe analytique sont formés par des éléments qui font partie des groupes très différents du système périodique. Ils n'ont pas une structure électronique périphérique unitaire. Les cations Au^+ et Cu^+ ont une configuration électronique périphérique de $18 e^-$, les cations Pb^{2+} et Tl^+ de $(18 + 2) e^-$ et le cation Hg_2^{2+} de $(18 + 1) e^-$.

Les complexes : Les cations de ce groupe ont des configurations dans lesquelles, à l'état fondamental, conformément au principe d'édification, les orbitales d sont occupées. Il est caractéristique pour les cations du Vème groupe analytique de former de nombreux complexes, soit avec des ligands inorganiques, soit avec des ligands organiques.

La solubilité des sels formés : A l'exception des azotates, sels très solubles dans l'eau, les autres composés des cations du Vème groupe analytique sont peu solubles dans l'eau. Une importance dans la pratique analytique ont les chlorures de ces cations. Comme il a été déjà expliqué, en raison d'empêcher la réaction d'hydrolyse des cations du IIIème et du IVème groupe analytique, il est utile d'ajouter dans la solution à analyser de l'acide chlorhydrique. Dans ces conditions, les cations du Vème groupe analytique se trouvent précipités à l'état de chlorures, ce qui donne la possibilité de les séparer des tous les autres groupes analytiques.

Le réactif pour le Vème groupe analytique est l'acide chlorhydrique

La séparation des cations du Vème groupe analytique peut être réalisée, quantitative avec une solution de HCl 1 mole.L^{-1} au froid.

Remarques sous l'action du réactif de groupe

La précipitation avec la solution d'acide chlorhydrique a lieu au froid. Tous les cations forment des précipités blancs. Le précipité de PbCl_2 est soluble dans l'eau chaude; ce comportement aide à séparer le PbCl_2 de AgCl et de Hg_2Cl_2 .

Il a été déjà remarqué que les cations du Vème groupe analytique forment des sels insolubles avec différents anions.

On présente dans le Tableau 12 les produits formés par ces cations en présence de leurs principaux réactifs.

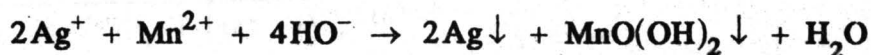
Réactions du cation Ag^+

Dans les solutions aqueuses l'ion Ag^+ est incolore.

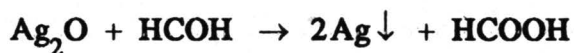
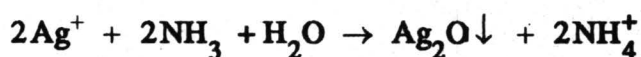
Réactions de réduction

L'ion Ag^+ a un potentiel normal d'oxydation relativement élevé ($\varepsilon^\circ = 0,81 \text{ V}$) et peut être réduit en argent métallique par différents réducteurs.

- **Réduction par les ions Mn^{2+} .** Cette réaction se fait sur un papier - filtre sur lequel on dépose une goutte de solution d'un sel de Ag^+ et une goutte d'une solution de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. La présence de l'ion Ag^+ détermine le noircissement instantané de la tache si on ajoute aussi une goutte d'une solution d'une base forte. L'équation de la réaction est la suivante :



- **Réduction par le formaldéhyde.** Dans un tube à essai bien lavé de tout corps gras on met quelques gouttes d'une solution de sel d'argent et on la dilue avec 10 gouttes d'eau. On ajoute 8 - 10 gouttes d'une solution de NH_3 2N et quelques gouttes d'une solution de formaldéhyde. Si on plonge le tube à essai dans l'eau chaude, il se forme sur ses parois un miroir brillant d'argent métallique, selon l'équation :



Réactions du cation Hg_2^{2+}

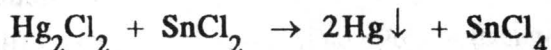
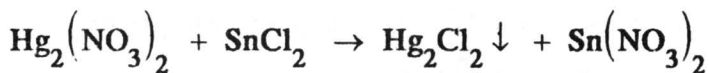
Dans les solutions aqueuses l'ion Hg_2^{2+} est incolore. Tous les sels de mercure sont toxiques.

Tableau 12 Réactifs utilisés pour identifier les cations du V^{ème} groupe analytique

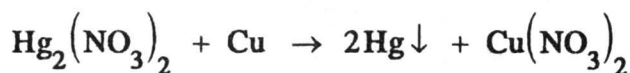
Réactif	CATION		
	Ag ⁺	Hg ₂ ²⁺	Pb ²⁺
HCl	AgCl pp. blanc insoluble dans l'eau aussi au foid qu'à la température	Hg ₂ Cl ₂ pp. blanc insoluble dans l'eau aussi au foid qu'à la température	PbCl ₂ pp. blanc soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'eau froide
KI	AgI pp. jaune pal	Hg ₂ I ₂ pp. vert - jaunâtre	PbI ₂ pp. jaune (soluble dans l'eau chaude)
H ₂ S	Ag ₂ S pp. noir	HgS + Hg pp. noir	PbS pp. noir
NaOH, KOH	Ag ₂ O pp. noir	Hg ₂ O pp. noir	Pb(OH) ₂ $\xrightarrow{HO^-}$ PbO ₂ ²⁻ pp. blanc incolore
NH ₃ (excès de réactif)	Ag ₂ O ↓ 2NH ₃ [Ag(NH ₃) ₂] ⁺ incolore	$\begin{matrix} \text{Hg} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Hg} \end{matrix}$ NH ₂ NO ₂ + Hg pp. blanc pp. noir	sels basiques par exemple : Pb(OH)Cl
KSCN (excès de réactif)	AgSCN → [Ag(SCN) ₂] ⁻ pp. blanc incolore	-	Pb(SCN) ₂ → [Pb(SCN) ₄] ²⁻ pp. blanc incolore
K ₂ CrO ₄	Ag ₂ CrO ₄ pp. rouge - brique soluble dans acide nitrique et ammoniaque	PbCrO ₄ pp. jaune soluble dans les solutions de bases fortes et peu soluble dans une solution d'acide nitrique	Hg ₂ CrO ₄ pp. rouge insoluble dans l'acide nitrique et dans les solutions de bases
K ₂ Cr ₂ O ₇	Ag ₂ Cr ₂ O ₇ r. microcristalloscopique	PbCrO ₄ pp. jaune	-
Na ₂ S ₂ O ₃	Ag ₂ S ₂ O ₃ $\xrightarrow{\text{temps}}$ pp. jaune pp. blanc ↓ 3S ₂ O ₃ ²⁻ ↓ Temps 2[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻ pp. rouge - brun incolore ↓ H ₂ SO ₄ , t°C ↓ Temps Ag ₂ S Ag ₂ S noir noir	-	PbS ₂ O ₃ pp. blanc ↓ 2S ₂ O ₃ ²⁻ [Pb(S ₂ O ₃) ₃] ⁴⁻ incolore
Na ₂ HPO ₄	Ag ₃ HPO ₄ pp. jaune	Hg ₆ (PO ₄) ₂ pp. blanc	Pb ₃ (PO ₄) ₂ pp. blanc
K ₄ [Fe(CN) ₆]	Ag ₄ [Fe(CN) ₆] pp. blanc	Hg ₄ [Fe(CN) ₆] pp. jaune pal	Pb ₂ [Fe(CN) ₆] pp. blanc
K ₃ [Fe(CN) ₆]	Ag ₃ [Fe(CN) ₆] pp. rouge - brique	Hg ₃ [Fe(CN) ₆] pp. vert - jaune	-
La dithizone	coloration jaune (dans un milieu acide)	-	coloration rouge brique (milieu neutre ou faiblement basique)

Réactions de réduction

- **Réduction par une solution de SnCl₂**. Par action d'un excès d'une solution de SnCl₂ sur une solution d'un sel de Hg₂²⁺ il se forme un précipité blanc de Hg₂Cl₂, qui vire au gris en se réduisant en Hg métallique. Les équations des réactions qui se produisent sont :

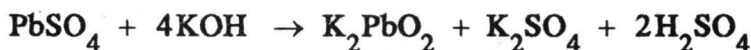


- **Réaction sur une lame de cuivre**. Si on dépose une goutte de solution de Hg₂(NO₃)₂ sur une lame de cuivre polie et qu'on attende quelque temps, il apparaît une tache grise de mercure métallique :



Réactions du cation Pb²⁺

1. **L'acide sulfurique et les sulfates solubles** précipitent l'ion Pb²⁺ sous forme d'un précipité blanc de PbSO₄. Le précipité se dissout à chaud dans les solutions de bases fortes avec la formation des plombites :



2. Réaction microcristalloscopique

On mélange sur un porte - objet une goutte de solution d'un sel de Pb²⁺ et une goutte de solution de Cu(CH₃COO)₂ 1% et on évapore à sec avec précaution. On laisse se refroidir et on reprend le résidu sec par une goutte de solution de CH₃COONH₄ et une autre de KNO₂ dans l'acide acétique 50%. Il précipite des cristaux noirs, cubiques de K₂Pb[Cu(NO₂)₆]. C'est la réaction la plus caractéristique pour l'ion Pb²⁺.

Analyse d'un mélange de cations du Vème groupe analytique

Le mélange à analyser est divisé en trois parties.

La solubilisation d'une partie de l'échantillon à analyser se fait avec une solution d'acide chlorhydrique. Par l'action d'une solution de HCl 1 N les cations du Vème groupe analytique précipitent sous forme de chlorures insolubles. Le mélange de chlorures est séparé par filtration. Sous l'entonnoir qui contient le papier - filtré avec le précipité de $PbCl_2$, $AgCl$ et de Hg_2Cl_2 on met un bêcher propre. Le papier filtre est lavé à l'eau distillée chaude : le $PbCl_2$ passe dans la solution cueillie dans le bêcher. A partir de cette solution, après refroidissement, on fait de réactions d'identification pour l'ion Pb^{2+} .

Sous l'entonnoir qui contient le papier - filtre ayant maintenant seulement le mélange de $AgCl$ et de Hg_2Cl_2 on met un autre bêcher propre. On ajoute sous les précipités une solution de NH_3 2 N : l'apparition d'une tache noir sur le papier - filtre indique la présence du mercure. Dans le filtrat on ajoute une solution de HNO_3 2 M. La formation d'un précipité de $AgCl$ prouve la présence d'ion Ag^+ dans le mélange à analyser.

Le schéma de séparation est présente dans la Fig. 13.

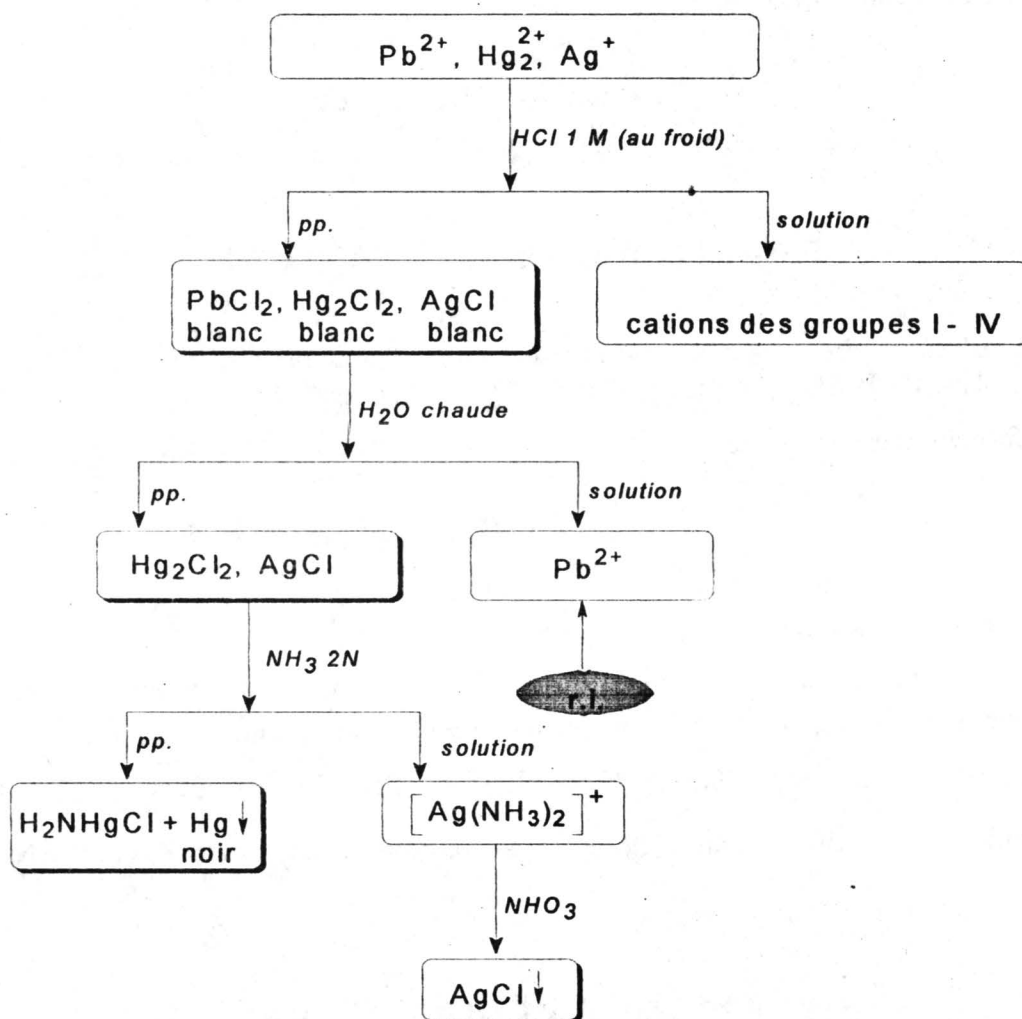


Fig. 13 Schéma de l'analyse d'un mélange des cations du Vème groupe analytique

REACTIONS ET ANALYSE D'UN MELANGE DES ANIONS

La classification des anions en groupes analytiques, bien que soit moins rigoureuse que celle des cations, est basée par leur comportement différent en présence d'un certain réactif. Ce réactif est appelé aussi réactif de groupe parce qu'il réagit de la même façon avec un groupe des anions.

La classification des anions sert seulement pour obtenir des informations en ce qui concerne la présence ou l'absence d'un groupe des anions et ne sert pas pour la séparation fractionnée d'un mélange des anions dans le but d'une analyse ultérieure, comme il était le cas pour les mélanges des cations. En fonction des résultats obtenus, suite à l'action d'un réactif de groupe, on peut imaginer dans chaque cas une marche logique de l'analyse. On peut identifier, dans des volumes séparés de solution initiale, les anions dont la présence a été certifiée par les produits formés avec le réactif de groupe.

Les réactifs de groupe sont classifiés, d'après leur action sur les anions dans :

1. *Réactifs qui réagissent avec la formation des gazes* : les acides minéraux dilués :
 HCl et H_2SO_4 .
2. *Réactifs qui réagissent les anions avec la formation de précipités* :
 - $\text{BaCl}_2 + \text{CaCl}_2$ dans un milieu neutre;
 - AgNO_3 dans une solution 2 N de HNO_3 .
3. *Réactifs réducteurs* : KI
4. *Réactifs oxydants* : KMnO_4 , HNO_3 concentré, H_2SO_4 concentré, une solution de I_2 dans KI .

Etant donné qu'on ne peut pas grouper les produits de réactions issus de l'action de réactifs oxydants ou réducteurs d'après l'une des propriétés observables, il est consacré de classier les anions selon l'action de réactifs qui réagissent avec la formation de produits de réaction similaires : gazes ou précipités.

Dans le Tableau 13 sont présentés les groupes des anions, les réactifs et les produits de réaction issus de l'action de réactifs sur l'anion concerné.

Tableau 13 Les groupes des anions, les réactifs et les produits de réaction

GROUPE	ANION	REACTIF DE GROUPE	PRODUITS DE REACTION
I	CO_3^{2-} CN^- S^{2-} SO_3^{2-} $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ NO_2^- ClO^-	HCl 2 N ou H_2SO_4 2 N	GAZES $\text{CO}_2 \uparrow$ gaz incolore et inodore $\text{HCN} \uparrow$ gaz incolore $\text{H}_2\text{S} \uparrow$ gaz incolore, odeur caractéristique $\text{SO}_2 \uparrow$ gaz incolore, odeur aiguë $\text{SO}_2 \uparrow$ avec le temps se dépose le S élémentaire $\text{NO} + \text{NO}_2 \uparrow$ gazes rouges - bruns, odeur aiguë $\text{Cl}_2 \uparrow$ gaz jaune - vert, odeur aiguë
II	AsO_3^{3-} AsO_4^{3-} CrO_4^{2-} MnO_4^- SO_4^{2-} SiO_3^{2-} PO_4^{3-} BO_2^- BrO_3^- F^-	$\text{BaCl}_2 + \text{CaCl}_2$ dans un milieu neutre	PRECIPITES $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2 \downarrow$ précipité blanc $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \downarrow$ précipité blanc $\text{BaCrO}_4 \downarrow$ précipité jaune $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2 \downarrow$ précipité rouge $\text{BaSO}_4 \downarrow$ précipité blanc $\text{BaSiO}_3 \downarrow$ précipité blanc $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow$ précipité blanc $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2 \downarrow$ précipité blanc $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \downarrow$ précipité blanc $\text{CaF}_2 \downarrow$ précipité blanc
III	Cl^- Br^- I^- SCN^-	AgNO_3 1 N + HNO_3 2 N	PRECIPITES $\text{AgCl} \downarrow$ précipité blanc $\text{AgBr} \downarrow$ précipité blanc $\text{AgI} \downarrow$ précipité jaune $\text{AgSCN} \downarrow$ précipité jaune - pal
IV	NO_3^- ClO_3^- ClO^-	Ils n'ont pas un réactif de groupe	

Mise dans la solution d'un mélange à analyser

Si l'échantillon à analyser ne contient pas de métaux lourds, qui empêchent l'identification des anions, il peut se dissoudre soit seulement au moyen d'eau distillée soit au moyen d'eau distillée et des quelques acides tels que l'acide acétique, l'acide sulfurique ou l'acide acétique. A partir de la solution résultée on identifie les anions, sauf celui qui provient de l'acide utilisé pour la dissolution.

Si l'échantillon à analyser contient des métaux lourds, qui empêchent l'identification des anions on travaille comme suit :

- dans un Erlenmeyer de 50 mL on introduit 1/3 de l'échantillon à analyser, 10 -15 mL solution de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \sim 20\%$ et on chauffe à l'ébullition pendant 5 minutes. La majeure partie des métaux lourds précipite sous forme des carbonates neutres ou basiques et les anions vont passer dans la solution sous forme des sels de sodium (exception font les anions : S^{2-} et PO_4^{3-}). Le précipité ainsi obtenu est filtré, le filtrat est neutralisé (comme règle générale au moyen de l'acide acétique) et le CO_2 est éliminé du système par chauffage. A partir de cette solution on identifie par suite les anions, sauf celui de l'acide utilisé pour la neutralisation.

Le filtrat obtenu après la séparation des métaux lourds est nommé l'extrait carbonique.

Dans cette solution on retrouve, s'ils sont présents dans le mélange à analyser, les cations des métaux ayant un caractère amphotère: Al, Zn, Sn. Ceux ci sont présents sous forme de : $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Suite à la réaction de neutralisation, à partir de ces anions complexes on obtient les hydroxydes correspondants : $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et $\text{Sn}(\text{OH})_2$, précipités qui sont éliminés par une réaction de filtration.

Si le mélange à analyser contient les cations Cu^{2+} et NH_4^+ le filtrat a une couleur bleue, due à la formation de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. La décomposition de ce complexe est réalisée par chauffage de l'extrait carbonique avec un excès de NaOH. On obtient à la fin un précipité de CuO.

Les anions : CO_3^{2-} , S^{2-} et PO_4^{3-} sont identifiés à partir de l'échantillon à analyser.

Si à l'analyse des cations on a mis en évidence le Mn(VII) sous forme de MnO_4^{2-} et le Cr(VI) sous forme de CrO_4^{2-} ou de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, on effectue d'abord une réaction de réduction de ces ions. Cette réaction empêche l'obtention d'un extrait carbonique coloré en violet ou jaune.

Réactions d'identification des anions

Les principaux réactifs utilisés pour l'identification des anions ainsi que les produits de réactions obtenus, sont présentés dans le Tableau 14 .

Tableau 14 Les principaux réactifs utilisés pour l'identification des anions

ANION	Réactif (condition de réaction)			
	H ₂ SO ₄		AgNO ₃	BaCl ₂
	dilué	concentré		
CO ₃ ²⁻	CO ₂ ↑	-	Ag ₂ CO ₃ ↓ blanc, soluble dans les acides	BaCO ₃ ↓ blanc, solubles dans HCl, HNO ₃ , CH ₃ COOH BaCO ₃ ↓ $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ BaSO ₄ ↓
CN ⁻	HCN ↑	-	[Ag(CN) ₂] ⁻ $\xrightarrow{\text{AgNO}_3}$ Ag[Ag(CN) ₂] ↓ insoluble dans les acides dilués soluble dans NH ₃ , (NH ₄) ₂ CO ₃ , KCN	-
S ²⁻	H ₂ S ↑	-	Ag ₂ S ↓ insoluble dans NH ₃ , soluble à la température dans HNO ₃ dilué	-
SO ₃ ²⁻	SO ₂ ↑	-	Ag ₂ SO ₃ ↓	-
S ₂ O ₃ ²⁻	SO ₂ ↑	-	Ag ₂ S ₂ O ₃ ↓ $\xrightarrow{\text{temps}}$ Ag ₂ S ↓	-
NO ₂ ⁻	NO + NO ₂ ↑	-	-	-
NO ₃ ⁻	-	NO + NO ₂ ↑	-	-
BO ₂ ⁻	-	-	AgBO ₂ ↓	Ba(BO ₂) ₂ ↓
SO ₄ ²⁻	-	-	Ag ₂ SO ₄ ↓	BaSO ₄ ↓
PO ₄ ³⁻	-	-	Ag ₃ PO ₄ ↓	BaHPO ₄ ↓
F ⁻	-	-	-	BaF ₂ ↓
Cl ⁻	-	-	AgCl ↓	-
Br ⁻	-	-	AgBr ↓	-
I ⁻	-	-	AgI ↓	-
SCN ⁻	-	COS	AgSCN ↓	-
CH ₃ COO ⁻	-	CH ₃ COOH ↑	-	-
C ₂ O ₄ ²⁻	-	CO ₂ ↑	Ag ₂ C ₂ O ₄ ↓	BaC ₂ O ₄ ↓

Réactions d'identification de l'anion CO_3^{2-}

L'ion carbonate est l'anion de l'acide carbonique H_2CO_3 , un acide faible.

L'identification de CO_3^{2-} en présence des ions tels que SO_3^{2-} et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Les ions SO_3^{2-} et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ gênent l'identification de l'anion CO_3^{2-} , car le SO_2 dégagé par l'action des acides sur les sulfites et thiosulfates est absorbé aussi par le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et peut donner un précipité blanc de CaSO_3 . Il faut donc oxyder ces ions après les avoir recherchés. Pour cela, avant d'ajouter l'acide sulfurique à la solution, on introduit un excès de solution d'un oxydant : H_2O_2 , KMnO_4 ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Réactions d'identification de l'anion S^{2-}

L'ion S^{2-} est l'anion de l'acide sulfhydrique, un acide faible.

On connaît le fait que la formation des sulfures et leur solubilité différente dans des solutions acides, basiques et même dans l'eau est à la base de la classification analytique des cations. Ce fait peut servir également à l'identification de l'anion S^{2-} .

Réactions de réduction dues aux ions S^{2-} .

Le couple S/S^{2-} a un potentiel redox standard de - 0,51V. L'ion S^{2-} est facilement oxydé en soufre libre par des oxydants :

- KMnO_4 dans un milieu acide ou alcalin;
- I_2 (avec la décoloration de la solution);
- Fe^{3+} .

Outre le soufre libre, les produits d'oxydation des ions S^{2-} peuvent être le SO_2 ou même le H_2SO_4 .

Réactions d'identification de l'anion SO_3^{2-}

L'ion SO_3^{2-} est l'anion de l'acide sulfureux.

Les sulfites sont plus ou moins insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides.

Dans une solution aqueuse, les sulfites s'oxydent progressivement en sulfates.

Les acides décomposent tous les sulfites avec dégagement de SO_2 .

Pour identifier le SO_2 on utilise son aptitude à décolorer les solutions d'iode ou de KMnO_4 . Pour que la décoloration se fasse rapidement et que la réaction soit assez sensible, il faut employer des solutions très diluées tant d'iode que de KMnO_4 .

L'expérience se fait de la façon suivante. On met la solution où l'on recherche l'ion SO_3^{2-} dans un tube à essai muni d'un tube à dégagement (Fig. 8). On ajoute HCl ou H_2SO_4 ,

on plonge le tube dans un b cher rempli d'eau bouillante et on fait barboter le gaz dégagé dans une solution diluée de KMnO_4 . Il est plus commode d'utiliser une solution très diluée d'iode, colorée en bleu par addition d'amidon. Le SO_2 réduit l'iode en HI e la coloration bleue disparaît.

Réactions d'identification de l'anion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

L'ion thiosulfate est l'anion de l'acide thiosulfurique. Cet acide est très instable est, mis en liberté, se décompose avec formation de SO_2 et de S. Parmi les thiosulfates, ceux des métaux alcalins, ainsi que ceux de strontium, de zinc et de cadmium sont bien solubles dans l'eau. Les autres thiosulfates sont peu solubles.

1. *L'ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ est facilement oxydé par des oxydants.* La réaction entre l'anion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et l'iode a une très grande importance en analyse quantitative.

2. *Le chlorure de fer (III) donne avec les solutions de thiosulfates une coloration violet foncée qui disparaît rapidement, par suite de la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} .*

Réactions d'identification de l'anion NO_2^-

L'ion NO_2^- est l'anion de l'acide HNO_2 , qui ne peut pas exister à l'état libre qu'en solution aqueuse diluée, froide, car il se décompose aisément en anhydride N_2O_3 et en eau. L'anhydride N_2O_3 est instable et ne peut exister qu'à basse température. A la température ambiante, il se décompose selon la réaction, dont l'équation est :



1. *Le FeSO_4 en présence de H_2SO_4 (dilué ou concentré) forme avec l'ion NO_2^- un composé d'addition : $(\text{FeSO}_4)_x \cdot (\text{NO})_y$ ayant une coloration brune. Il faut que la solution de FeSO_4 soit concentrée et fraîche.*

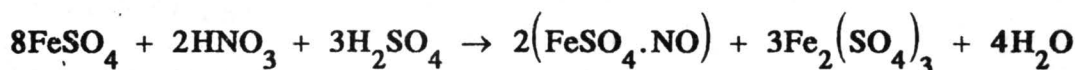
2. *L'acide sulfanilique et de l' -naphthylamine donne une réaction très sensible pour l'identification de l'ion NO_2^- . Cette réaction est fondée sur la formation d'un colorant azoique vivement coloré en rouge, qui se forme si on ajoute à la solution à étudier (neutre ou acétique) des solutions de l'acide sulfanilique et de l' -naphthylamine.*

Réactions d'identification de l'anion NO_3^-

L'ion NO_3^- est l'anion de l'acide nitrique, un des acides minéraux les plus forts. L'acide nitrique est en même temps un oxydant assez fort. Les sels de l'acide nitrique sont solubles dans l'eau, sauf les sels basiques de bismuth et de mercure, ainsi que les sels de quelques bases organiques.

Le FeSO_4 seulement en présence de H_2SO_4 concentré forme avec l'ion NO_3^- un anneau ayant une coloration brune.

Dans un tube à essai on introduit 1 - 2 mL d'une solution de FeSO_4 5% dans H_2SO_4 concentré. L'addition d'une solution qui contient l'anion NO_3^- doit se faire de façon que les deux liquides se mélangent le moins possible. A la surface de séparation des deux couches il se forme un anneau brun. La couleur est due au complexe : $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$.



Réactions d'identification de l'anion $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ et BO_2^-

L'acide borique H_3BO_3 est un acide très faible. Il est un solide cristallisé blanc, assez soluble dans l'eau. Ses sels appelés borates ne correspondent pas, par leur composition, à l'acide borique, mais plutôt à l'acide métaborique HBO_2 ou à l'acide tétraborique $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Parmi les borates, seuls ceux des métaux alcalins sont solubles dans l'eau. Le plus important est le borax : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Coloration de la flamme

Les composés volatils du bore colorent la flamme en vert. Comme les borates ne sont pas volatils, la réaction s'effectue comme suit :

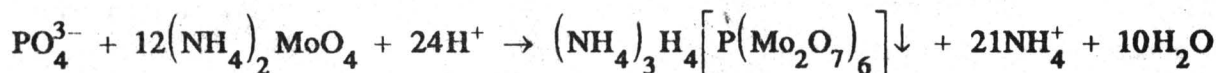
On évapore à sec dans un creuset une solution de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, on ajoute au résidu sec environ 1 mL de solution de H_2SO_4 concentré, ainsi que 1 - 2 mL d'alcool (de préférence méthylique) et on enflamme. La flamme de l'alcool prend sur ses bords une coloration verte, due à la formation de l'ester méthylborique.

Réactions d'identification de l'anion PO_4^{3-}

L'ion PO_4^{3-} est l'anion de l'acide H_3PO_4 .

Parmi les sels de l'acide H_3PO_4 ceux des métaux alcalins et d'ammonium sont solubles dans l'eau, ainsi que le phosphate diacide de calcium. Les autres sels sont peu solubles dans l'eau, mais se dissolvent dans les acides minéraux.

1. *Le molybdate d'ammonium* $(NH_4)_2MoO_4$ dans HNO_3 forme avec les phosphates le phosphomolybdate d'ammonium : $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$, un précipité cristallisé de couleur jaune. L'équation de la réaction est la suivante:



2. *L'anion PO_4^{3-} peut être identifié par l'action de la mixture magnésienne.* La réaction a lieu comme décrit à la page 23 pour l'identification de l'ion Mg^{2+} .

Réactions d'identification de l'anion Cl^-

L'ion Cl^- est l'anion de l'acide chlorhydrique, un acide minéral fort.

Les chlorures se dissolvent dans l'eau, à l'exception des chlorures formés par les cations du V^{ème} groupe analytique.

Action des oxydants

L'anion Cl^- agit comme un réducteur faible (le potentiel standard redox du couple $Cl_2 / 2Cl^-$ est de + 1,36 V).

Comme les potentiels standard redox des couples $Br_2 / 2Br^-$ et $I_2 / 2I^-$ sont inférieurs à celui du couple $Cl_2 / 2Cl^-$, tous les oxydants qui oxydent les ions Cl^- agissent de la même façon sur les deux autres couples.

- Réaction de $K_2Cr_2O_7$ en milieu d'acide sulfurique.

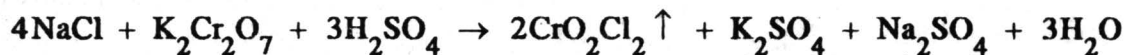
La réaction est basée sur la formation de l'unique composé volatil du chrome (le chlorure de chromyle : CrO_2Cl_2).

On introduit dans un tube à essai prévu avec un bouchon muni d'un tube de dégagement (Fig. 8) une petite quantité de chlorure solide (par exemple le NaCl) et de $K_2Cr_2O_7$ solide (moins que le chlorure). Le mélange est humecté avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, on met le bouchon (l'extrémité du tube de dégagement est mise dans un autre tube à essai contenant 1 - 2 mL solution d'hydroxyde de sodium) et on chauffe doucement le tube.

Il ne faut pas plonger l'extrémité du tube dans la solution de soude, car celle-ci pourrait être aspirée dans le tube contenant l'acide sulfurique, ce qui pourrait provoquer une forte réaction exothermique.

Les vapeurs bruns qui se dégagent (le CrO_2Cl_2), réagissent avec la soude. Il se forme alors le chromate de sodium et la solution devient jaune.

Les équations des réactions sont :



Cette réaction est utilisée pour identifier l'ion Cl^- en présence des ions Br^- et des ions I^- .

Réactions d'identification de l'anion Br^-

L'ion Br^- est l'anion de l'acide bromhydrique, un acide minéral fort.

Parmi les sels de l'acide bromhydrique, seuls le bromure d'argent, de mercure et de plomb sont insolubles dans l'eau.

1. Action des oxydants

L'anion Br^- agit comme un réducteur plus fort que l'ion Cl^- (le potentiel standard redox du couple $\text{Br}_2 / 2\text{Br}^-$ est de + 1,07 V), c'est ainsi qu'à peu d'exception, les oxydants qui oxydent les ions Cl^- oxydent les ions Br^- en brome libre.

2. Réaction avec la fuchsine.

La fuchsine est un colorant organique qui donne avec NaHSO_3 un composé incolore. Si on fait agir sur ce composé le brome libre, on obtient un colorant de substitution contenant du brome. La couleur de ce colorant est violet rougeâtre. Cette réaction permet d'identifier même de traces de Br^- en présence de Cl^- et de I^- .

Réactions d'identification de l'anion I^-

L'ion I^- est l'anion de l'acide iodhydrique, acide minéral fort.

Parmi les iodures, sont insolubles dans l'eau ceux d'argent, de mercure, de plomb et de Cu(I) .

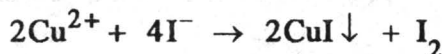
1. *Les nitrites de potassium ou de sodium* en présence de H_2SO_4 ou de HCl oxydent les ions I^- selon l'équation :



L'iode obtenu dans la réaction précipite sous forme de dépôt gris foncé ou colore la solution en brun. On peut détecter sa formation à l'aide d'un solvant organique non polaire (tel que le benzène) ou à l'aide d'amidon.

Cette réaction est donnée seulement par les ions I^- .

2. *Les sels de cuivre* réagissent avec l'ion I^- selon l'équation :



L'iodure de Cu(I) obtenu dans la réaction se présente sous forme de précipité de couleur ivoirine.

Réactions d'identification de l'anion SCN^-

L'ion SCN^- est l'anion de l'acide thiocyanique.

La majorité des sels d'acide thiocyanique est soluble dans l'eau. Les sels d'argent, de cuivre, de mercure et d'or sont insolubles. Le sel de plomb est peu soluble.

1. *Les sels de Fe(III)* donnent avec l'ion SCN^- une coloration rouge. La réaction a été décrite lors de l'identification du Fe^{3+} .

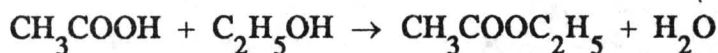
2. *Les sels de Cu(II)* forment avec les ions SCN^- un composé vert émeraude : $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$. Un excès de réactif provoque la formation d'un précipité noir de $\text{Cu}(\text{CSN})_2$.

Réactions d'identification de l'anion CH_3COO^-

L'ion CH_3COO^- est l'anion de l'acide acétique. L'acide acétique est un acide organique faible. Ses sels appelés acétates sont presque tous bien solubles dans l'eau. Le moins soluble est l'acétate d'argent.

1. *Formation d'acétates d'éthyle et d'amyle.*

On ajoute à une solution d'acétate, ou mieux encore à un sel solide, H_2SO_4 concentré et de l'alcool éthylique. On chauffe doucement (au bain - marie) le mélange 1 ou 2 minutes et on verse le contenu du tube à essai dans un verre d'eau froide. L'acétate d'éthyle $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ se reconnaît aisément à son odeur agréable. Les équations des réactions qui ont lieu sont :



Si on substitue dans l'alcool amylique $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ à l'alcool éthylique, il se forme de l'acétate d'amyle $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ (appelé essence de poire) à l'odeur agréable.

2. **Le chlorure de Fe(III).** Si on ajoute quelques cristaux (ou quelques gouttes de solution concentrée) de FeCl_3 à une solution de CH_3COONa il apparaît une coloration brun-rouge par suite de la formation de l'acétate de fer : $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$.

La réalisation de cette réaction impose un milieu neutre et l'absence des anions qui réagissent avec le Fe^{3+} formant des précipités.

Réactions d'identification de l'anion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

L'ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ est l'anion de l'acide oxalique : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. L'acide oxalique est un diacide organique. A l'état libre est une substance blanche qui cristallise avec deux molécules d'eau. Il se dissout bien dans l'eau et sublime facilement par chauffage modéré. Une forte calcination entraîne sa décomposition en CO_2 , CO et H_2O .

Parmi les sels de l'acide oxalique, seuls les oxalates des métaux alcalins et de magnésium sont solubles. Les autres oxalates sont peu solubles dans l'eau mais se dissolvent dans les acides minéraux.

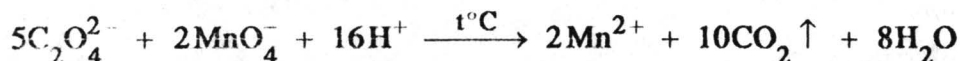
L'acide oxalique est caractérisé par son aptitude à former des anions complexes avec les cations : Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} .

1. **Les sels de calcium** précipitent l'ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ sous forme de précipité blanc de CaC_2O_4 . La réaction se passe comme décrit à la page , pour l'identification de l'ion Ca^{2+} .

2. **Le permanganate de potassium** KMnO_4 dans un milieu acide, oxyde l'ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ en CO_2 .

La réaction s'effectue en chauffant la solution à 70 - 80°C et l'évolution de la réaction est suivie par la décoloration de la solution de permanganate, que l'on ajoute goutte à goutte à la solution étudiée, rendue acide.

L'équation de la réaction est la suivante :



ANALYSE D'UN MELANGE. RECHERCHE DES ANIONS ET DES CATIONS

Avant de passer à l'analyse complète d'un échantillon quelconque, il faut préalablement procéder à son examen physique minutieux. Naturellement, on ne peut fonder sur ces observations aucune conclusion définitive, mais elles sont utiles, car confrontées aux résultats de l'analyse, elles donnent des indications qui peuvent confirmer la marche correcte de celle-ci.

Après l'examen physique du mélange, il faut le préparer pour l'analyse. Les échantillons solides sont pulvérisés finement (afin de le rendre homogène), ce qui facilite par la suite l'action des solvants. Les mélanges facilement pulvérisables sont triturés dans un mortier de porcelaine jusqu'à l'obtention d'une poudre fine. Les échantillons difficilement pulvérisables, tels que différents minéraux sont d'abord concassés en morceaux les plus petits possibles dans un mortier en acier et ce n'est qu'ensuite qu'on passe au broyage dans un mortier en porcelaine. Dans ce cas, on n'arrive généralement pas à obtenir en une seule fois le degré de pulvérisation nécessaire. Aussi passe-t-on de temps en temps les particules obtenues au tamis fin et on recommence à triturer dans le mortier celles qui sont restées sur le tamis. Ces opérations sont réalisées jusqu'à ce que tout l'échantillon ait passé à travers le tamis. Les métaux ou les alliages métallique doivent être transformés en limaille ou en fins copeaux à l'aide d'instruments appropriés.

L'échantillon préparé pour l'analyse est divisé en trois parties : l'une sert à la recherche des cations, l'autre à celle des anions et la troisième aux essais préliminaires et comme témoin.

Les essais préliminaires sont effectués comme décrit dans le chapitre "Réalisation des réactions analytiques".

Recherche des cations

On doit commencer l'analyse de l'échantillon à étudier par la recherche des cations, car ayant trouvé certains d'entre eux, on peut conclure à l'absence d'une série d'anions, ce qui facilite manifestement le travail. Comme l'analyse se fait principalement par voie humide, la substance à étudier doit être préalablement dissoute.

Toute analyse d'un échantillon inconnu, commence par l'identification de l'anion ammonium, comme décrit à la page 19.

Avant d'introduire un réactif de groupe dans toute la solution à étudier, il est conseillé de vérifier sur un petit volume de celle-ci la présence des cations du groupe envisagé. Pour faire cette vérification on introduit dans un tube à essai 1 - 2 mL de solution à analyser et le réactif de groupe, on réalisant aussi toutes les conditions de précipitation complète requises.

- s'il n'y a pas formation de précipité (réaction négative) les cations du groupe envisagé ne sont pas présents dans l'échantillon à analyser. Dans le cas d'une réaction négative, on procède à la vérification d'un groupe suivant. Le marche de cet étude préliminaire est schématisé dans la Figure .

- s'il y a formation de précipité (réaction positive), les cations du groupe envisagé sont présents et il faut les séparer. Pour les séparer du mélange à analyser on travaille sur un volume plus grand de solution et on procède comme décrit pour chaque groupe analytique. Une fois la précipitation complète achevée, on filtre le précipité et dans le filtrat on recherche d'autres groupes de cation. Le précipité obtenu est analysé suivant le schéma décrit pour chaque groupe des cations.

Recherche des anions

La question de la présence ou de l'absence de certains anions se résout au cours de la recherche des cations.

On peut tirer de la solubilité des sels des métaux identifiés dans l'échantillon étudié des conclusions précieuses sur l'absence de tel ou tel anion.

Après avoir conclu à l'absence de certains anions dans la solution étudiée, on passe à la recherche de ceux dont la présence est possible.

A ces fins, il faut soit amener la solution existante à l'état convenable, soit préparer une solution à partir de l'échantillon initial. La solution utilisée pour la recherche des anions ne doit pas contenir de cations des groupes II - V ni l'ion Mg^{2+} . Beaucoup de ces cations sont colorés dans la solution, possèdent des propriétés rédox ou donnent des précipités avec nombreux anions. Tout cela gêne l'identification des anions.

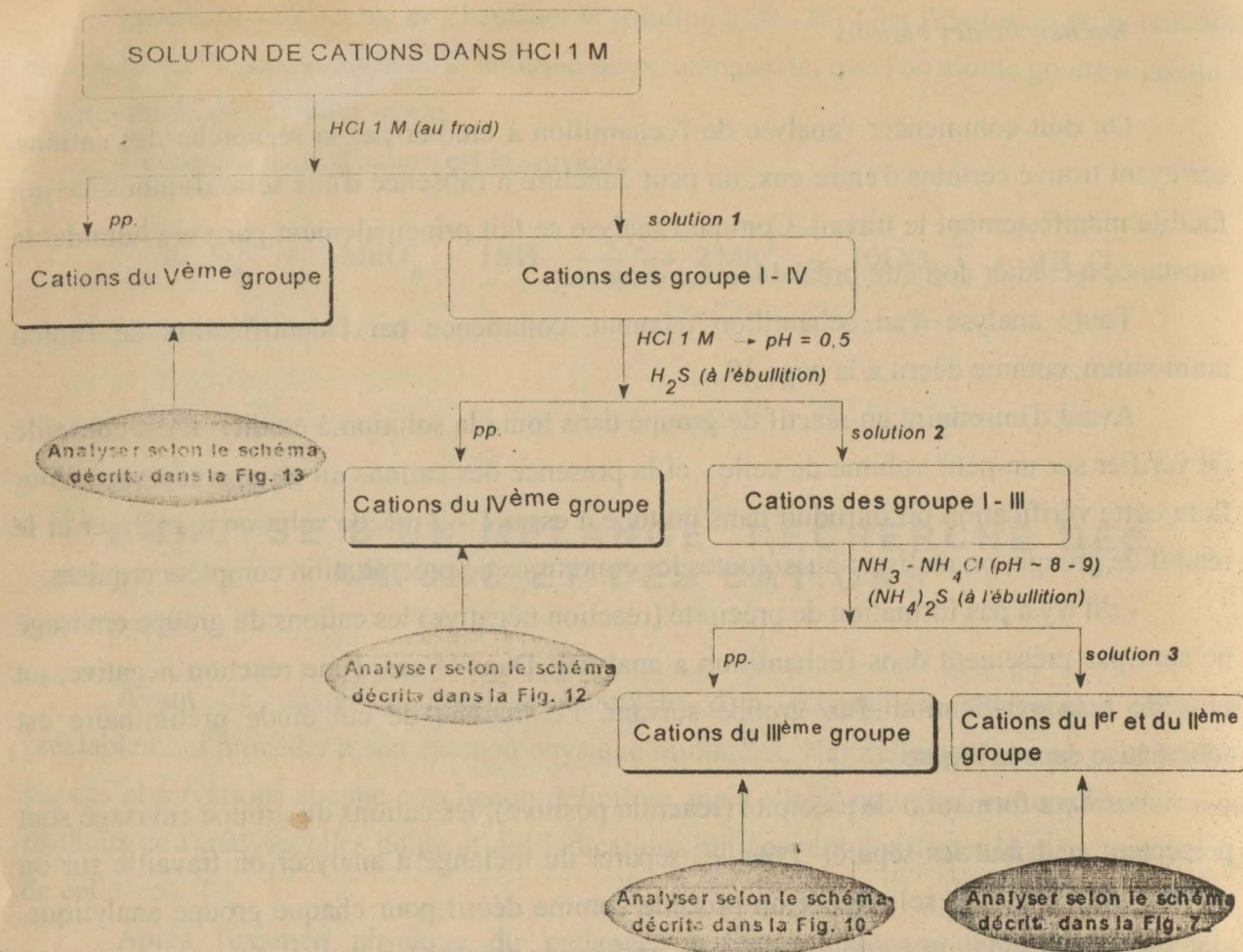


Fig. 14 Schéma de l'analyse générale d'un mélange des cations

Bibliographie

1. Blok, N. I. *Analiză chimică calitativă*, Ed. Tehnică, București, 1955.
2. Ripan, R., Popper, E., Liteanu, C. *Chimie analitică calitativă. Semimicroanaliză*. Ed. Tehnică, București, 1957.
3. Charlot, G. *Les Réactions chimiques en solution. L'analyse qualitative minérale. 6^{ème} édition*, Ed. Masson et Cie, Paris, 1969.
4. Alexeev, V. *Analyse qualitative. 2^{ème} édition*. Ed. MIR, Moscova, 1970.
5. Popa, G., Paralescu, I. A. *Chimie Analitică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977.
6. Kekedy, L. *Chimie analitică calitativă*, Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1982.
7. Vlădescu, L., Baci, I. *Lucrări practice în sprijinul celor ce se pregătesc pentru Concursuri și Olimpiade de Chimie*, Ed. Didactică și Pedagogică, R.A., București, 1993.
8. Dimonie, E., Cruceru, D., Cazacu, I. C., Blidaru, E. *Chimie Analitică calitativă. Caiet de lucrări practice*, Ed. Universității, București, 1994.

VERIFICAT
2017



DE SPIRITU ET ANIMA
Biblioteca
Centrală
Universitară
CAROL I

ISBN 973 - 575 - 169 - 0

Lei 5500