Corso di Analisi Chimico Farmaceutica e Tossicologica I (M-Z)

Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche

Facoltà di Farmacia e Medicina

Anno Accademico 2026/2027

Prof. Giuseppe LA REGINA

SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Parte Quarta

Analisi Qualitativa Inorganica: Sezione 1

"Tu, disperato pilota, frangi ora fra gli scogli la mia barca già stanca e squassata per tante tempeste!
A te accanto, mio amore! Oh schietto farmacista!
Efficace è la tua droga. Con questo bacio io muoio."
W. Shakespeare. Giulietta e Romeo, Atto 5, Scena 3.

Ultima revisione: 02 ottobre 2026

Premessa all'Analisi

Schema generale di analisi

- L'analisi qualitativa inorganica ha come fine principale l'identificazione dei componenti di un campione costituito essenzialmente da materiale inorganico.
- Quest'ultimo può essere costituto da un singolo composto, una miscela, una o più sostanze elementari, una lega.
- Il caso più consueto, che è anche quello didatticamente più interessante, è quello in cui il campione da analizzare è costituito da una miscela solida di composti inorganici.

Premessa all'Analisi

Schema generale di analisi

- In questo caso, l'analisi sistematica richiede preliminarmente la messa in soluzione di una porzione omogenea di campione.
- A questa seguirà una serie di operazioni che vengono fatte per identificare i componenti del campione stesso.
- E', tuttavia, buona norma fare precedere l'analisi sistematica da una serie di esami e saggi preliminari, noti anche come analisi per via secca.

Premessa all'Analisi

Schema generale di analisi

- Questi hanno lo scopo di individuare approssimativamente la composizione del campione e di agevolare la successiva analisi qualitativa sistematica.
- Occorre, tuttavia, precisare che questi saggi non possono essere effettuati se si ha una modesta quantità di sostanza da analizzare.
- Pertanto, non rientrano nelle tecniche di routine dell'analisi semimicro.

Premessa all'Analisi

Schema generale di analisi

- In pratica, la sequenza delle operazioni da effettuare nella conduzione dell'analisi qualitativa è la seguente:

  - esame del campione;

  - saggi preliminari dei cationi;

  - saggi preliminari degli anioni;

  - analisi sistematica dei cationi;

  - analisi degli anioni.

Premessa all'Analisi

Schema generale di analisi

- Come prima operazione, è bene suddividere il campione da esaminare in 6 porzioni omogenee:

  - una porzione per i saggi di solubilità;

  - una porzione per i saggi preliminari dei cationi;

  - una porzione per i saggi preliminari degli anioni;

  - una porzione per l'analisi sistematica dei cationi;

  - una porzione per l'analisi degli anioni;

  - una buona porzione per eventuali ulteriori controlli e/o conferme.

Premessa all'Analisi
Esame del campione

- L'esame della colorazione del campione, fatta esaminando anche singoli cristalli individuabili ad occhio nudo o con l'aiuto di una lente, fornisce importanti indicazioni sulla sua composizione.
- A seconda della colorazione del campione e dei suoi costituenti cristallini identificabili si possono trarre importanti indicazioni riguardo la sua composizione.

Premessa all'Analisi
Esame del campione

- Se il campione è incolore, sono probabilmente assenti sali di ferro, rame, cromo, cobalto, nichel, manganese, permanganati, cromati e esacianoferrati.
- Se il campione è rosso, possono essere presenti Pb_3O_4, HgO, HgI_2, Hg_2S, Cu_2O, Fe_2O_3.
- Se il campione è rosa, possono essere presenti sali idrati di manganese(II) o di cobalto(II).

Premessa all'Analisi

Esame del campione

- Se il campione è giallo, possono essere presenti cromati, dicromati, ferro(III) idrato, CdS, As_2S_3, As_2S_5, SnS_2, HgO, PbO, Bi_2O_3, AgI, PbI_2, Ag_3AsO_3, Ag_3PO_4, ecc.
- Se il campione è verde pallido, possono essere presenti sali idrati di ferro(II).
- Se il campione è verde, possono essere presenti sali idrati di nichel(II).
- Se il campione è verde scuro, possono essere presenti sali idrati di cromo(III) o Cr_2O_3.

Premessa all'Analisi
Esame del campione

- Se il campione è verde o blu, possono essere presenti sali idrati di rame(II).
- Se il campione è blu scuro, possono essere presenti sali anidri di cobalto(II).
- Se il campione è bruno, possono essere presenti CdO, PbO_2, Fe_3O_4, FeO(OH), SnS, Ag_3AsO_4, $CuCrO_4$.
- Se il campione è nero, possono essere presenti CuO, FeO, NiO, SnO, NiO(OH), Co_3O_4, MnO_2, Cu_2S, CuS, HgS, Ag_2S, PbS, FeS, CoS, NiS, BiI_3.

Premessa all'Analisi
Saggi preliminari

- I saggi preliminari comprendono:

  - saggi alla fiamma;

  - saggi alla perla;

  - saggi al tubicino;

  - saggi diretti sul campione.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggio alla fiamma

- I sali di molti elementi, in prevalenza appartenenti ai gruppi I e II del sistema periodico, hanno la proprietà di impartire colorazioni caratteristiche alla fiamma di un becco Bunsen.
- Le colorazioni sono dovute all'emissione di radiazioni luminose, causate da transizioni degli elettroni di valenza.
- Le migliori fiamme si ottengono con gli alogenuri, che sono alquanto volatili.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggio alla fiamma

Sali di	Colore della fiamma
Litio	Rosso carminio
Sodio	Giallo assai intenso
Potassio	Viola pallido; rosa con vetrino al cobalto.
Calcio	Rosso mattone
Stronzio	Rosso carminio
Bario	Verde chiaro
Indio	Indaco
Tallio	Verde assai intenso
Rame	Verde-azzurro

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggio alla fiamma

- Prima di ogni saggio è bene pulire accuratamente il filo di platino immergendolo rovente in acido cloridrico 2N o concentrato (qualche ml sul fondo di una provetta da centrifuga).
- Fare attenzione (anche durante l'esecuzione del saggio) a non avvicinare la punta della bacchetta di vetro a cui è saldato il filo di platino alla fiamma del becco Bunsen causando il distacco del filo.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggio alla fiamma

- Per effettuare il saggio si pone su uno dei pozzetti di una piastra di porcellana (o su di un vetrino da orologio) una piccola quantità della sostanza in esame, e su di essa si lasciano cadere uno o due gocce di acido cloridrico 2N.
- Si immerge nel liquido così ottenuto l'estremità di un filo di platino ben pulito e la si porta successivamente nel mantello della fiamma incolore del Bunsen.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggio alla fiamma

- In alcuni casi (es., potassio), può essere utile osservare la fiamma con un vetrino al cobalto in modo da distinguere la sostanza da altre.
- L'esecuzione del saggio talora può fornire indicazioni anche riguardo l'anione.
- Ad esempio, l'effervescenza, causata dall'aggiunta di acido cloridrico, è un segno certo della presenza di bicarbonati o carbonati.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggio alla perla

- Il sodio tetraborato decaidrato o borace, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, per riscaldamento dapprima fonde rigonfiandosi fortemente; quindi, una volta persa l'acqua di cristallizzazione, dà luogo ad un vetro incolore costituito da sodio metaborato e anidride borica:

$$Na_2B_4O_7 \rightarrow 2NaBO_2 + B_2O_3$$

- Questo vetro ha la capacità di sciogliere a caldo gli ossidi di numerosi metalli, formando metaborati che spesso hanno colorazioni caratteristiche, tali da consentire con facilità l'identificazione del metallo:

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggio alla perla

$$MO + B_2O_3 \rightarrow M(BO_2)_2$$

- La colorazione impartita dal cobalto è la più intensa e specifica e maschera tutte le altre.
- I colori che si osservano per uno stesso metallo possono variare a seconda delle condizioni operative in cui è stato effettuato il saggio.
- Ad esempio, il rame in fiamma ossidante dà metaborato di rame (II) (verde-blu):

$$CuO + B_2O_3 \rightarrow Cu(BO_2)_2$$

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggio alla perla

- Per contro, in fiamma riducente il rame può essere ridotto dalle particelle carboniose della fiamma a metaborato di rame (I), incolore, o a rame elementare (rosso opaco):

$$2Cu(BO_2)_2 + 2NaBO_2 + C \rightarrow 2CuBO_2 + Na_2B_4O_7 + CO(g)$$

$$2Cu(BO_2)_2 + 4NaBO_2 + C \rightarrow 2Cu(s) + 2Na_2B_4O_7 + CO(g)$$

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggio alla perla

	Colorazione della perla			
	Fiamma ossidante		Fiamma riducente	
Metallo	*a caldo*	*a freddo*	*a caldo*	*a freddo*
Rame	Verde	Blu	Incolore	Rosso-opaca
Cromo	Giallo-scura	Verde	Verde	Verde
Ferro	Giallo-bruna	Gialla	Verde	Verde
Cobalto	Blu	Blu	Blu	Blu
Manganese	Violetta	Ametista	Incolore	Incolore
Nichel	Violetta	Giallo-bruna	Grigia	Grigia

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggio alla perla

- Oltre che con il borace, perle colorate possono essere ottenute con l'idrogenofosfato di sodio e di ammonio tetraidrato o sale di fosforo, $Na(NH_4)HPO_4 \cdot 4H_2O$, il quale decompone a caldo secondo la reazione:

$$Na(NH_4)HPO_4 \rightarrow NH_3 + H_2O + NaPO_3$$

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggio alla perla

- Prima di eseguire il saggio e tra un saggio e l'altro, è bene pulire il filo di platino preparando una perla di borace e facendola scorrere ripetutamente lungo il filo in modo da lavarlo.
- Può essere necessario preparare più perle prima di eseguire il saggio sino a quando non se ne ottiene una incolore.
- La perla deve essere staccata dal filo scuotendola leggermente quando ancora calda.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggio alla perla

- Per l'esecuzione del saggio, si preleva una discreta quantità di borace e la si deposita in un vetrino ad orologio.
- Si arroventa alla fiamma del becco Bunsen l'estremità del filo di platino e la si immergere nel borace.
- Si lascia fondere la quantità aderita al fino di platino alla fiamma sino ad ottenere una perla perfettamente incolore del diametro di 1-2 mm.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggio alla perla

- A perla ancora calda, si sfiora calda una piccolissima quantità della sostanza in esame e si porta la perla nella fiamma ossidante del Bunsen.
- Si osserva il colore della perla a caldo e a freddo, dopo fusione della sostanza.
- Infine, si ripete l'esecuzione del saggio lavorando in fiamma riducente.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

- Il saggio al tubicino permette di esaminare il comportamento delle sostanze al riscaldamento consentendo di ricavare in molti casi informazioni sulla presenza o meno di determinati elementi.
- La sostanza viene riscaldata in un tubicino da saggio (da cui il nome) da sola o in presenza di altre sostanze.
- Per l'esecuzione del saggio, si introduce una piccola quantità della sostanza in esame nel fondo di un tubicino pulito e ben asciutto, evitando che qualche particella resti aderente alle pareti.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

- Si porta gradualmente al calor rosso il fondo del tubicino, tenendolo mediante l'uso delle pinze di legno obliquamente sulla fiamma del becco Bunsen.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

- Il saggio al tubicino comprende:

  - esame del comportamento della sostanza al calor rosso (cambiamento reversibile del colore, fusione, formazione di sublimati, decomposizione con sviluppo di prodotti gassosi);

  - saggio con acido solforico concentrato;

  - saggio con acidi solforico e nitrico concentrati;

  - saggio con sodio tiosolfato.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

- I. Esame del comportamento della sostanza al calor rosso. 1. Cambiamento reversibile del colore.
- Il cambiamento reversibile del colore al variare della temperatura (termocromismo) è una proprietà tipica, ma non esclusiva, di numerosi ossidi che, ad alta temperatura, hanno un colore nettamente diverso da quello a temperatura ambiente.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

- Il cambiamento reversibile del colore può essere dovuto:

  - a transizioni ordine-disordine (ossia al passaggio da una fase solida a struttura ordinata ad un'altra fase solida a struttura parzialmente disordinata);

  - a cambiamenti della geometria di coordinazione del metallo (anche questi di solito associati a cambiamento di fase).

- La presenza di impurezze può influire sensibilmente sulle variazioni di colore.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

Ossido	Colore a temperatura ambiente	Colore ad alta temperatura
ZnO	Bianco	Giallo intenso
TiO_2	Bianco	Giallo pallido
PbO	Giallo	Rosso cupo (fusione)
Fe_2O_3	Rosso scuro	Nero
Cr_2O_3	Verde bottiglia	Grigio
HgO	Rosso aranciato	Nero (decomposizione)

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

- 2. Fusione. La fusione del campione in esame durante il saggio al tubicino è di per sé poco diagnostica, in quanto sono numerose le sostanze che fondono prima ancora di raggiungere il calor rosso.
- Si possono citare, ad esempio, molti sali di metalli alcalini e moltissime sostanze organiche.
- Nel caso di queste ultime, la fusione è generalmente accompagnata da decomposizione, a causa dell'elevata temperatura che si raggiunge nel saggio.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

- 3. Formazione di sublimati. Alcune sostanze, portate al calor rosso, vaporizzano indecomposte, con o senza fusione.
- I vapori che si formano condensano in cristalli minuti sulle pareti fredde del tubicino, dando luogo a sublimati spesso caratteristici.
- Lo zolfo elementare (S) fonde con abbondante sviluppo di vapori, che sublimano sulle pareti fredde del tubicino.
- Il colore della massa fusa passa dal giallo citrino al rosso cupo; per raffreddamento il colore ritorna lentamente giallo.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

- Gli alogenuri di ammonio (NH_4Cl, NH_4Br, NH_4I) danno luogo senza fondere a sublimati bianchi solubili in acqua fredda.
- L'anidride arseniosa As_2O_3 dà luogo ad un sublimato bianco praticamente insolubile in acqua fredda, e che non sviluppa alcuna colorazione con ammoniaca o con soluzioni di idrossidi alcalini.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

- Il cloruro mercuroso o calomelano (Hg_2Cl_2) sublima senza fondere; il sublimato è di colore bianco tendente al grigio.
- Il colore diventa, però, nero per aggiunta di ammoniaca diluita, in quanto il cloruro mercuroso disproporziona a cloruro amidomercurico e mercurio metallico (finemente suddiviso e quindi di colore nero):

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow Hg(NH_2)Cl + Hg + NH_4Cl$$

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

- Anche il trattamento con soluzioni di idrossidi alcalini dà luogo ad una analoga reazione, con comparsa della stessa colorazione nera:

$$Hg_2Cl_2 + 2OH^- \rightarrow HgO + Hg + 2Cl^- + H_2O$$

- Il cloruro mercurico $HgCl_2$ fonde sviluppando abbondanti vapori, che condensano in un sublimato bianco.
- Questo non dà alcuna reazione con ammoniaca, ma si colora in giallo intenso con soluzioni di idrossidi alcalini poiché ha luogo la reazione:

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

$$HgCl_2 + 2OH^- \rightarrow HgO + 2Cl^- + H_2O$$

che porta alla formazione di ossido di mercurio giallo.

- Lo ioduro mercurico HgI_2 è a temperatura ambiente una polvere rossa.
- Riscaldato in tubicino HgI_2 dà luogo ad un sublimato giallo, che a freddo diventa rapidamente rosso quando lo si freghi con una bacchettina di vetro a spigolo vivo.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

- Il cambiamento di colore del sublimato, utile per l'identificazione, è dovuto ad una trasformazione di fase (la modificazione cristallina gialla, meno stabile a bassa temperatura, si trasforma in quella rossa più stabile).
- Questa trasformazione viene innescata dallo sfregamento o dal contatto con un germe della modificazione più stabile.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

- 4. Decomposizione con sviluppo di prodotti gassosi. Molte sostanze, portate al calor rosso, si decompongono con sviluppo di vapori infiammabili di odore caratteristico, lasciando generalmente un residuo nero di carbonio elementare.
- Questo processo (carbonizzazione) si accompagna di solito ad una fusione più o meno completa, oppure ad un rigonfiamento.
- L'annerimento ed il rigonfiamento del campione, nonché lo sviluppo di vapori infiammabili, non sono, tuttavia, prova certa della presenza di sostanze organiche.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

- Numerosi sali inorganici, infatti, si decompongono al calor rosso lasciando un residuo nero di ossido.
- Nelle stesse condizioni il tiocianato mercurico, $Hg(SCN)_2$, annerisce rigonfiandosi vistosamente, svolgendo contemporaneamente vapori infiammabili (il colore nero è dovuto in questo caso alla formazione di solfuro mercurico, HgS).
- I sali idrati, riscaldati in tubicino al calor rosso, perdono l'acqua di cristallizzazione, che condensa in goccioline sulle pareti fredde.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

- Resta un residuo di sale anidro, spesso di colore assai differente da quello del sale idrato.
- Per ulteriore riscaldamento può aver luogo la decomposizione del sale anidro a ossido.
- Ad esempio, il solfato di rame(II) pentaidrato, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, di colore azzurro, si trasforma per riscaldamento nel solfato anidro incolore.
- Un ulteriore riscaldamento porta alla formazione dell'ossido CuO, che è di colore nero.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

- Analogamente, il solfato di ferro(II) eptaidrato, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, di colore verde pallido, si trasforma nel solfato anidro incolore; per ulteriore riscaldamento si ottiene l'ossido di ferro(III), Fe_2O_3, nero a caldo e rosso scuro a freddo.
- Molti nitrati, portati al calor rosso, si decompongono con formazione di ipoazotide NO_2, gas di colore bruno rossastro e di odore sgradevole caratteristico.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

- La decomposizione è particolarmente vivace per i nitrati dei metalli pesanti.
- Ad esempio, il nitrato di piombo sviluppa molto più velocemente ipoazotide rispetto allo stesso sale di sodio.
- Anche molti ioduri (es., KI) si decompongono al calor rosso, sviluppando i caratteristici vapori violetti dello iodio molecolare.
- I sali di ammonio, salvo quelli degli acidi alogenidrici, che, come già visto sublimano inalterati, sono tutti instabili al calore.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

- In particolare, i sali di ammonio degli acidi ossigenati non ossidanti (es., carbonato, solfato, fosfato monoacido) si decompongano in tubicino con sviluppo di ammoniaca, riconoscibile sia dall'odore, sia perché colora basicamente una cartina all'indicatore universale accostata alla bocca del tubicino.
- La formazione di ammoniaca non ha luogo, invece, nella decomposizione termica dei sali degli acidi ossigenati ossidanti, nei quali l'anione ossida il catione NH_4^+ ad azoto elementare o ad altre specie.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

- Ad esempio, il dicromato di ammonio, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, si decompone secondo l'equazione:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow N_2 + 4H_2O + Cr_2O_3$$

lasciando un residuo di ossido cromico, grigio a caldo e verde bottiglia a freddo.

- L'ossido di mercurio, HgO, riscaldato al calor rosso, si decompone rapidamente negli elementi.
- I vapori di mercurio che si sviluppano condensano in minutissime goccioline argentee, sulle pareti fredde del tubicino.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

- II. Saggio con acido solforico concentrato. Il saggio con acido solforico concentrato riesce assai utile per il riconoscimento di vari anioni. Infatti, in opportune condizioni:

  a) molti nitrati sviluppano ipoazotide, NO_2, gas di colore bruno-rossastro e di odore caratteristico;

  b) alcuni bromuri svolgono bromo molecolare con vapori di colore bruno-rossastro simile a quello di NO_2, con odore assai sgradevole (a differenza di NO_2, Br_2 decolora un pezzo di carta da filtro imbevuta di una soluzione di fluoresceina);

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

c) gli ioduri svolgono iodio molecolare (vapori violetti caratteristici);

d) i cloruri e i cromati, ove presenti simultaneamente, danno luogo alla formazione di cloruro di cromile, CrO_2Cl_2, liquido di colore bruno-rossastro che sviluppa abbondanti vapori dello stesso colore:

$$Cr_2O_7^{2-} + 4Cl^- + 6H^+ \rightarrow 3H_2O + 2CrO_2Cl_2$$

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

- III. Saggio con acidi solforico e nitrico concentrati. L'ossidazione dei bromuri a bromo molecolare ha luogo assai più facilmente se nel tubicino viene introdotta, in aggiunta all'acido solforico, anche una goccia di acido nitrico concentrato.
- Si tenga presente che in questo caso si svilupperà comunque ipoazotide; la presenza del bromo nei vapori deve essere confermata mediante il saggio con fluoresceina.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

- Dal momento che anche i vapori di iodio colorano in rosso la fluoresceina, è chiaro che questo saggio non potrà essere utilizzato per ricercare i bromuri in presenza di ioduri.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

- IV. Saggio con sodio tiosolfato. Il sodio tiosolfato, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, riscaldato in tubicino fonde nella sua acqua di cristallizzazione; successivamente, persa l'acqua di cristallizzazione, si decompone in solfato e pentasolfuro:

$$4Na_2S_2O_3 \rightarrow 3Na_2SO_4 + Na_2S_5$$

- Per ulteriore riscaldamento il sodio pentasolfuro si decompone a sua volta in solfuro e zolfo elementare:

$$Na_2S_5 \rightarrow Na_2S + 4S$$

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

- Il sodio solfuro, Na_2S, così formatosi reagisce con i sali e con gli ossidi di molti elementi, dando i rispettivi solfuri, spesso sublimali e colorati in maniera caratteristica:

$$Na_2S + MCl_2 \rightarrow 2NaCl + MS$$

- Le indicazioni analitiche ottenibili sono le seguenti:

a) sublimato intensamente colorato in giallo: indica la presenza di arsenico (As_2S_3 e As_2S_5);

b) sublimato di colore arancione scuro: indica la presenza di antimonio (Sb_2S_3);

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

c) sublimato nero nettamente separato dalla massa fusa: indica la presenza di mercurio (HgS).

- Altri metalli pesanti, i cui solfuri sono neri ma non volatili (es., piombo, argento, rame), colorano la massa fusa nel fondo del tubicino, senza però dare alcun sublimato.
- Si deve fare molta attenzione a non confondere con un sublimato di solfuri la massa di colore giallo-arancio (sodio polisolfuro) che sempre rimane sul fondo del tubicino, o, l'anello giallo pallido di zolfo sublimato che spesso si forma appena più in alto.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: saggi al tubicino

- E' consigliabile eseguire sempre una prova in bianco.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione

- La ricerca diretta sul campione comprende:

  - saggio del mantello blu per la ricerca dello stagno;
  - saggio per la ricerca dell'acido borico;
  - saggio dell'acido carbonico;
  - saggio dell'acido acetico;
  - saggio per la ricerca dello ione ammonio;
  - saggio per la ricerca dello ione fluoruro;
  - calcinazione.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione

- I. Ricerca dello stagno. E' questo un saggio assai sensibile ed estremamente specifico, dato da tutti i composti dello stagno.
- Nessun elemento eventualmente presente può interferire, salvo al più l'arsenico, in presenza del quale la sensibilità può diminuire notevolmente.
- Si effettua versando in un becher 4-5 ml di acido cloridrico concentrato ed una punta di spatola della sostanza in esame.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione

- Si riempie con acqua fredda una provetta batteriologica ben pulita all'esterno e, tenendola con le pinze di legno, la si usa per agitare il contenuto del becher.
- Mentre si agita, si aggiunge un granulo di zinco metallico (avrà luogo un abbondante sviluppo di idrogeno) e si continua ad agitare per qualche secondo.
- Si porta il fondo della provetta sulla fiamma del becco Bunsen.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione

- In presenza di stagno il fondo della provetta appare avvolto da un caratteristico mantello aderente di fiamma blu, visibilissimo in ambiente poco illuminato.
- Non si conoscono né l'origine della colorazione né il ruolo svolto dall'idrogeno nascente nella reazione.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione

- II. Ricerca dell'acido borico. L'acido borico, H_3BO_3, così come numerosi altri composti del boro, impartiscono alla fiamma del becco Bunsen una caratteristica colorazione verde.
- Lo ione borato come tale non dà però questa colorazione: per ottenerla occorre trattare preventivamente il campione con acido solforico concentrato, il quale libera l'acido borico, assai più debole.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione

- Il saggio può essere effettuato con il filo di platino umettando una piccola quantità della sostanza in esame con acido solforico concentrato su di un vetrino ad orologio.
- Questa tecnica, tuttavia, non è consigliabile, in quanto i sali di rame e di bario possono interferire.
- Ogni interferenza può essere evitata procedendo nel modo descritto di seguito.
- Si pone sul fondo di una provetta cilindrica una punta della sostanza in esame.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione

- Si aggiunge, quindi, circa 1 ml di alcool metilico (o etilico) e 7-8 gocce di acido solforico concentrato.
- Si scalda cautamente la provetta sulla fiamma del becco Bunsen.
- Quando il liquido prende a bollire si infiammano i vapori accostando alla fiamma la bocca della provetta e si prosegue cautamente il riscaldamento.
- In presenza di borati i vapori bruceranno con una caratteristica fiamma orlata di verde, dovuta alla combustione del borato di metile (o etile), formatosi attraverso la reazione:

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione

$$H_3BO_3 + 3CH_3OH + 3H^+ \rightarrow B(OCH_3)_3 + 3H_3O^+$$

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione

- III. Ricerca dell'acido carbonico. Il riconoscimento si basa sull'intorbidimento dell'acqua di barite ($Ba(OH)_2$ 5% soluzione acquosa) ad opera dell'anidride carbonica, per formazione di carbonato di bario.

$$Ba(OH)_2 + CO_2 \rightleftharpoons BaCO_3 + H_2O$$

- Il saggio viene effettuato mettendo una punta di spatola di sostanza da esaminare nel fondo di provetta e aggiungendo circa 10-15 gocce di HCl diluito (o H_2SO_4).

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione

- In presenza di carbonato si vedrà una effervescenza più o meno vivace (può essere talvolta necessario scaldare leggermente alla fiamma del becco Bunsen o a bagnomaria).
- Con una pipetta pasteur asciutta dotata di tettarella si aspira l'aria (tenendo la punta verso la metà della provetta e facendo in modo di non toccare il liquido e le pareti) e la si fa gorgogliare, immergendo la punta della pipetta, in una soluzione di acqua di barite.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione

- In presenza di anidride carbonica si ha intorbidimento bianco evidente.
- Il precipitato e l'intorbidimento dell'acqua di barite deve scomparire per acidificazione con HCl (presenza di carbonato e non di solfato).
- Se l'acqua di barite è poco diluita e la quantità di CO_2 introdotta molto alta, il precipitato che in un primo momento si forma di $BaCO_3$ si può ridisciogliere per formazione di bicarbonato solubile:

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione

$$BaCO_3 + H_2CO_3 \rightleftharpoons Ba(HCO_3)_2$$

- Riscaldando, tuttavia, la provetta il bicarbonato decompone e precipita il carbonato.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione

- IV. Ricerca degli acetati. Il saggio si basa sulla formazione di acido acetico, di odore caratteristicamente pungente, a partire da sali contenenti lo ione acetato per effetto dell'aggiunta di bisolfato di potassio, secondo la reazione:

$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH$$

- Il saggio si effettua triturando una punta di spatola di sostanza in mortaio con pestello insieme a 3-4 volte il proprio peso di potassio bisolfato ($KHSO_4$).

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione

- In presenza dello ione acetato si svolge odore di acido acetico, riconoscibile attraverso il caratteristico odore.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione

- V. Ricerca dello ione ammonio. Il saggio si basa sulla formazione di ammoniaca a partire da sali di ammonio in presenza di una base.
- L'ammoniaca può essere riconosciuta attraverso il caratteristico odore oppure per colorazione basica di una cartina indicatrice di pH bagnata con alcune gocce di acqua.
- Si tratta una piccola porzione della sostanza in esame con alcune gocce di NaOH 2N in un tubicino da saggio e si scalda il contenuto del tubicino sulla fiamma del becco Bunsen.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione

$$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O + NH_3$$

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione

- VI. Ricerca dello ione fluoruro. Su di un vetrino ad orologio ben pulito ed asciutto si pongono 2 punte di spatola della sostanza in esame e si aggiungono alcune gocce di H_2SO_4 concentrato.
- Si scalda il vetrino ad orologio su bagnomaria per 10-15 minuti e si lava con cura sotto acqua corrente.
- Se nel campione sono presenti ioni fluoruro il vetro apparirà corroso in maniera caratteristica.

Premessa all'Analisi

Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione

- La corrosione è dovuta alla formazione di HF, che attacca il vetro con formazione di tetrafluoro di silicio:

$$F^- + H_2SO_4 \rightarrow HF + HSO_4^-$$

$$4HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4 + H_2O$$

Analisi Sistematica dei Cationi
Introduzione

- Il problema analitico di individuare i componenti di una miscela non esisterebbe se potessimo disporre di una serie di reagenti ognuno dei quali fosse reattivo verso una particolare specie chimica.
- La difficoltà di disporre di un tale campionario di reagenti specifici rende preferibile, se non indispensabile, condurre l'analisi mediante una serie di operazioni che permettono di separare i vari componenti della miscela in gruppi, ciascuno dei quali contenente un numero esiguo di specie chimiche da identificare.

Analisi Sistematica dei Cationi
Introduzione

- In questo modo, è più facile trovare reattivi capaci di reagire con un definito componente contenuto in quel gruppo.
- Talora è opportuno suddividere anche le specie presenti in uno stesso gruppo in più sottogruppi in modo da ottenere sistemi ancora più semplici.
- La separazione in gruppi viene eseguita ponendo in soluzione il campione da analizzare e trattandolo con un reagente, detto reagente di gruppo, che permetta di isolare solo alcuni degli ioni portati in soluzione.

Analisi Sistematica dei Cationi
Introduzione

- Sono note diverse tecniche utili al raggiungimento di questo di questo risultato finale, come ad esempio estrazioni con solventi, eluizioni su resine scambiatrici di ioni, ecc.
- La tecnica che si è meglio affermata è quella che fa uso di reazioni di precipitazione, che sono di semplice esecuzione.
- In considerazione del fatto che le sostanze inorganiche in soluzione sono di norma sotto forma ionica, una prima semplificazione viene fatta analizzando separatamente i componenti cationici da quelli anionici.

Analisi Sistematica dei Cationi
Introduzione

- Nello schema classico di analisi dei cationi, il campione viene portato in soluzione mediante una tecnica appropriata.
- Dalla soluzione così ottenuta i differenti cationi vengono separati progressivamente in gruppi analitici, attraverso reazioni di precipitazione che sfruttano le differenze di solubilità dei loro cloruri, solfuri, idrossidi e carbonati.
- Il riconoscimento dei singoli cationi può così venire effettuato, attraverso saggi appropriati, nell'ambito di ciascun gruppo analitico, riducendo la possibilità di interferenze.

Analisi Sistematica dei Cationi
Introduzione

Gruppi Analitici dei Cationi

Gruppo Analitico	Reattivo Precipitante	Cationi identificabili
Primo	HCl 2N	Ag^{+}, Pb^{2+}, $(Hg\text{-}Hg)^{2+}$
Secondo	H_2S in ambiente acido	a) As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+} b) Hg^{2+}, Bi^{3+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}
Terzo	NH_3 in presenza di NH_4Cl	Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}
Quarto	H_2S in ambiente ammoniacale	Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}
Quinto	$(NH_4)_2CO_3$	Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}
Sesto	–	Mg^{2+}, Li^{+}, Na^{+}, K^{+}

Analisi Sistematica dei Cationi
Dissoluzione del campione

- Una delle tecniche più utilizzate per la dissoluzione del campione è quella dell'attacco solfonitrico, consistente in un trattamento con acidi solforico e nitrico concentrati all'ebollizione.
- Questa tecnica quando sia correttamente eseguita assicura la distruzione delle sostanze organiche e di numerosi anioni (nitrati, nitriti, solfuri, tiosolfati, tiocianati, bromuri, ioduri) che potrebbero interferire in vario modo nel corso dell'analisi sistematica.

Analisi Sistematica dei Cationi
Dissoluzione del campione

- Ad esempio, gli ioduri, i tiocianti ed alcune sostanze organiche possono complessare numerosi cationi; i nitrati ossidano l'acido solfidrico usato come reattivo precipitante del secondo gruppo, ecc.
- Degli anioni capaci di interferire restano inalterati i cromati e i fosfati, la cui eliminazione verrà effettuata a parte.
- L'acido solforico usato nell'attacco solfonitrico trasforma in solfati insolubili i sali di bario e di stronzio.

Analisi Sistematica dei Cationi
Dissoluzione del campione

- Questi 2 elementi andranno, pertanto, ricercati nel residuo insolubile che si ottiene al termine dell'attacco, e non al quinto gruppo analitico.
- Inoltre, l'acido nitrico ossida quantitativamente i sali mercurosi a mercurici.
- Pertanto, la ricerca del mercurio andrà effettuata esclusivamente al secondo gruppo analitico.

Analisi Sistematica dei Cationi
Dissoluzione del campione

- Alcuni ossidi metallici (Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, SiO_2, SnO_2, TiO_2) non vengono solubilizzati dall'attacco solfonitrico quando siano stati calcinati.
- Per effettuare l'attacco solfonitrico si pongono in una capsula di porcellana 2 punte di spatola di campione, e si aggiungono cautamente circa 10 gocce di H_2SO_4 concentrato e altrettante di HNO_3 concentrato.
- Si scalda la capsula alla fiamma del Bunsen e si agita di frequente con una bacchetta di vetro, operando sotto cappa.

Analisi Sistematica dei Cationi
Dissoluzione del campione

- Il riscaldamento va proseguito sino a che si svolgono abbondanti fumi bianchi di anidride solforica.
- Si lascia raffreddare la capsula e si aggiungono con cautela altre 10 gocce di HNO_3 concentrato, avendo cura di spingere verso il fondo con la bacchetta le particelle di campione rimaste aderenti alle pareti.
- Si scalda quindi nuovamente e si lasciano sviluppare i fumi bianchi, evitando, tuttavia, di calcinare.

Analisi Sistematica dei Cationi
Dissoluzione del campione

- Al termine dell'operazione il contenuto della capsula dovrà essere appena umido.
- In assenza di sostanze organiche, questo trattamento è di solito sufficiente; ove siano presenti, può essere talvolta necessario ripetere il trattamento con HNO_3, in modo da assicurarne la completa distruzione.

Analisi Sistematica dei Cationi
Eliminazione dello ione cromato

- Se al termine dell'attacco solfonitrico il contenuto della capsula è fortemente colorato in giallo-arancio è probabile che sia presente lo ione cromato.
- Quest'ultimo può interferire nella precipitazione del secondo gruppo analitico in quanto ossida il reattivo precipitante H_2S.
- Il colore giallo-arancio dello ione cromato può, tuttavia, essere mascherato dalla presenza di cationi fortemente colorati, quali Cu^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}.

Analisi Sistematica dei Cationi

Eliminazione dello ione cromato

- Se lo ione cromato è presente occorre procedere alla sua riduzione a ione cromico.
- A tale scopo si versano nella capsula circa 3 ml di una soluzione satura di anidride solforosa e si scalda dolcemente per circa 15 minuti.
- Ha luogo la seguente reazione:

$$\underset{\text{(arancio)}}{Cr_2O_7^{2-}} + 3SO_2 + 2H^+ \rightarrow \underset{\text{(verde)}}{2Cr^{3+}} + 3SO_4^{2-} + H_2O$$

Analisi Sistematica dei Cationi

Eliminazione dello ione cromato

- Si concentra quindi la soluzione e si lascia svolgere i fumi bianchi di anidride solforica sino a che il contenuto della capsula è appena umido.

Analisi Sistematica dei Cationi

Preparazione della soluzione cloridrica

- Dal momento che molti cationi sono più solubili come cloruri che come solfati è opportuno iniziare l'analisi partendo da una soluzione cloridrica.
- Per prepararla si riprende il contenuto della capsula con 3-4 gocce di HCl 2N, si trasferisce con un contagocce la soluzione – unitamente all'eventuale residuo – in una provetta da centrifuga e la si porta a bagnomaria bollente per 10 minuti.
- Per favorire il recupero del residuo può essere utile lavare la capsula con alcune gocce di HCl 2N.

Analisi Sistematica dei Cationi

Preparazione della soluzione cloridrica

- Si noti come il trattamento con HCl 2N provochi la precipitazione del primo gruppo analitico prima ancora che sia stato separato il residuo insolubile dell'attacco solfonitrico.
- Ciò porta alla necessità di esaminare insieme residuo insolubile e primo gruppo analitico.
- Dopo raffreddamento, indispensabile per favorire la precipitazione del cloruro di piombo, si centrifuga e si separa la soluzione dall'eventuale residuo.

Analisi Sistematica dei Cationi

Preparazione della soluzione cloridrica

- Il residuo va trattato a freddo con 1-2 ml di HCl 2N, agitando per qualche minuto.
- Dopo centrifugazione, la soluzione va unita a quella precedente.
- La soluzione cloridrica verrà utilizzata per ricercare i gruppi analitici dal secondo al sesto, mentre l'eventuale residuo costituisce il primo gruppo ed il residuo insolubile.

Analisi Sistematica dei Cationi

Primo gruppo analitico e residuo insolubile

- Il I gruppo analitico comprende Ag^+, Pb^{2+} e $^+Hg–Hg^+$, i quali vengono precipitati come cloruri insolubili:

  - $AgCl$, Kps = $2,1 \cdot 10^{-11}$;

  - $PbCl_2$, Kps = $1 \cdot 10^{-4}$;

  - Hg_2Cl_2. Kps = $2 \cdot 10^{-18}$.

Analisi Sistematica dei Cationi

Primo gruppo analitico e residuo insolubile

- Se la dissoluzione del campione e la preparazione della soluzione sono state effettuate secondo le modalità descritte (attacco solfonitrico e soluzione cloridrica), l'eventuale residuo insolubile potrà contenere AgCl (bianco), $PbCl_2$ (bianco), $BaSO_4$ (bianco), $SrSO_4$ (bianco), Cr_2O_3 (verde), Fe_2O_3 (rosso sangue) e SnO_2 (bianco).

Analisi Sistematica dei Cationi

Primo gruppo analitico: ricerca dell'argento

- Si lava il residuo insolubile con acqua distillata a freddo, in porzioni da circa 3-4 ml.
- Si aggiunge 1 ml di ammoniaca concentrata e 1 ml di acqua distillata ed si agita a lungo con una bacchetta di vetro.
- L'argento, se presente, passa in soluzione sotto forma di ione complesso diamminoargento(I):

$$AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

Analisi Sistematica dei Cationi

Primo gruppo analitico: ricerca dell'argento

- Dopo centrifugazione, si decanta la soluzione (l'eventuale residuo verrà utilizzato per la ricerca degli altri componenti del gruppo) e la si divide in 3 porzioni (soluzione ammoniacale).
- Porzione A: saggio con acido nitrico concentrato. Su di una porzione di soluzione ammoniacale si aggiunge goccia a goccia, con cautela, acido nitrico concentrato, sino a che l'ambiente è nettamente acido.

Analisi Sistematica dei Cationi

Primo gruppo analitico: ricerca dell'argento

- In tali condizioni, lo ione diamminoargento(I) viene distrutto e l'argento, se presente, precipita nuovamente sotto forma di cloruro (precipitato bianco caseoso):

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + 2H^+ + Cl^- \rightarrow 2NH_4^+ + AgCl$$

- Porzione B: saggio con potassio(I) ioduro. Ad un'altra porzione di soluzione ammoniacale si aggiungono 2-3 gocce di soluzione di potassio(I) ioduro.

Analisi Sistematica dei Cationi

Primo gruppo analitico: ricerca dell'argento

- In presenza di argento ha luogo la formazione di un precipitato bianco di argento(I) ioduro, che per diluizione della soluzione sovrastante con acqua distillata si colora in giallo pallido:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + I^- \rightarrow AgI + 2NH_3$$

- Porzione C: saggio con stagno(II) cloruro. Ad una terza porzione di soluzione ammoniacale si aggiungono 2-3 gocce di soluzione di stagno(II) cloruro.

Analisi Sistematica dei Cationi

Primo gruppo analitico: ricerca dell'argento

- In presenza di argento ha luogo la formazione di un precipitato nero di argento metallico:

$$2[Ag(NH_3)_2]^+ + Sn^{2+} + 6OH^- \rightarrow 2Ag + [Sn(OH)_6]^{2-} + 2NH_3$$

Analisi Sistematica dei Cationi

Primo gruppo analitico: ricerca del piombo

- Si lava con acqua distillata il residuo proveniente dal trattamento con ammoniaca, avendo cura di decantare il liquido dopo ogni lavaggio.
- Si aggiungono 2-3 ml di soluzione di ammonio acetato e si tiene a bagnomaria per circa 10 minuti, agitando di frequente.
- Il piombo, presente come cloruro, viene solubilizzato sotto forma di acetato, sale poco dissociato:

$$PbCl_2 + 2CH_3COO^- \rightarrow [Pb(CH_3COO)_2] + 2Cl^-$$

Analisi Sistematica dei Cationi

Primo gruppo analitico: ricerca del piombo

- Dopo centrifugazione, si decanta la soluzione e la si divide in 2 porzioni.
- Porzione A': saggio con potassio(I) cromato. Si aggiunge ad una porzione della soluzione una goccia di soluzione di potassio(I) cromato.
- In presenza di piombo si forma un precipitato giallo pulverulento di piombo(II) cromato:

$$[Pb(CH_3COO)_2] + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4 + 2CH_3COO^-$$

Analisi Sistematica dei Cationi

Primo gruppo analitico: ricerca del piombo

- Porzione B': saggio con acido solforico. Si addiziona all'altra porzione alcune gocce di acido solforico 2N.
- In presenza di piombo si forma un precipitato bianco pulverulento di piombo(II) solfato:

$$[Pb(CH_3COO)_2] + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2CH_3COO^-$$

Analisi Sistematica dei Cationi

Primo gruppo analitico: ricerca del mercurio

- Se nel residuo è presente mercurio(I) questo ha reagito con l'ammoniaca concentrata aggiunta durante la ricerca dell'argento formando un prodotto nero, costituito da cloroammidomercurio(II) (bianco) e mercurio elementare (nero), che conferma la presenza di mercurio:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow Hg + HgNH_2Cl + NH_4Cl$$

- Ciò avviene soltanto se, nella solubilizzazione del campione, è stato effettuato l'attacco cloridrico (dissoluzione a caldo con HCl 2N) e non solfonitrico.

Analisi Sistematica dei Cationi

Residuo insolubile: ricerca del bario e dello stronzio

- Si lava il residuo proveniente dal trattamento con acetato ammonico con altro acetato ammonico, avendo cura di decantare accuratamente il liquido dopo ogni lavaggio.
- Si effettuano quindi almeno altri 3 lavaggi, sempre a caldo, con abbondante acqua distillata.
- Sul residuo così lavato si ricercano alla fiamma il bario e lo stronzio.

Analisi Sistematica dei Cationi

Residuo insolubile: ricerca del bario e dello stronzio

- Poiché questi elementi sono presenti come solfati, assai poco solubili, è opportuno portare l'estremità del filo di platino nella zona di riduzione della fiamma, in modo da ridurre il solfato a solfuro.
- Umettando successivamente il filo con HCl 2N la colorazione della fiamma apparirà assai più netta.

Analisi Sistematica dei Cationi

Residuo insolubile: ricerca degli ossidi di cromo e ferro

- La presenza di tali ossidi nel residuo insolubile è immediatamente segnalata dal colore, verde per Cr_2O_3, rosso sangue per Fe_2O_3; tutti gli altri componenti sono, infatti, bianchi.
- La conferma degli ossidi di cromo e di ferro potrà essere effettuata con un saggio alla perla o saggio al tubicino.
- La presenza degli ossidi di cromo e di ferro nel residuo insolubile è in molti casi associata alla presenza dei cationi Cr^{3+} e Fe^{3+} al terzo gruppo analitico.

Analisi Sistematica dei Cationi

Residuo insolubile: ricerca degli ossidi di cromo e ferro

- Si deve, inoltre, tener presente che l'eliminazione dello ione cromato al termine dell'attacco solfonitrico può comportare la formazione dell'ossido Cr_2O_3.

Analisi Sistematica dei Cationi

Residuo insolubile: ricerca del biossido di stagno

- La ricerca dello stagno può essere effettuata mediante saggio del mantello blu.
- La presenza del biossido di stagno (SnO_2) nel residuo insolubile, inoltre, può essere associata alla presenza del catione Sn^{2+} al secondo gruppo analitico.

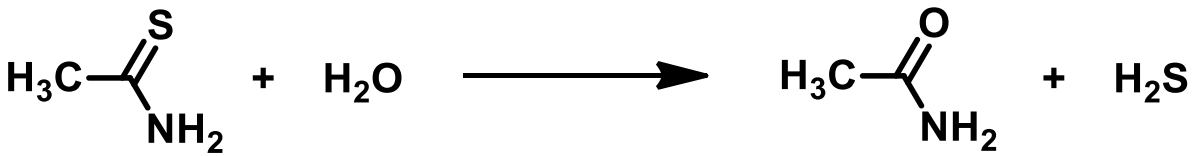
Analisi Sistematica dei Cationi
Secondo gruppo analitico

- Si cercano nel secondo gruppo analitico quegli elementi i cui solfuri sono insolubili in ambiente nettamente acido per HCl (pH = 0): As, Sb, Sn, Cu, Hg, Pb, Bi, Cd.
- L'argento non viene considerato (pur essendo il solfuro Ag_2S insolubile in HCl) in quanto già precipitato quantitativamente come cloruro al I gruppo analitico.
- Il piombo, invece, può essere presente, perché la sua precipitazione al I gruppo analitico non è solitamente completa.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico

- Come agente precipitante si usa H_2S, prodotto a caldo *in situ* per idrolisi acida della tioacetamide secondo la reazione:



Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: precipitazione dei solfuri

- Si ottengono i migliori risultati effettuando 2 precipitazioni successive: una a pH = 0 e l'altra a pH = 2, riunendo infine i 2 precipitati.
- Il solfuro As_2S_5 precipita infatti a pH = 0, ma non a pH = 2; ciò accade a causa dell'idrolisi dello ione As^{5+}, già pronunciata in ambiente acido.
- Invece la precipitazione di CdS, anche se termodinamicamente possibile a pH = 0, è molto lenta e si preferisce farla a pH = 2 per ottenere tempi di reazione accettabili.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: precipitazione dei solfuri

- E' ovvio che ove si sappia preventivamente che il campione non contiene arsenico basterà effettuare la sola precipitazione a pH = 2, mentre in assenza di cadmio si effettuerà la sola precipitazione a pH = 0.
- La soluzione cloridrica preparata al termine dell'attacco solfonitrico è già di per sé a pH = 0.
- A metà della soluzione, contenuta in una provetta da centrifuga, si aggiungono 10-15 gocce di soluzione di tioacetammide e si scalda per 10-15 minuti a bagnomaria.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: precipitazione dei solfuri

- Dopo aver centrifugato si controlla la completezza della precipitazione aggiungendo un'altra goccia di soluzione di tioacetammide tenendo a caldo per qualche minuto senza agitare.
- Se la precipitazione non è completa, occorre aggiungere altra tioacetammide, agitare e tenere ulteriormente a caldo.
- Quando la precipitazione è completa si centrifuga e si separa la soluzione del precipitato dei solfuri.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: precipitazione dei solfuri

- Il precipitato dei solfuri va conservato sotto soluzione di NH_4NO_3, in quanto esposti all'aria per lungo tempo i solfuri umidi potrebbero ossidarsi a solfati.
- La soluzione sovrastante viene versata in un becher e fatta bollire a lungo in modo da eliminare l'eccesso di H_2S.
- L'eliminazione completa può essere controllata con una carta all'acetato di piombo, preparata al momento facendo cadere una goccia di una soluzione di $Pb(NO_3)_2$ su di una striscia di carta da filtro.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: precipitazione dei solfuri

- Il livello del liquido può essere ripristinato, se occorre, aggiungendo acqua distillata.
- Se, nonostante l'ebollizione prolungata, non si riesce ad allontanare completamente H_2S, si può ossidarlo aggiungendo con cautela ed a freddo qualche goccia di HNO_3 concentrato.
- L'eliminazione di H_2S è necessaria per evitare che la successiva aggiunta di NH_3 provochi localmente la precipitazione irreversibile dei solfuri di cobalto e nichel.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: precipitazione dei solfuri

- Quando H_2S è stato del tutto eliminato si lascia raffreddare la soluzione e la si porta a pH = 2 aggiungendo 1 goccia di NH_3 diluita.
- Una volta aggiustato il pH si aggiungono alla soluzione altre 10 gocce di soluzione di tioacetamide, e la si tiene a bagnomaria per 1-2 ore, agitando di tanto in tanto.
- Ove possibile è anche opportuno lasciar riposare la soluzione per tutta la notte: l'idrolisi della tioacetamide è, infatti, piuttosto lenta a pH = 2.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: precipitazione dei solfuri

- Dopo centrifugazione si separa la soluzione dal precipitato dei solfuri.
- Quest'ultimo andrà unito a quello proveniente dalla prima precipitazione; la soluzione verrà invece utilizzata per ricercare il III gruppo analitico.
- Utili indicazioni possono essere ottenute dal colore dei 2 precipitati.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: precipitazione dei solfuri

- I solfuri As_2S_3, As_2S_5, SnS_2 e CdS sono gialli; il solfuro SnS è bruno, i solfuri Sb_2S_3 e Sb_2S_5 sono entrambi di colore rosso-arancio; mentre i rimanenti solfuro del gruppo (Bi_2S_3, PbS e HgS) sono neri.
- Si tenga, inoltre, presente che a pH = 0 precipitano prevalentemente i solfuri As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_3, Sb_2S_5, SnS_2, Bi_2S, HgS e CuS; a pH = 2 precipita CdS, mentre i solfuri PbS e SnS possono trovarsi in entrambi i precipitati.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: separazione sottogruppi

- Il II gruppo analitico può essere suddiviso in 2 sottogruppi sfruttando la solubilità dei solfuri di arsenico, antimonio e stagno nelle soluzioni di polisolfuro di ammonio $(NH_4)_2S_x$, dovuta alla formazione di solfosali solubili.
- Anche CuS è discretamente solubile nel polisolfuro di ammonio, per cui il rame andrà cercato in entrambi i sottogruppi.
- Le reazioni coinvolte sono le seguenti:

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: separazione sottogruppi

$As_2S_5 + 3S^{2-} \rightarrow 2AsS_4^{3-}$ (ione tioarseniato) (1)

$As_2S_3 + 3S^{2-} \rightarrow 2AsS_3^{3-}$ (ione tioarsenito) (2)

$AsS_3^{3-} + S_x^{2-} \rightarrow AsS_4^{3-} + S_{x-1}^{2-}$ (3)

$SnS_2 + S^{2-} \rightarrow SnS_3^{2-}$ (ione tiostannato) (4)

$SnS + S_x^{2-} \rightarrow SnS_3^{2-} + S_{x-2}^{2-}$ (5)

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: separazione sottogruppi

- Per effettuare la separazione si riuniscono i precipitati ottenuti a pH = 0 e a pH = 2 e li si lava 3-4 volte con una soluzione di NH_4NO_3.
- Il precipitato viene quindi trattato a bagnomaria con 1-2 ml di soluzione di polisolfuro di ammonio, agitando frequentemente.
- Dopo alcuni minuti si centrifuga, si separa la soluzione dal residuo e si effettua un secondo trattamento con una nuova porzione di soluzione di polisolfuro di ammonio.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: separazione sottogruppi

- Al termine dell'operazione le 2 soluzioni vengono riunite e costituiscono il sottogruppo A.
- Il sottogruppo B è, invece, costituito dal residuo non solubilizzato dal trattamento con polisolfuro di ammonio.
- Si tenga, inoltre, presente che la ricerca del rame dovrà essere effettuata in entrambi i sottogruppi.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: sottogruppo A

- Nel sottogruppo A sono presenti l'antimonio, lo stagno ed il rame.
- La soluzione di polisolfuro di ammonio contenente i solfosali solubili viene trasferita in un becher e acidificata con CH_3COOH sino a pH = 4.
- Gli anioni tioraseniato, tioantimoniato, tiostannato e tiocuprato sono instabili in ambiente acido e rigenerano facilmente i rispettivi solfuri insolubili in CH_3COOH.
- Ad esempio, con lo ione tioarseniato si ha:

$$2AsS_4^{3-} + 6CH_3COOH \rightarrow As_2S_5 + 3H_2S + 6CH_3COO^-$$

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: sottogruppo A

- Il precipitato che si forma contiene cospicue quantità di zolfo elementare, formatosi per decomposizione dell'eccesso di polisolfuro ammonico, instabile in ambiente acido.
- Il colore del precipitato può fornire utili indicazioni sui cationi presenti, in quanto i solfuri che lo compongono sono tutti intensamente colorati.
- Se nessuno dei cationi del sottogruppo A è presente il precipitato è costituito esclusivamente da zolfo, a cui tracce dei solfuri del sottogruppo B possono conferire un colore brunastro.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: sottogruppo A

- Dopo 10 minuti di digestione a bagnomaria non bollente, con frequente agitazione, il precipitato viene centrifugato e lavato 2-3 con una soluzione di NH_4Cl.
- Dei 4 solfuri che possono essere presenti nel precipitato As_2S_5 e CuS sono i meno solubili in ambiente fortemente acido.
- Trattando a caldo il precipitato con 2-3 ml di HCl 6N, è possibile portare in soluzione l'antimonio e lo stagno come clorocomplessi:

$$Sb_2S_5 + 10H^+ + 12Cl^- \rightarrow 2(SbCl_6)^- + 5H_2S$$

$$SnS_2 + 4H^+ + 6Cl^- \rightarrow (SnCl_6)^{2-} + 2H_2S$$

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: sottogruppo A

- La dissoluzione avviene con lentezza: si scalda la provetta in bagnomaria bollente per almeno 15 minuti.
- Al termine dell'operazione la soluzione viene separata dal residuo per centrifugazione a caldo, trasferita rapidamente in un becher, e fatta bollire sino a completa eliminazione di H_2S.
- La soluzione viene quindi suddivisa in 3 porzioni per la ricerca dell'antimonio e dello stagno.
- Il residuo rimasto indisciolto durante il trattamento con HCl 6N può contenere arsenico e rame.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca dell'antimonio

- L'antimonio può essere ricercato mediante i seguenti saggi:

  1. annerimento del granulo di stagno;

  2. saggio con tioacetammide.

- 1. Annerimento del granulo di stagno. Ad una porzione della soluzione cloridrica in una beuta, si aggiunge un granulo di stagno metallico.

- In presenza di antimonio il granulo annerisce nel giro di qualche minuto, a causa della separazione di antimonio metallico finemente suddiviso:

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca dell'antimonio

$$5Sn + 2[SbCl_6]^- + 8Cl^- \rightarrow 5[SnCl_4]^{2-} + 2Sb$$

- Tracce di arsenico, passate in soluzione durante il trattamento con HCl 6N, possono dare una reazione simile, provocando l'annerimento del granulo.
- Per accertare la presenza dell'antimonio si decanta il liquido sovrastante, si lava delicatamente il granulo con acqua distillata e lo si trasferisce in una beuta contenente 2-3 ml di una soluzione di NaBrO.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca dell'antimonio

- Il rivestimento del granulo non scompare se dovuto all'antimonio; si scioglie entro 1-2 minuti se dovuto all'arsenico, a causa della reazione:

$$2As + 5BrO^- + 4OH^- \rightarrow 2HAsO_4^{2-} + 5Br^- + H_2O$$

- Tracce di rame, sicuramente presenti a questo stadio dell'analisi (qualora il campione contenga rame), provocano anch'esse l'annerimento del granulo di stagno.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca dell'antimonio

- In questo caso, il rivestimento nero non viene disciolto dal sodio ipobromito, per cui il saggio con il granulo di stagno non andrà effettuato in presenza di rame.
- 2. Saggio con tioacetammide. Ad una porzione della soluzione cloridrica in esame si aggiungono 1-2 ml di una soluzione di $(NH_4)_2C_2O_4$ ed alcune gocce di tioacetammide, e si scalda a bagnomaria per qualche minuto.
- La presenza dell'antimonio è indicata dalla formazione del solfuro rosso-arancio di antimonio (Sb_2S_5).

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca dell'antimonio

- L'aggiunta di $(NH_4)_2C_2O_4$ ha lo scopo di complessare lo stagno eventualmente presente per formazione di $[Sn(C_2O_4)_3]^{2-}$, in modo da limitarne la precipitazione come solfuro.
- Anche l'antimonio viene complessato dallo ione ossalato: il complesso che si forma è però meno stabile di quello dello stagno, talché la precipitazione di Sb_2S_5 non viene impedita.
- Inoltre, lo ione ossalato sottrae protoni all'ambiente, facilitando in tal modo la precipitazione di Sb_2S_5.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca dell'antimonio

- In assenza di antimonio ed in presenza di elevate quantità di stagno può, tuttavia, formarsi un precipitato giallo sporco di SnS_2.
- La presenza dello stagno in tale precipitato potrà essere confermata sottoponendolo al saggio del mantello blu.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: sottogruppo A

- Il residuo rimasto indisciolto nel trattamento con HCl 6N può contenere l'arsenico e parte del rame come solfuri, mescolati con zolfo elementare.
- Il residuo viene lavato 3 volte (la prima con HCl 6N, la seconda con NH_4Cl, la terza con NH_4NO_3), trattato con HNO_3 concentrato e scaldato a bagnomaria per 10 minuti.
- In tali condizioni i solfuri As_2S_5 e CuS vengono portati in soluzione:

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: sottogruppo A

$$3As_2S_5 + 40NO_3^- + 4H_2O + 10H^+ \rightarrow 6H_3AsO_4 + 15SO_4^{2-} + 40NO$$

$$3Cus + 8NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 3SO_4^{2-} + 8NO + 4H_2O$$

- Può anche accadere che l'ossidazione proceda solo sino al numero di ossidazione 0, con formazione di zolfo elementare.
- Quando la reazione è terminata si allontana il residuo di zolfo elementare e si divide la soluzione in 3 porzioni.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca dell'arsenico

- L'arsenico può essere ricercato mediante i seguenti saggi:

  1. saggio con molibdato ammonico;

  2. saggio con miscela magnesiaca.

- 1. Saggio con molibdato ammonico. Ad una porzione della soluzione nitrica si aggiungono 2 ml di soluzione di molibdato ammonico, scaldando a bagnomaria a lungo la soluzione risultante.

- In presenza di arsenico si forma un precipitato giallo di arsenomolibdato ammonico:

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca dell'arsenico

$$H_3AsO_4 + 12MoO_4^{2-} + 3NH_4^+ + 21H^+ \rightarrow 12H_2O + (NH_4)_2AsMo_{12}O_6$$

- Si deve fare, tuttavia, attenzione a non confondere l'arsenomolibdato ammonico, intensamente colorato in giallo, con un precipitato bianco o giallo pallido di anidride molibdica, MoO_3, che può formarsi dal molibdato ammonico per effetto di un lungo riscaldamento.
- 2. Saggio con miscela magnesiaca. Una seconda porzione della soluzione nitrica viene alcalinizzata con cautela con NH_3 concentrata.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca dell'arsenico

- Si aggiunge quindi 1 ml di miscela magnesiaca ($Mg(NO_3)_2$ in ambiente ammoniacale tamponato con NH_4NO_3).
- In presenza di arsenico, si forma, assai lentamente un precipitato bianco cristallino di arseniato ammonico-magnesiaco:

$$Mg^{2+} + NH_4^+ + AsO_4^{3-} \rightarrow Mg(NH_4)AsO_4$$

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca del rame

- Un'altra porzione della soluzione nitrica viene alcalinizzata con cautela con NH_3 concentrata.
- La presenza del rame è confermata da un'intensa colorazione azzurra, dovuta alla formazione dello ione complesso tetraamminorame(II), $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.
- Tracce di rame, insufficiente a colorare apprezzabilmente la soluzione, possono essere rivelate con il saggio con tetratiocianatomercurato ammonico.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca del rame

- In un tubo da centrifuga si introduce 1 ml di soluzione ammoniacale e HCl 2N sino ad ottenere un pH decisamente acido.
- Si aggiungono 3-4 gocce di soluzione di solfato di zinco e 3-4 gocce di soluzione di tetratiocianatomercurato di zinco.
- In presenza di tracce di rame il precipitato pulverulento di tetratiocianatomercurato di zinco che comunque si forma, che è di per sé bianco, apparirà colorato in malva più o meno inteso.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca del rame

- Ciò è dovuto alla contemporanea precipitazione di tetratiocianatomercurato rameico:

$$[Hg(SCN)_4]^{2-} + Cu^{2+} \rightarrow Cu[Hg(SCN)_4]$$

- In presenza di elevate concentrazioni di rame il colore del precipitato è un viola assai intenso, quasi nero.
- Se non vengono aggiunti preventivamente ioni Zn^{2+} in eccesso il tetratiocianatomercurato rameico precipita solo da soluzioni relativamente concentrate ed, in tal caso, il precipitato è di colore verde oliva.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: sottogruppo B

- Il residuo dei solfuri non solubilizzato dal trattamento con polisolfuro ammonico viene lavato con soluzione di NH_4NO_3.
- Si aggiungono quindi 1-2 ml di HNO_3 4N, e si scalda a bagnomaria per circa 10 minuti.
- In queste condizioni tutti i solfuri, eccetto quello di mercurio, vengono ossidati a solfati o a zolfo elementare.
- Ad esempio, nel caso del cadmio si ha:

$$3CdS + 8NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3Cd^{2+} + 3SO_4^{2-} + 8NO + 4H_2O$$

$$3CdS + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3Cd^{2+} + 3S + 2NO + 4H_2O$$

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: sottogruppo B

- Si centrifuga e si travasa la soluzione in un'altra provetta; si sottopone il residuo ad un secondo trattamento con HNO_3 4N, secondo le stesse modalità del precedente.
- Il residuo, costituito da zolfo elementare ed eventualmente da HgS (nero, ma talvolta rosso) verrà utilizzato per la ricerca del mercurio.
- Le 2 soluzioni riunite verranno utilizzate per la ricerca degli altri cationi del sottogruppo B.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca del mercurio

- Dopo lavaggio con una soluzione di NH_4NO_3, il residuo indisciolto viene trattato con acqua regia e lasciato a bagnomaria per qualche minuto.
- Il solfuro di mercurio viene rapidamente disciolto secondo la reazione:

$$3HgS + 2NO_3^- + 8H^+ + 12Cl^- \rightarrow 3[HgCl_4]^{2-} + 2NO + 3S + 4H_2O$$

- Lo zolfo elementare che si forma va allontanato per centrifugazione.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca del mercurio

- La soluzione così ottenuta non è però direttamente utilizzabile per la ricerca del mercurio, a causa del forte potere ossidante dell'acqua regia.
- Per ovviare a ciò, la soluzione viene alcalinizzata con NaOH 2N, causando la precipitazione del mercurio:

$$[HgCl_4]^{2-} + 2OH^- \rightarrow HgO + 4Cl^- + H_2O$$

- Il precipitato, dopo lavaggio con acqua distillata, viene sciolto in 1 ml di HCl 2N, secondo la reazione:

$$HgO + 2H^+ + 2Cl^- \rightarrow HgCl_2 + H_2O$$

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca del mercurio

- Il mercurio può essere ricerca mediante i seguenti saggi:

  1. saggio con lamina di rame;
  2. saggio con cloruro stannoso e ammoniaca;
  3. saggi fuori sistematica.

- 1. Saggio con lamina di rame. Una goccia della soluzione in esame viene lasciata cadere su di una lamina di rame ben pulita.
- Il mercurio, se presente, si separa allo stato metallico:

$$HgCl_2 + Cu \rightarrow Hg + Cu^{2+} + 2Cl^-$$

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca del mercurio

formando sulla lamina una macchia grigia di amalgama, che lavata sotto acqua corrente e strofinata con un pezzetto di carta da filtro acquista splendore argenteo.

- 2. Saggio con cloruro stannoso e ammoniaca. Su di un disco di carta da filtro si lasciano cadere una goccia della soluzione in esame ed una di soluzione di cloruro stannoso.
- Il cloruro mercurico eventualmente presente viene ridotto a mercuroso, facilmente riconoscibile per la colorazione nera dopo aggiunta di NH_3 concentrata:

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca del mercurio

$$2HgCl_2 + Sn^{2+} \rightarrow Hg_2Cl_2 + Sn^{4+} + 2Cl^-$$

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow Hg + Hg(NH_2)Cl + NH_4^+ + Cl^-$$

- 3. Saggi fuori sistematica. Un eccessivo riscaldamento nel corso dell'attacco solfonitrico può provocare la volatilizzazione completa dei sali di mercurio.
- E però possibile ricercare il mercurio direttamente sul campione in esame mediante i saggi al tubicino, e segnatamente mediante il saggio con sodio tiosolfato.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: sottogruppo B

- La soluzione nitrica ottenuta viene trattata con NH_3 concentrata sino a reazione nettamente alcalina.
- In queste condizioni, il piombo ed il bismuto precipitano come idrossidi, mentre il cadmio ed il rame restano in soluzione sotto forma di ioni complesso ammoniacali, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ (incolore) e $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (azzurro).
- Si centrifuga e si separa la soluzione dal precipitato; nella soluzione si cercheranno rame e cadmio.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: sottogruppo B

- Il precipitato viene lavato 2-3 con NH_3 diluita 1:1, e quindi trattato con H_2SO_4 2N, scaldando a bagnomaria bollente per qualche minuto.
- Si formano in tal modo i solfati di piombo e di bismuto, di cui, il primo, molto poco solubile, viene separato per centrifugazione.
- Il residuo così ottenuto che può contenere anche parti di bismuto sotto forma di solfato di bismutile, $(BiO)_2SO_4$, viene sottoposto ai saggi per la ricerca del piombo, previa dissoluzione a caldo in soluzione di CH_3COONH_4.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca del bismuto

- La soluzione solforica sovrastante viene divisa in 2 porzioni, nelle quali si ricerca il bismuto con i seguenti saggi:

  1. saggio con stannito alcalino;

  2. saggio con potassio ioduro e cinconina (reazione di Leger).

- 1.Saggio con stannito alcalino. A 2-3 gocce di soluzione di cloruro stannoso, contenute all'interno di una provetta da centrifuga, si aggiunge goccia a goccia una soluzione di NaOH 2N, sino a pH = 13-14.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca del bismuto

- Il precipitato bianco gelatinoso di $Sn(OH)_2$ che si forma si ridiscioglie nell'eccesso di alcali, con formazione di stannito, tetraidrossostannato(II) alcalino:

$$Sn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Sn(OH)_2$$

$$Sn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Sn(OH)_4]^{2-}$$

- Alla soluzione così preparata si aggiunge una sola goccia della soluzione solforica in esame.
- In presenza di bismuto si forma un precipitato nero di bismuto metallico:

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca del bismuto

$$2Bi^{3+} + 3[Sn(OH)_4]^{2-} + 6OH^- \rightarrow 2Bi + 3[Sn(OH)_6]^{2-}$$

- 2. Saggio con potassio ioduro e cinconina (reazione di Leger). In presenza di potassio ioduro numerose basi organiche, tra cui la cinconina, reagiscono con le soluzioni acide dei sali di bismuto, dando luogo a sali complessi di formula $[BiI_4]^-.Base^+$.
- Lo ione tetraiodobismutato(III) è intensamente colorato in rosso arancio e si presta al riconoscimento qualitativo del bismuto.

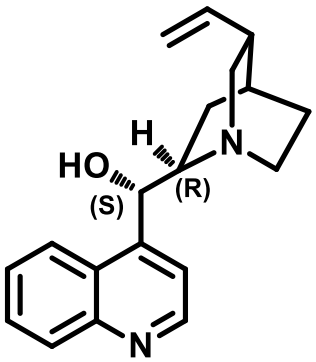
Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca del bismuto

- Per effettuare il saggio si lasciano cadere su di un disco di carta da filtro una goccia di reattivo di Leger (soluzione acquosa di KI e cinconina, debolmente acida per HNO_3) ed una della soluzione in esame.
- In presenza di bismuto si forma immediatamente una macchia di colore rosso-arancio.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca del bismuto



Cinconina

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca del rame

- La presenza del rame nella soluzione ammoniacale è indicata da una colorazione azzurra più o meno intensa, dovuto allo ione complesso tetraamminorame(II).
- Si tenga, tuttavia, presente che questo elemento si distribuisce in maniera variabile nei sottogruppi A e B, a seconda delle condizioni in cui si opera.
- Tracce di rame possono essere rivelate mediante saggio con tetratiocianatomercurato ammonico.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: sottogruppo B

- Prima di cercare il cadmio nella soluzione ammoniacale occorre eliminare il rame ed il piombo (tracce), in quanto essi interferiscono nel saggio per la ricerca del cadmio.
- A tale scopo, una porzione della soluzione ammoniacale viene trattata a bagnomaria bollente con 1-2 punte di spatole di sodio ditionito solido, $Na_2S_2O_4$.
- Nel corso di 1-2 minuti, il rame (ed il piombo) precipitano allo stato metallico:

$$Cu^{2+} + S_2O_4^{2-} + 4OH^- \rightarrow Cu + 2SO_3^{2-} + 2H_2O$$

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: sottogruppo B

- E' necessario evitare un'ebollizione prolungata, che provocherebbe il disproporzionamento dello ione ditionito con formazione di ioni solfuro e conseguente precipitazione di CdS.
- Dopo centrifugazione, la soluzione deve essere incolore o quasi; si scarta il precipitato e sulla soluzione si ricerca il cadmio.

Analisi Sistematica dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca del cadmio

- Alla soluzione ammoniacale si aggiungono alcune gocce di soluzione di tioacetammide e si scalda a bagnomaria per 1-2 minuti.
- La presenza del cadmio è indicata dalla formazione di un precipitato giallo di solfuro, cui, tuttavia, tracce di altri metalli possono talora conferire una colorazione bruna o nerastra.