

# 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 2011/2012*

**Dott. Giuseppe La Regina**



**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA

*“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.*

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico*

- Si ricercano al III gruppo analitico quegli elementi, non precipitati nei gruppi precedenti, i cui idrossidi sono insolubili in tampone ammoniacale ( $\text{pH} \approx 9$ ): alluminio, cromo, ferro e manganese.
- L'uso del tampone ammoniacale come agente precipitante offre numerosi vantaggi.
- Innanzitutto, viene evitata la precipitazione degli idrossidi di zinco, nichel e cobalto, che con l'ammoniaca formano complessi solubili.

# **Analisi Sistemática dei Cationi**

## ***Terzo gruppo analitico***

- Inoltre, l'alcalinità moderata dell'ambiente, dovuta all'effetto ione a comune di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  su  $\text{NH}_3$ , impedisce sia la precipitazione dell'idrossido di magnesio, sia la ridissoluzione degli idrossidi (anfoteri) di alluminio e cromo.
- E' tuttavia da notare che proprio in conseguenza dell'alcalinità moderata, la precipitazione del manganese è in genere soltanto parziale.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: operazioni preliminari*

- La soluzione dalla quale è stato precipitato il II gruppo analitico viene trasferita in un becher, addizionata di 1-2 ml di HCl concentrato, e fatta bollire a lungo per eliminare l'eccesso di tioacetammide.
- Il completo allontanamento di  $\text{H}_2\text{S}$  può essere controllato mediante l'uso di una cartina all'acetato di piombo.
- La completa eliminazione di  $\text{H}_2\text{S}$  si rende necessaria per evitare che la successiva aggiunta di  $\text{NH}_3$  provochi la precipitazione dei solfuri degli elementi del IV gruppo.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: operazioni preliminari*

- Quando l'operazione è terminata si aggiungono 4-5 gocce di  $\text{HNO}_3$  concentrato e si fa bollire per 1-2 minuti al fine di ossidare lo ione ferroso a ferrico.
- L'idrossido ferroso è, infatti, abbastanza solubile, a differenza di quello ferrico, per cui se non si effettuasse l'ossidazione, la precipitazione del ferro al III gruppo analitico sarebbe soltanto parziale.
- Lo ione ferrico presente al termine dell'attacco solfonitrico viene ridotto a ferroso da  $\text{H}_2\text{S}$  nel II secondo gruppo analitico.

# **Analisi Sistemática dei Cationi**

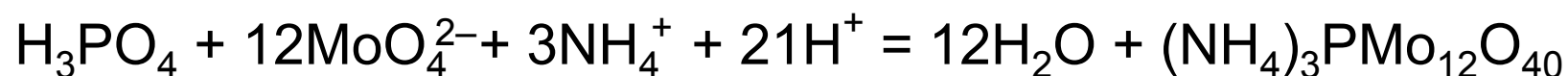
## ***Terzo gruppo analitico: eliminazione ioni fosfato***

- Se nel campione sono presenti ioni fosfato è necessario eliminarli prima di precipitare il III gruppo analitico.
- I fosfati di calcio e di magnesio sono insolubili in ambiente ammoniacale, per cui in presenza di ione fosfato precipiterebbero anch'essi al III gruppo analitico.
- Lo ione fosfato può essere ricercato direttamente nella soluzione da cui si vuole precipitare il terzo gruppo.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: eliminazione ioni fosfato*

- A 4-5 gocce di tale soluzione, contenute in una provetta da centrifuga, si aggiungono 1 ml di HNO<sub>3</sub> concentrato, 1 goccia di soluzione di NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> e 1-2 ml di molibdato ammonico e si scalda a bagnomaria bollente.
- In presenza di ioni fosfato si forma lentamente un precipitato cristallino di fosfomolibdato ammonico, colorato in giallo:



# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: eliminazione ioni fosfato*

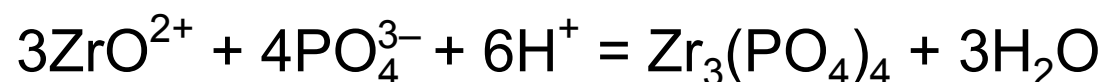
- Si deve, tuttavia, fare attenzione a non confondere questo precipitato con un precipitato bianco o giallo pallido di anidride molibdica,  $\text{MoO}_3$ , che può formarsi dal molibdato ammonico per lungo riscaldamento.
- Se i fosfati sono presenti si procede alla loro eliminazione portando la soluzione in esame a  $\text{pH} = 2$  mediante aggiunta di  $\text{NH}_3$  diluita e quindi aggiungendo 2-3 gocce di soluzione di  $\text{ZrOCl}_2$ .



# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: eliminazione ioni fosfato*

- Si forma un precipitato bianco gelatinoso di fosfato di zirconio, estremamente insolubile:



- Si scalda a bagnomaria per alcuni minuti e si controlla la completezza della precipitazione aggiungendo un'altra goccia di reattivo.
- Quando la precipitazione è completa, si centrifuga e si scarta il precipitato; la soluzione sovrastante viene utilizzata per la precipitazione degli elementi del III gruppo analitico.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: precipitazione degli idrossidi*

- La soluzione da cui sono stati eliminati i fosfati viene addizionata di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solido e tenuta a bagnomaria sino a che la dissoluzione del sale non è completa.
- Si aggiunge, quindi, goccia a goccia ammoniacca concentrata, agitando frequentemente sino a  $\text{pH} = 9-10$ .
- Il precipitato gelatinoso che si forma può contenere gli idrossidi di alluminio(III) (bianco), cromo(III) (verde-grigio), ferro(III) (rosso-bruno) e manganese (II) (dapprima bianco, poi rapidamente bruno per formazione di ossidi a stato di ossidazione più elevato).

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: precipitazione degli idrossidi*

- Si fa digerire il precipitato per 5-10 minuti allo scopo di favorire la coagulazione e di diminuire l'eccesso di  $\text{NH}_3$  che potrebbe far rimanere in soluzione parte del cromo sotto forma di  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .
- Dopo centrifugazione la soluzione viene separata dal precipitato e conservata per l'analisi dei gruppi successivi.
- Il precipitato viene lavato 2-3 volte con una soluzione di  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , in porzioni di 3-5 ml, cui sia stata aggiunta 1 goccia di  $\text{NH}_3$  concentrata e quindi disciolto a caldo con poche gocce di  $\text{HCl}$  concentrato.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: separazione dell'alluminio*

- L'alluminio viene separato dagli altri elementi del III gruppo analitico sfruttando lo spiccato anfoterismo del suo idrossido.
- La soluzione ottenuta ridisciogliendo in HCl concentrato il precipitato degli idrossidi viene trattata con un eccesso di NaOH 2N e tenuta a bagnomaria per 5-10 minuti.
- L'alluminio, accompagnato eventualmente da tracce di cromo, resta in soluzione come  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , mentre gli altri elementi riprecipitano come idrossidi.

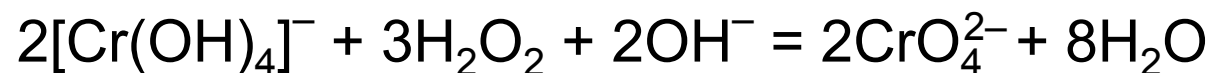
# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: separazione dell'alluminio*

- Si centrifuga e si separa la soluzione dal precipitato, nel quale andranno cercati i rimanenti cationi del gruppo.
- La soluzione viene filtrata, in modo da eliminare perfettamente le ultime particelle di precipitato gelatinoso non ben separabili per centrifugazione, e addizionata di 3-4 gocce di soluzione di  $\text{H}_2\text{O}_2$ , facendola bollire per qualche minuto.
- Questo trattamento serve ad ossidare a ione cromato(VI) le tracce di cromo passate in soluzione:

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: separazione dell'alluminio*



- La soluzione limpida così ottenuta viene divisa in 2 porzioni, nelle quali si ricerca l'alluminio con i seguenti saggi:
  1. idrolisi dello ione tetraidrossoalluminato;
  2. saggio con alizarina S.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: ricerca dell'alluminio*

- 1. *Idrolisi dello ione tetraidrossoalluminato.* Ad una porzione della soluzione alcalina si addiziona  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solido e si tiene a lungo a bagnomaria bollente.
- In presenza di alluminio si forma un precipitato bianco gelatinoso di idrossido:



- 2. *Saggio con alizarina S.* Ad una porzione della soluzione alcalina si aggiungono alcune gocce di alizarina S: si sviluppa un'intensa colorazione violetta.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: ricerca dell'alluminio*

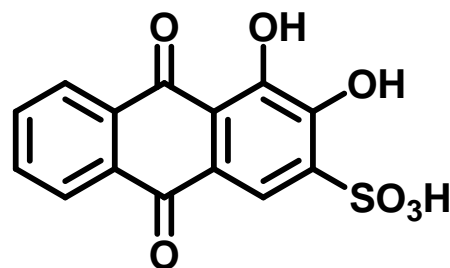
- Si aggiunge goccia a goccia  $\text{CH}_3\text{COOH}$  2N, agitando con una bacchetta di vetro dopo ogni aggiunta, sino a che il colore della soluzione vira al rosa pallido.
- Si tenga presente che un eccesso di acido acetico potrebbe evitare l'idrolisi dello ione tetraidrossoalluminato.
- Si porta la soluzione a bagnomaria bollente: entro 10 minuti ha luogo la formazione di un precipitato gelatinoso di colore rosso.



# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: ricerca dell'alluminio*

- Sebbene l'alizarina S sia indubbiamente in grado di agire da agente complessante, la colorazione non è, tuttavia, dovuta alla formazione di un complesso di composizione chimica definita.
- Si tratta, piuttosto, dell'adsorbimento delle molecole del colorante sulla superficie delle particelle gelatinose di idrossido (lacca di alizarina).

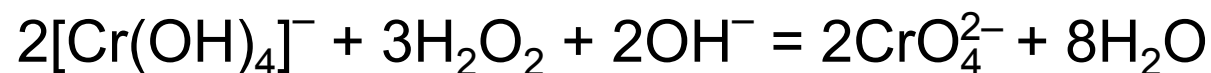


**Alizarina S**

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: separazione e ricerca del cromo*

- Si addiziona al precipitato precedentemente ottenuto 1 ml di NaOH 6N e 1 ml di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e si pone a bagnomaria per 5-10 minuti, agitando frequentemente.
- L'idrossido di cromo dapprima passa in soluzione come ione tetraidrossocromato(III), quindi viene ossidato a ione cromato(VI):



# **Analisi Sistemática dei Cationi**

## ***Terzo gruppo analitico: separazione e ricerca del cromo***

- Si separa dopo centrifugazione la soluzione dal residuo; quest'ultimo verrà utilizzato per la ricerca dei rimanenti cationi del gruppo.
- La presenza dello ione cromato(VI) nella soluzione è indicata inequivocabilmente dall'intensa colorazione gialla.
- Un'ulteriore conferma può avvenire mediante il saggio con acqua ossigenata in ambiente acido.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: separazione e ricerca del cromo*

- Se la soluzione da esaminare è troppo diluita si porta a piccolo volume (1-2 ml) facendola bollire.
- Dopo raffreddamento, si aggiungono 3-5 gocce di  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 1 ml di etere dietilico; successivamente si acidifica, goccia a goccia e agitando ad ogni aggiunta, con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N.
- In presenza di ione cromato si forma, non appena si è raggiunta l'acidità, una colorazione azzurra poco persistente, che agitando passa nella fase eterea.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: separazione e ricerca del cromo*

- La colorazione è dovuta alla formazione della perossidoanidride cromica,  $\text{CrO}_5$ , solubile in etere dietilico con formazione di un complesso molecolare,  $[\text{CrO}_5(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)]$ .

# Analisi Sistemática dei Cationi

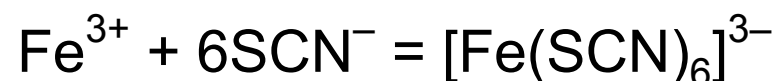
## *Terzo gruppo analitico: ricerca del ferro*

- Si solubilizza una porzione del precipitato degli idrossidi proveniente dal trattamento con NaOH 6N in 2 ml di HCl 2N, scaldando lievemente, se occorre.
- Si divide la soluzione in 3 porzioni, nelle quali si ricerca il ferro, mediante i seguenti saggi:
  1. saggio con tiocianato potassico;
  2. saggio con esacianoferrato(II) potassico;
  3. saggio con 2,2'-bipiridile.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: ricerca del ferro*

- 1. *Saggio con tiocianato potassico.* Ad una porzione della soluzione cloridrica si aggiungono 2 gocce di soluzione di KSCN.
- In presenza di ioni  $\text{Fe}^{3+}$  compare un'intensa colorazione rosso sangue, dovuta alla formazione dello ione complesso esatiocianatoferrato(III):



- Aggiungendo 1 ml di etere dietilico e agitando con energia la colorazione si trasmette parzialmente allo strato eterico.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: ricerca del ferro*

- 2. Saggio con esacianatoferrato(II) potassico. Su di una striscia di carta da filtro si deposita 1 goccia della soluzione cloridrica in esame ed 1 goccia di soluzione di esacianoferrato(II) potassico.
- In presenza di ioni  $\text{Fe}^{3+}$  si forma immediatamente una macchia blu scura del sale complesso  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , noto come blu di Prussia, secondo la reazione:

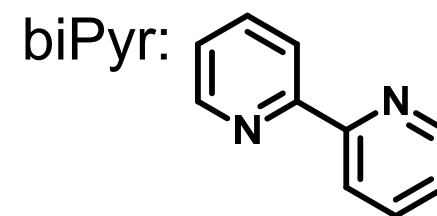
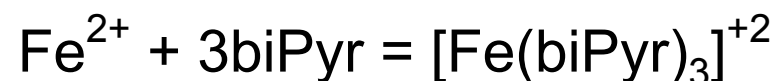
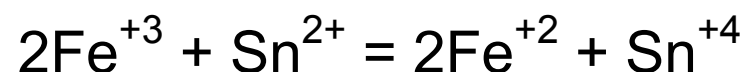




# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: ricerca del ferro*

- 3. *Saggio con 2,2'-bipiridile*. Si tratta una porzione della soluzione cloridrica con 2-3 gocce di  $\text{SnCl}_2$  al fine di ridurre il ferro a  $\text{Fe}^{2+}$ .
- Su di un pezzo di carta da filtro si deposita 1 goccia della soluzione così ottenuta ed una di soluzione di 2,2'-bipiridile.
- La formazione di una macchia rosa o rossa confermerà la presenza del ferro:



# Analisi Sistemática dei Cationi

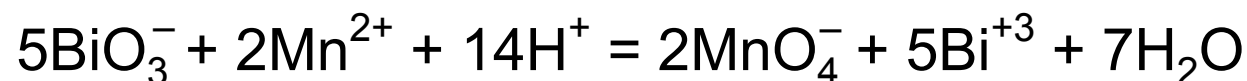
## *Terzo gruppo analitico: ricerca del manganese*

- La ricerca del manganese si basa sull'ossidazione  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_4^-$ , il cui colore violetto è riconoscibile anche a grandi diluizioni.
- In una provetta da centrifuga, si aggiunge ad una porzione del precipitato degli idrossidi proveniente dal trattamento con NaOH 6N una punta di spatola di  $\text{NaBiO}_3$  e 4-5 gocce di  $\text{HNO}_3$  concentrato.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: ricerca del manganese*

- In presenza di manganese appare subito un'intensa colorazione violetta, che all'occorrenza può essere evidenziata centrifugando la soluzione:



# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quarto gruppo analitico*

- Si ricercano al IV gruppo analitico quegli elementi, non precipitati nei gruppi precedenti, i cui solfuri sono insolubili in tampone ammoniacale ( $\text{pH} \approx 9$ ): nichel, cobalto, zinco e manganese.
- Come agente precipitante si usa  $\text{H}_2\text{S}$ , prodotto a caldo nello stesso ambiente di reazione per idrolisi della tioacetammide.

# **Analisi Sistemática dei Cationi**

## ***Quarto gruppo analitico: precipitazione dei solfuri***

- La soluzione dalla quale è stato precipitato il terzo gruppo analitico viene addizionata di 1-2 gocce di  $\text{NH}_3$  concentrata.
- Per filtrazione si eliminano le ultime particelle del precipitato gelatinoso degli idrossidi.
- Questa operazione è particolarmente necessaria se è stata riscontrata la presenza del ferro, in quanto tracce di esso potrebbero simulare il nichel.

# **Analisi Sistemática dei Cationi**

## ***Quarto gruppo analitico: precipitazione dei solfuri***

- Si aggiungono 10-15 gocce di una soluzione di tioacetammide e si teine a bagnomaria per 10-20 minuti.
- Precipitano i solfuri di zinco (bianco), manganese (rosa), nichel (nero) e cobalto (nero).
- Dopo aver controllato la completezza della precipitazione, la soluzione viene separata dal precipitato e conservata per l'analisi dei gruppi successivi.
- Il precipitato viene lavato con una soluzione di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ed analizzato per la ricerca dei cationi del IV gruppo.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quarto gruppo analitico: separazione manganese e zinco*

- La separazione del manganese e dello zinco dal precipitato dei solfuri viene effettuata sfruttando l'insolubilità dei solfuri di nichel e di cobalto negli acidi forti.
- Questo fatto, apparentemente in contraddizione con la mancata precipitazione del nichel e del cobalto al II gruppo analitico, trova la sua spiegazione nella rapida ossidazione all'aria di  $\text{NiS}$  e  $\text{CoS}$ , con formazione dei composti meno solubili  $\text{Ni(OH)S}$  e  $\text{Co(OH)S}$ .

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quarto gruppo analitico: separazione manganese e zinco*

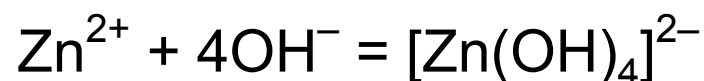
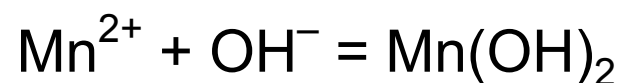
- Per effettuare la separazione si tratta a freddo il precipitato dei solfuri con 2 ml di HCl 2N.
- Dopo pochi minuti si centrifuga e si separa la soluzione dal precipitato.
- Quest'ultimo verrà analizzato per la ricerca del nichel e del cobalto.
- La soluzione sovrastante viene fatta bollire per alcuni minuti allo scopo di eliminare  $H_2S$  formatosi durante la dissoluzione dei solfuri di manganese e zinco.



# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quarto gruppo analitico: separazione manganese e zinco*

- L'eliminazione di  $\text{H}_2\text{S}$  è necessaria per evitare che lo zinco precipiti come solfuro all'aggiunta di  $\text{NaOH}$  2N.
- Si alcalinizza quindi a freddo la soluzione con  $\text{NaOH}$  2N sino a  $\text{pH} = 13-14$ .
- In tali condizioni, il manganese precipita come idrossido, mentre lo zinco, a causa del suo anfoterismo, resta in soluzione:



# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quarto gruppo analitico: ricerca dello zinco*

- Lo zinco può essere ricercato con i seguenti saggi:
  1. saggio con tioacetammide;
  2. saggio con difeniltiocarbazone.
- *1. Saggio con tioacetammide.* Ad una porzione della soluzione alcalina si aggiungono alcune gocce di soluzione di tioacetammide e si scalda a bagnomaria per qualche minuto.
- La presenza dello zinco è indicata dalla formazione di un precipitato bianco gelatinoso di solfuro.

# Analisi Sistemática dei Cationi

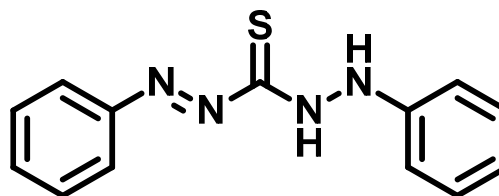
## *Quarto gruppo analitico: ricerca dello zinco*

- Tracce di cobalto, presenti nella soluzione alcalina come  $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ , possono impartire al precipitato una colorazione grigio-nerastra.
- Una colorazione giallastra può essere dovuta al cadmio, non completamente precipitato al II gruppo analitico.
- 2. *Saggio con difeniltiocarbazone.* Ad una porzione della soluzione alcalina in esame si aggiunge 1 ml di una soluzione di difeniltiocarbazone in  $\text{CCl}_4$ .

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quarto gruppo analitico: ricerca dello zinco*

- In presenza di zinco, il colore verde cupo del reattivo passa al rosa sia nella fase acquosa che in quella organica.
- Il saggio è specifico per lo zinco solo quando effettuato in ambiente alcalino; nessuna indicazione può essere tratta da questo saggio quando, a causa della presenza di tracce di altri cationi, lo strato acquoso appaia di colore aranciato.



**Difeniltiocarbazone**

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quarto gruppo analitico: dissoluzione solfuri di Ni e Co*

- Il residuo rimasto indisciolto dopo il trattamento con HCl 2N può contenere i solfuri di nichel e cobalto, entrambi di colore nero.
- Dopo lavaggio con una soluzione di  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , si aggiunge acqua regia e si scalda a bagnomaria per qualche minuto.
- I solfuri vengono disciolti dall'acqua regia, in quanto all'azione ossidante di  $\text{HNO}_3$  si associa quella complessante degli ioni  $\text{Cl}^-$ .
- Lo zolfo elementare che si forma va allontanato per centrifugazione o, se presente in superficie, mediante una bacchetta di vetro.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quarto gruppo analitico: dissoluzione solfuri di Ni e Co*

- La comparsa di un'intensa colorazione verde-azzurra, dovuta a  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , è indizio della presenza di cobalto.
- Il colore cambia bruscamente per diluizione, in quanto ciò porta alla formazione del complesso  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , che è di colore rosa pallido.
- Al fine di eliminare il forte potere ossidante dell'eccesso di acqua regia, si porta la soluzione a  $\text{pH} = 13-14$  con  $\text{NaOH}$  2N: precipitano gli idrossidi di nichel e cobalto (massa di colore verdastro).

# Analisi Sistemática dei Cationi

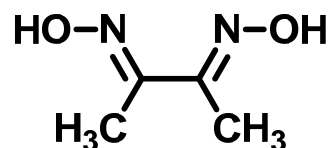
## *Quarto gruppo analitico: dissoluzione solfuri di Ni e Co*

- Dopo digestione a bagnomaria, il precipitato viene separato per centrifugazione, lavato con una soluzione di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e disciolto con 1-2 ml di  $\text{HCl}$  2N.
- La soluzione così ottenuta viene divisa in 3 porzioni nella quali si ricercano il nichel ed il cobalto.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quarto gruppo analitico: ricerca del nichel*

- Una porzione della soluzione cloridrica viene trattata con  $\text{NH}_3$  concentrata sino a  $\text{pH} = 9-10$ .
- Su di un disco di carta si lasciano cadere 1 goccia della soluzione così ottenuta e 2 gocce di una soluzione di diacetildiossima.
- In presenza di nichel si forma una macchia rossa di bis(diacetildiossimato)nichel(II).



**Diacetildiossima**



# Analisi Sistemática dei Cationi

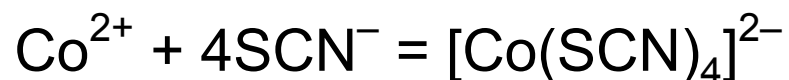
## *Quarto gruppo analitico: ricerca del nichel*

- Si deve, tuttavia, tener presente che anche lo ione  $\text{Fe}^{2+}$  dà con la diacetildiossima un composto di colore rosso.
- Tracce di ferro, non precipitate al III gruppo analitico, possono così simulare il nichel.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quarto gruppo analitico: ricerca del cobalto*

- Il cobalto può essere ricercato con i seguenti saggi:
  1. saggio con tiocianato potassico;
  2. saggio con tetracianatomercurato ammonico.
- *1. Saggio con tiocianato potassico.* In una provetta da centrifuga si introducono 4-5 gocce della soluzione in esame, 3-4 gocce di alcol etilico e 3-4 punte di spatola di KSCN solido.
- In presenza di cobalto, si sviluppa immediatamente un'intensa colorazione azzurra:



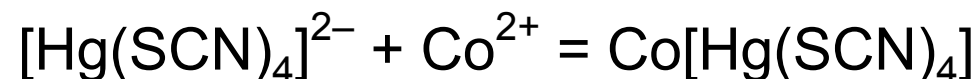
# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quarto gruppo analitico: ricerca del cobalto*

- Aggiungendo etere dietilico ed agitando con energia la colorazione passa nello strato eterico.
- 2. *Saggio con tetratiocianatomercurato ammonico.* Ad una porzione della soluzione cloridrica in esame si aggiungono 3-4 gocce di soluzione di  $\text{ZnSO}_4$  e 3-4 gocce di soluzione di  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2]$ .
- In presenza di cobalto il precipitato di tetratiocianatomercurato di zinco che si forma (bianco) apparirà colorato in azzurro, a causa della precipitazione di tetratiocianatomercurato di cobalto:

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quarto gruppo analitico: ricerca del cobalto*



- Se non vengono aggiunti preventivamente ioni  $\text{Zn}^{2+}$  in eccesso il tetratiocianatomercurato di cobalto precipita solo dopo un certo tempo.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico*

- Si ricercano al quinto gruppo analitico quegli elementi i cui carbonati sono insolubili in ambiente debolmente alcalino ( $\text{pH} = 9$ ), quali calcio, stronzio ed il bario.
- Se però la dissoluzione del campione è stata effettuata con la tecnica dell'attacco solfonitrico, lo stronzio ed il bario precipitano sotto forma di solfati e vanno pertanto cercati nel residuo insolubile anziché al quinto gruppo analitico.
- Tracce di stronzio e bario, possono, tuttavia, essere ancora presenti.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico*

- Come reattivo precipitante del gruppo viene usato  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in ambiente ammoniacale, tamponato con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  per evitare la precipitazione del magnesio.
- Il precipitato sarà costituito da carbonato di calcio, con eventuali tracce di carbonato di stronzio e di bario, entrambi di colore bianco.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico: operazioni preliminari*

- La soluzione dalla quale è stato precipitato il quarto gruppo analitico viene centrifugata allo scopo di eliminare le ultime particelle di precipitato.
- La soluzione viene trasferita in crogiuolo ed evaporata fino quasi a secchezza.
- Dopo raffreddamento si aggiungo 1-2 di  $\text{HNO}_3$  concentrato e si evapora a secchezza.
- Successivamente si calcina sino ad eliminazione completa dei sali di ammonio.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico: operazioni preliminari*

- L'eliminazione dei sali di ammonio è necessaria in quanto un loro eccesso farebbe retrocedere la dissociazione di  $\text{NH}_3$ .
- La concentrazione degli ioni  $\text{CO}_3^{2-}$ , che dipende dall'alcalinità dell'ambiente, diminuirebbe sino a rendere incompleta la precipitazione dei carbonati.
- Dopo raffreddamento, si riprende il contenuto del crogiuolo con 1-2 ml di  $\text{HCl}$  2N, scaldando dolcemente per favorire la dissoluzione del residuo.



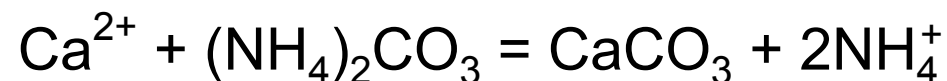
# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico: precipitazione dei carbonati*

- Alla soluzione cloridrica così ottenuta si aggiunge goccia a goccia ammoniaca concentrata sino a  $\text{pH} = 9-10$ .
- Si aggiungono quindi 1-2 punte di spatole di  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  solido e si lascia reagire per 10-15 minuti.
- Se  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  stenta a sciogliersi si tenga a bagnomaria appena tiepido (un bagnomaria bollente decompone il reattivo).
- Si formerà lentamente un precipitato bianco cristallino di  $\text{CaCO}_3$ , eventualmente contaminato da tracce di  $\text{SrCO}_3$  (bianco) e  $\text{BaCO}_3$  (bianco).

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico: precipitazione dei carbonati*

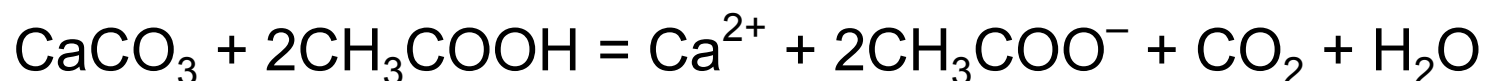


- Dopo centrifugazione e verifica della completezza della precipitazione sulla soluzione (su cui si cercheranno i cationi del VI gruppo), il precipitato viene lavato con una soluzione di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  cui stata aggiunta 1 goccia di  $\text{NH}_3$  concentrata.
- Preventivamente, il precipitato dei carbonati può essere saggiato alla fiamma.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico: separazione di Ca, Sr e Ba*

- Prima di procedere alla ricerca del calcio, occorre eliminare lo stronzio ed il bario eventualmente presenti nel precipitato.
- Stronzio e bario sono sicuramente presenti se si è disciolto il campione in esame in acido cloridrico.
- A tale scopo, il precipitato dei carbonati viene disciolto in CH<sub>3</sub>COOH 2N tenendolo in bagnomaria bollente per 10 minuti, in modo da eliminare completamente l'anidride carbonica che si sviluppa:



# **Analisi Sistemática dei Cationi**

## ***Quinto gruppo analitico: separazione di Ca, Sr e Ba***

- Dopo raffreddamento, si divide la soluzione acetica limpida in 2 porzioni: in una si cercherà il calcio e nell'altra lo stronzio ed il bario.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico: ricerca del calcio*

- Ad una porzione della soluzione acetica si aggiungono circa 10 gocce di una soluzione di  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , e si scalda a bagnomaria per 5 minuti.
- Dopo raffreddamento, si centrifuga la sospensione e si scarta il precipitato, costituito dai solfati di stronzio e bario oltre ad una piccola quantità di quello di calcio.
- La concentrazione di  $\text{Ca}^{2+}$  che resta in soluzione è, tuttavia, sufficiente a consentirne l'identificazione.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico: ricerca del calcio*

- Alla soluzione limpida si aggiungono 3-4 gocce di una soluzione di  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , e si scalda a bagnomaria per qualche minuto.
- In presenza di calcio si forma un precipitato bianco cristallino, finemente suddiviso, di ossalato di calcio:

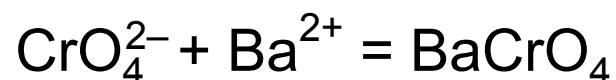


- Dopo raffreddamento, si centrifuga la sospensione ottenuta, si scarta la soluzione e si conferma la presenza del calcio mediante saggio alla fiamma sul precipitato.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico: ricerca stronzio e bario*

- A 10 gocce di una porzione della soluzione acetica poste in una provetta da centrifuga si aggiungono altrettante gocce di reattivo di Caron ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e NH<sub>3</sub> concentrata in CH<sub>3</sub>COOH).
- In presenza di bario, si ha la formazione di un precipitato giallo di BaCrO<sub>4</sub>:

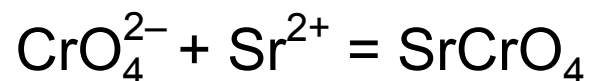


- Si centrifuga la sospensione ottenuta, si separa la soluzione e si conferma la presenza del bario mediante saggio alla fiamma sul precipitato.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico: ricerca stronzio e bario*

- Si aggiunge alla soluzione  $\text{NH}_4\text{OH}$  2N fino a colorazione gialla e 10-15 gocce di  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , e si scalda a bagnomaria.
- In presenza di stronzio, si ha la formazione di un precipitato giallo di  $\text{SrCrO}_4$ :



- Dopo raffreddamento, si centrifuga la sospensione ottenuta, si scarta la soluzione e si conferma la presenza dello stronzio mediante saggio alla fiamma sul precipitato.



# **Analisi Sistemática dei Cationi**

## ***Sesto gruppo analitico***

- Si ricercano al sesto gruppo analitico tutti gli elementi i cui cationi non sono stati precipitati nei gruppi precedenti: magnesio, litio, potassio.
- Non esiste per questo gruppo un reattivo precipitante: la ricerca dei vari cationi va fatta direttamente sulla soluzione da cui è stato precipitato il quinto gruppo.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Sesto gruppo analitico: ricerca del magnesio*

- Il magnesio viene ricercato con i seguenti saggi:
  1. saggio con fosfato bisodico;
  2. saggio con chinalizarina.
- *1. Saggio con fosfato bisodico.* Una porzione della soluzione in esame viene addizionata di 2-3 gocce di  $\text{NH}_3$  concentrata e di 0,5 ml di una soluzione di  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .
- In presenza di magnesio si forma lentamente un precipitato bianco di fosfato ammonico-magnesiaco:



# Analisi Sistemática dei Cationi

## ***Sesto gruppo analitico: ricerca del magnesio***

- 2. *Saggio con chinalizarina.* Ad una porzione della soluzione in esame si aggiungono 3-4 gocce di soluzione di chinalizarina e 0,5 ml di NaOH 6N.
- In presenza di magnesio si forma un precipitato gelatinoso di colore blu, sospeso nella soluzione dello stesso colore, ma nettamente visibile se si guarda la provetta contro uno sfondo bianco.

# Analisi Sistemática dei Cationi

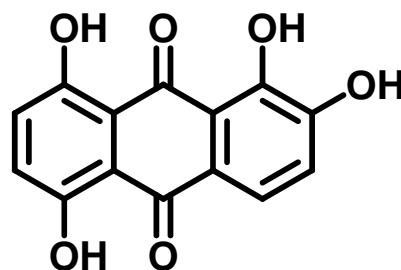
## *Sesto gruppo analitico: ricerca del magnesio*

- Scaldando per qualche minuto a bagnomaria il precipitato coagula, mentre la soluzione si decolora per effetto della decomposizione del colorante.
- Poiché questo saggio è molto sensibile è consigliabile effettuare una prova in bianco su acqua distillata.
- L'aggiunta di NaOH 6N deve provocare il viraggio della chinalizarina dal rosso cupo al blu violetto, senza che abbia luogo la formazione del precipitato blu.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Sesto gruppo analitico: ricerca del magnesio*

- L'intensa colorazione in blu è dovuta ad un fenomeno di adsorbimento simile a quello dell'idrossido di alluminio e dell'alizarina S.



Chinalizarina

# **Analisi Sistemática dei Cationi**

## ***Sesto gruppo analitico: ricerca litio, sodio e potassio***

- Una porzione della soluzione in esame viene portata a secco in crogiuolo e successivamente calcinata sino ad eliminazione completa dei sali di ammonio.
- Dopo raffreddamento si inumidisce il fondo del crogiuolo con 2-3 gocce di acido cloridrico 2N e si scalda lievemente.
- Sulla soluzione così ottenuta si ricercano litio, sodio e potassio mediante saggio alla fiamma.
- Risultati più sicuri possono essere ottenuti con l'esame spettroscopico della fiamma.