

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 2012/2013

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

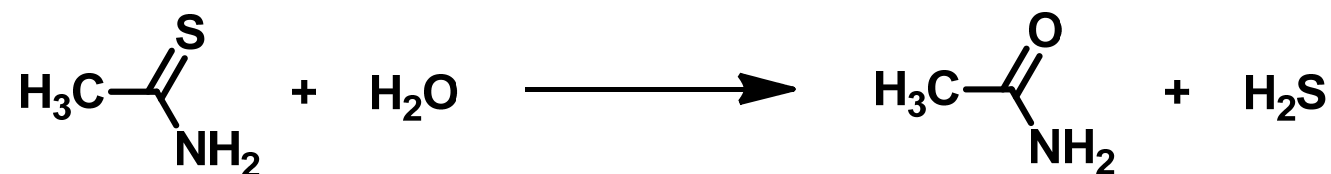
Secondo gruppo analitico

- Si cercano nel secondo gruppo analitico quegli elementi i cui solfuri sono insolubili in ambiente nettamente acido per HCl ($\text{pH} = 0$): 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 Sistemática 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 Sistemática dei Cationi

Secondo gruppo analitico: precipitazione dei solfuri

- Si ottengono i migliori risultati effettuando 2 precipitazioni successive: una a $\text{pH} = 0$ e l'altra a $\text{pH} = 2$, riunendo infine i 2 precipitati.
- Il solfuro As_2S_5 precipita infatti a $\text{pH} = 0$, ma non a $\text{pH} = 2$; 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 $\text{pH} = 0$, è molto lenta e si preferisce farla a $\text{pH} = 2$ per ottenere tempi di reazione accettabili.

Analisi Sistemática 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 $\text{pH} = 2$, mentre in assenza di cadmio si effettuerà la sola precipitazione a $\text{pH} = 0$.
- La soluzione cloridrica preparata al termine dell'attacco solfonitrico è già di per sé a $\text{pH} = 0$.
- 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 Sistemática 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 Sistemática 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 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ su di una striscia di carta da filtro.

Analisi Sistemática 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 Sistemática 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 $\text{pH} = 2$ aggiungendo 1 goccia di NH_3 diluita 1:4.
- 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 $\text{pH} = 2$.

Analisi Sistemática 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 Sistemática 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 $\text{pH} = 0$ precipitano prevalentemente i solfuri As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , SnS_2 , Bi_2S_3 , HgS e CuS ; a $\text{pH} = 2$ precipita CdS , mentre i solfuri PbS e SnS possono trovarsi in entrambi i precipitati.

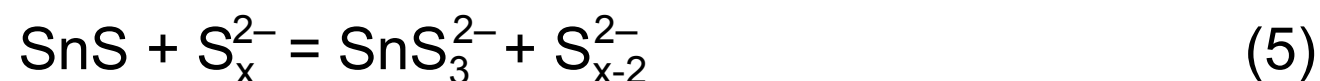
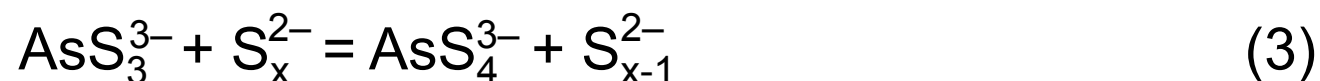
Analisi Sistemática dei Cationi

Secondo gruppo analitico: separazione sottogruppi

- Il Il gruppo analitico può essere suddiviso in 2 sottogruppi sfruttando la solubilità dei solfuri di arsenico, antimonio e stagno nelle soluzioni di polisolfuro di ammonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, 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 Sistemática dei Cationi

Secondo gruppo analitico: separazione sottogruppi



Analisi Sistemática dei Cationi

Secondo gruppo analitico: separazione sottogruppi

- Per effettuare la separazione si riuniscono i precipitati ottenuti a $\text{pH} = 0$ e a $\text{pH} = 2$ 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 Sistemática 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 Sistemática 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 $\text{pH} = 4$.
- 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:



Analisi Sistemática dei Cationi

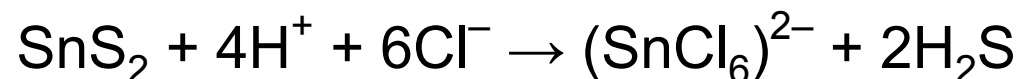
Secondo gruppo analitico: sottogruppo A

- 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 Sistemática 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:



Analisi Sistemática 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 Sistemática 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 Sistemática dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca dell'antimonio

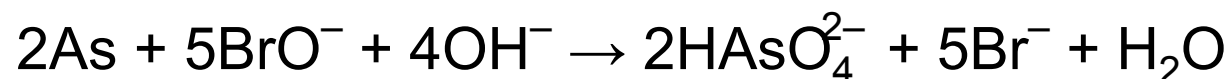


- Tracce di arsenico, passate in soluzione durante il trattamento con HCl 6N, possono dare una reazione simile, provocando l'annerimento del granulo.
- Per accertare la presenza dell'antimonio si decanta il liquido sovrastante, si lava delicatamente il granulo con acqua distillata e lo si trasferisce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

Analisi Sistemática 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:



- 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 Sistemática dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca dell'antimonio

- In questo caso, il rivestimento nero non viene disciolto dall'ipobromito sodico, 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 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 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 Sistemática dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca dell'antimonio

- L'aggiunta di $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ha lo scopo di complessare lo stagno eventualmente presente per formazione di $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$, 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 Sistemática 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.

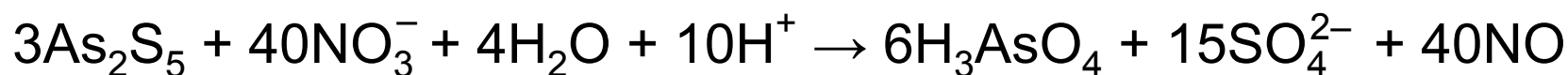
Analisi Sistemática dei Cationi

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 Sistemática dei Cationi

Secondo gruppo analitico: sottogruppo A



- 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.

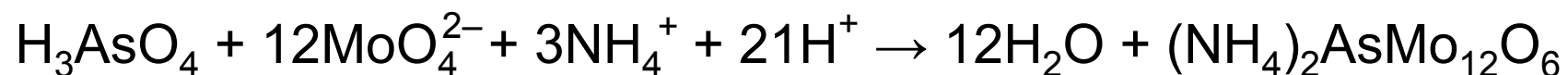
Analisi Sistemática dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca dell'arsenico

- L'arsenico può essere ricercato mediante i seguenti saggi:
 1. saggio con molibdato ammonico;
 2. saggio con miscela magnesiacca.
- *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 Sistemática dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca dell'arsenico

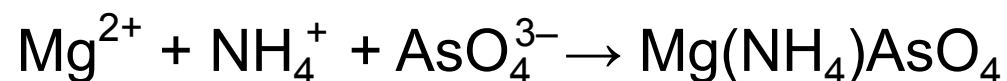


- Si deve fare, tuttavia, attenzione a non confondere l'arsenomolibdato ammonico, intensamente colorato in giallo, con un precipitato bianco o giallo pallido di anidride molibdica, MoO_3 , che può formarsi dal molibdato ammonico per effetto di un lungo riscaldamento.
- *2. Saggio con miscela magnesiaca.*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

Analisi Sistemática dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca dell'arsenico

- Si aggiunge quindi 1 ml di miscela magnesiacca ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ in ambiente ammoniacale tamponato con NH_4NO_3).
- In presenza di arsenico, si forma, assai lentamente un precipitato bianco cristallino di arseniato ammonico-magnesiaco:



Analisi Sistemática 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), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.
- Tracce di rame, insufficiente a colorare apprezzabilmente la soluzione, possono essere rivelate con il saggio con tetratiocianatomercurato ammonico.

Analisi Sistemática dei Cationi

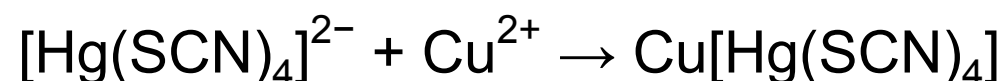
Secondo gruppo analitico: ricerca del rame

- 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 intenso.

Analisi Sistemática dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca del rame

- Ciò è dovuto alla contemporanea precipitazione di tetratiocianatomercurato rameico:



- 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 Sistemática 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:



Analisi Sistemática dei Cationi

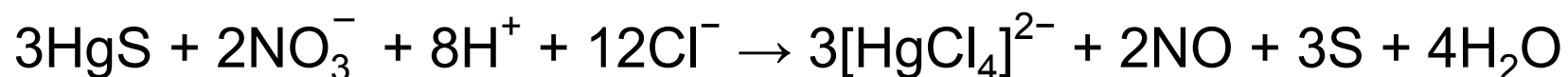
Secondo gruppo analitico: sottogruppo B

- 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 Sistemática 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:

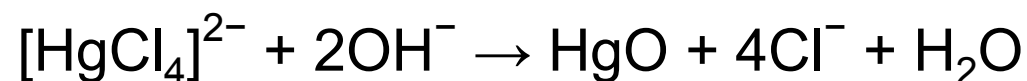


- Lo zolfo elementare che si forma va allontanato per centrifugazione.

Analisi Sistemática 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:



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



Analisi Sistemática 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:



Analisi Sistemática dei Cationi

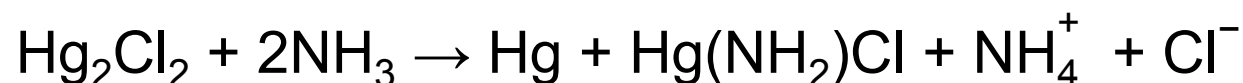
Secondo gruppo analitico: ricerca del mercurio

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 mercurioso, facilmente riconoscibile per la colorazione nera dopo aggiunta di NH_3 concentrata:

Analisi Sistemática dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca del mercurio



- 3. *Saggi fuori sistemática.* 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 tiosolfato sodico.

Analisi Sistemática 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, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (incolore) e $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (azzurro).
- Si centrifuga e si separa la soluzione dal precipitato; nella soluzione si cercheranno rame e cadmio.

Analisi Sistemática 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 bismutite, $(\text{BiO})_2\text{SO}_4$, viene sottoposto ai saggi per la ricerca del piombo, previa dissoluzione a caldo in soluzione di $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$.

Analisi Sistemática dei Cationi

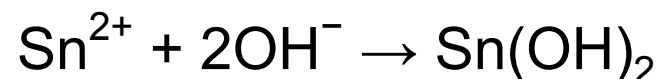
Secondo gruppo analitico: ricerca del bismuto

- 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 ioduro potassico e cinchonina (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 $\text{pH} = 13-14$.

Analisi Sistemática 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:



- 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 Sistemática dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca del bismuto



- *2. Saggio con ioduro potassico e cinchonina (reazione di Leger).* In presenza di ioduro potassico numerose basi organiche, tra cui la cinchonina, reagiscono con le soluzioni acide dei sali di bismuto, dando luogo a sali complessi di formula $[\text{BiI}_4]^- \cdot \text{Base}^+$.
- Lo ione tetraiodobismutato(III) è intensamente colorato in rosso arancio e si presta al riconoscimento qualitativo del bismuto.

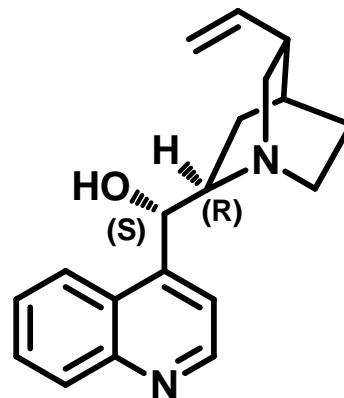
Analisi Sistemática dei Cationi

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 cinchonina, 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 Sistemática dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca del bismuto



Cinconina

Analisi Sistemática dei Cationi

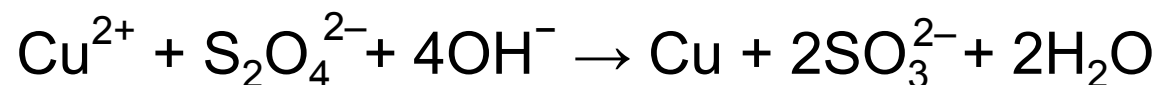
Secondo gruppo analitico: ricerca del rame

- 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 Sistemática 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 ditionito sodico solido, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.
- Nel corso di 1-2 minuti, il rame (ed il piombo) precipitano allo stato metallico:



Analisi Sistemática 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 Sistemática 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.