

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 2015/2016*

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

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 Sistemática 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 Sistemática 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 Sistemática 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 Sistemática dei Cationi

Introduzione

Gruppi Analitici dei Cationi

Gruppo Analitico	Reattivo Precipitante	Cationi identificabili
Primo	HCl 2N	Ag^+ , Pb^{2+} , $(\text{Hg-Hg})^{2+}$
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	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}
Sesto	–	Mg^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+

Analisi Sistemática dei Cationi

Dissoluzione del campione: attacco solfonitrico

- 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 sistemática.

Analisi Sistemática dei Cationi

Dissoluzione del campione: attacco solfonitrico

- Ad esempio, gli ioduri, i tiocianati 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 Sistemática dei Cationi

Dissoluzione del campione: attacco solfonitrico

- 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 mercuriosi a mercurici.
- Pertanto, la ricerca del mercurio andrà effettuata esclusivamente al secondo gruppo analitico.

Analisi Sistemática dei Cationi

Dissoluzione del campione: attacco solfonitrico

- 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 Sistemática dei Cationi

Dissoluzione del campione: attacco solfonitrico

- 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 Sistemática dei Cationi

Dissoluzione del campione: attacco solfonitrico

- 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 Sistemática 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 Sistemática 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 Sistemática 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 Sistemática 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 Sistemática 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 Sistemática dei Cationi

Primo gruppo analitico e residuo insolubile

- Il I gruppo analitico comprende Ag^+ , Pb^{2+} e $^+\text{Hg}-\text{Hg}^+$, i quali vengono precipitati come cloruri insolubili:
 - AgCl , $K_{ps} = 2,1 \cdot 10^{-11}$;
 - PbCl_2 , $K_{ps} = 1 \cdot 10^{-4}$;
 - Hg_2Cl_2 . $K_{ps} = 2 \cdot 10^{-18}$.

Analisi Sistemática dei Cationi

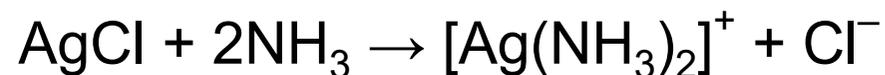
Primo gruppo analitico e residuo insolubile

- 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 Sistemática 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):



Analisi Sistemática dei Cationi

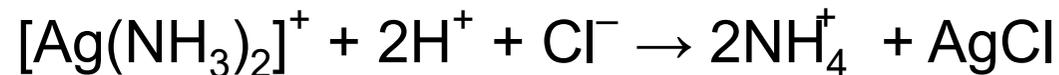
Primo gruppo analitico: ricerca dell'argento

- 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 Sistemática 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):



- *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 Sistemática 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:

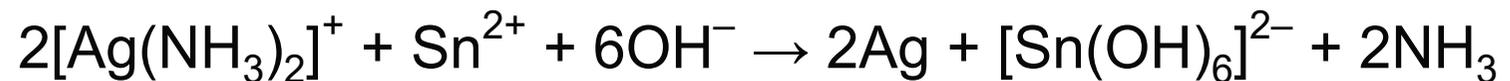


- *Porzione C: saggio con stagno(II) cloruro.* Ad una terza porzione di soluzione ammoniacale si aggiungono 2-3 gocce di soluzione di stagno(II) cloruro.

Analisi Sistemática dei Cationi

Primo gruppo analitico: ricerca dell'argento

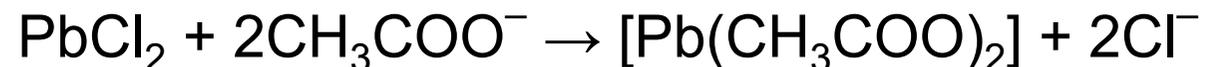
- In presenza di argento ha luogo la formazione di un precipitato nero di argento metallico:



Analisi Sistemática dei Cationi

Primo gruppo analitico: ricerca del piombo

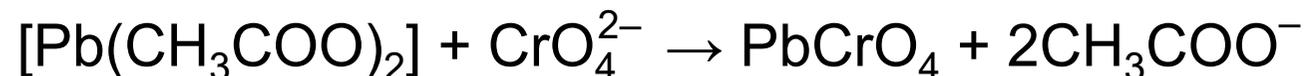
- Si lava con acqua distillata il residuo proveniente dal trattamento con ammoniaca, avendo cura di decantare il liquido dopo ogni lavaggio.
- Si aggiungono 2-3 ml di soluzione di ammonio acetato e si tiene a bagnomaria per circa 10 minuti, agitando di frequente.
- Il piombo, presente come cloruro, viene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



Analisi Sistemática dei Cationi

Primo gruppo analitico: ricerca del piombo

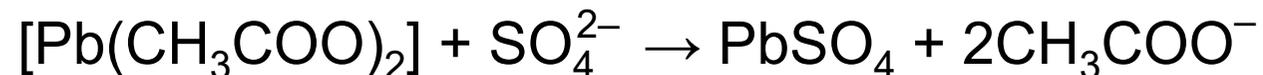
- Dopo centrifugazione, si decanta la soluzione e la si divide in 2 porzioni.
- *Porzione A': saggio con potassio(I) cromato.* Si aggiunge ad una porzione della soluzione una goccia di soluzione di potassio(I) cromato.
- In presenza di piombo si forma un precipitato giallo pulverulento di piombo(II)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



Analisi Sistemática dei Cationi

Primo gruppo analitico: ricerca del piombo

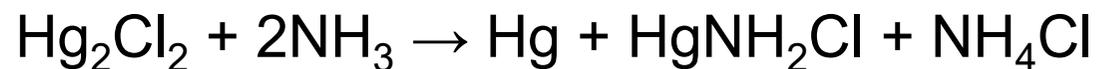
- *Porzione B': saggio con acido solforico.* Si addiziona all'altra porzione alcune gocce di acido solforico 2N.
- In presenza di piombo si forma un precipitato bianco pulverulento di piombo(II) solfato:



Analisi Sistemática 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:



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

Analisi Sistemática 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 Sistemática 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 Sistemática 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 Sistemática 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 Sistemática 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 Sistemática dei Cationi

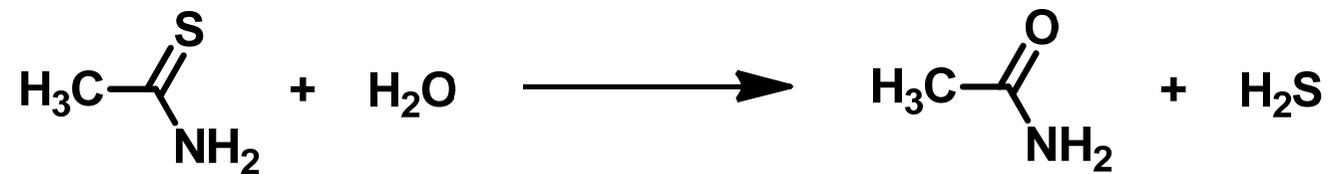
Secondo gruppo analitico

- Si cercano nel secondo gruppo analitico quegli elementi i cui solfuri sono insolubili in ambiente nettamente acido per HCl (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 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 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.
- 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.

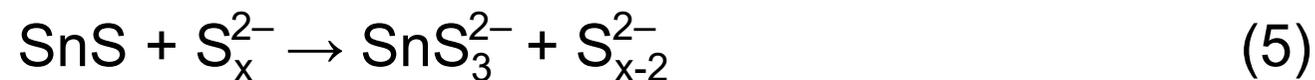
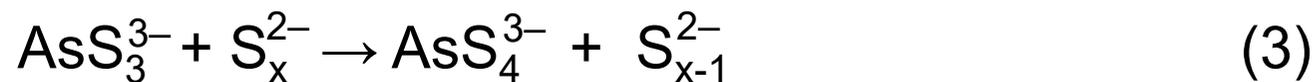
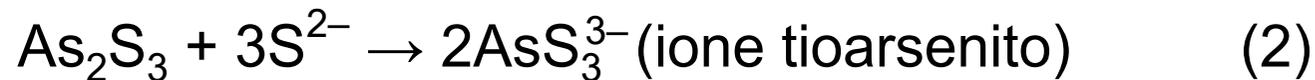
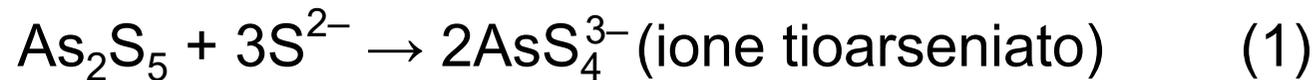
Analisi Sistemática dei Cationi

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 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 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 CH₃COOH sino a pH = 4.
- Gli anioni tioraseniato, tioantimoniato, tiostannato e tiocuprato sono instabili in ambiente acido e rigenerano facilmente i rispettivi solfuri insolubili in CH₃COOH.
- Ad esempio, con lo ione tioarseniato si ha:



Analisi Sistemática dei Cationi

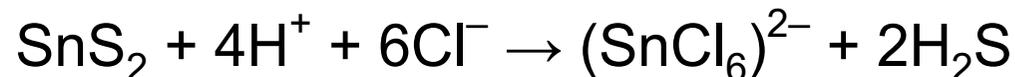
Secondo gruppo analitico: sottogruppo A

- 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 cloro complessi:



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

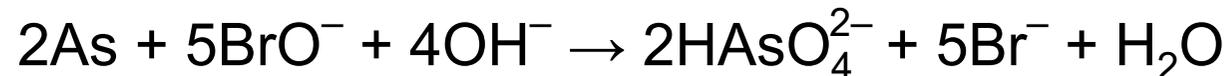


- Tracce di arsenico, passate in soluzione durante il trattamento con HCl 6N, possono dare una reazione simile, provocando l'annerimento del granulo.
- Per accertare la presenza dell'antimonio si decanta il liquido sovrastante, si lava delicatamente il granulo con acqua distillata e lo si trasferisce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

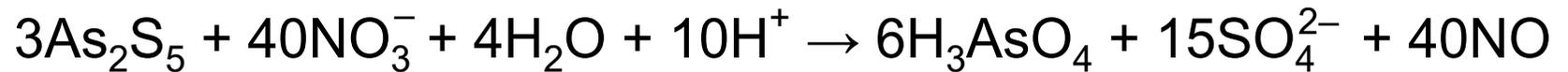
Analisi Sistemática dei Cationi

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 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 Sistemática dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca dell'arsenico

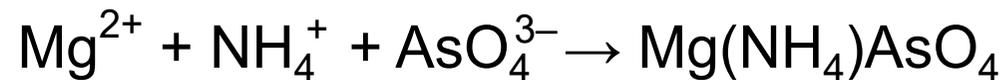


- Si deve fare, tuttavia, attenzione a non confondere l'arsenomolibdato ammonico, intensamente colorato in giallo, con un precipitato bianco o giallo pallido di anidride molibdica, MoO_3 , che può formarsi dal molibdato ammonico per effetto di un lungo riscaldamento.
- 2. *Saggio con miscela magnesiaca.* 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-magnesiacco:



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

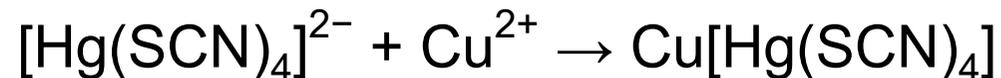
Secondo gruppo analitico: ricerca del rame

- 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

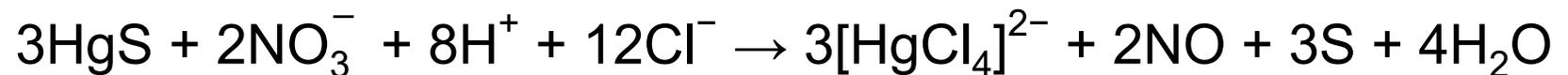
- Si centrifuga e si travasa la soluzione in un'altra provetta; si sottopone il residuo ad un secondo trattamento con HNO_3 4N, secondo le stesse modalità del precedente.
- Il residuo, costituito da zolfo elementare ed eventualmente da HgS (nero, ma talvolta rosso) verrà utilizzato per la ricerca del 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:

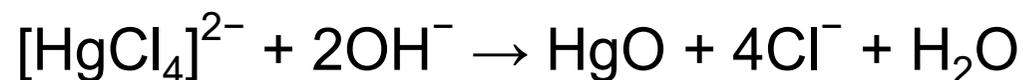


- Lo zolfo elementare che si forma va allontanato per centrifugazione.

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 sistemática.
- *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

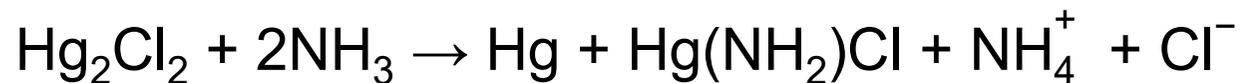
Secondo gruppo analitico: ricerca del mercurio

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 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

Analisi Sistemática dei Cationi

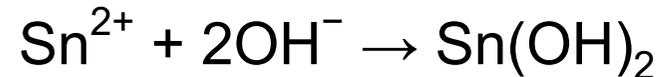
Secondo gruppo analitico: ricerca del bismuto

- 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 pH = 13-14.

Analisi Sistemática dei Cationi

Secondo gruppo analitico: ricerca del bismuto

- Il precipitato bianco gelatinoso di $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 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 cinconina (reazione di Leger).* In presenza di ioduro potassico numerose basi organiche, tra cui la cinconina, 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.

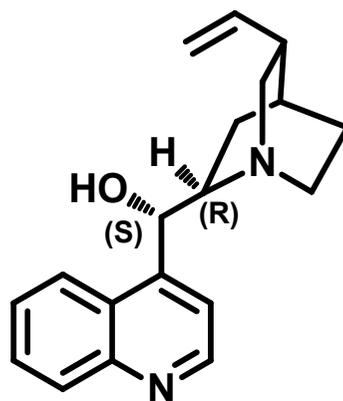
Analisi Sistemática dei Cationi

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

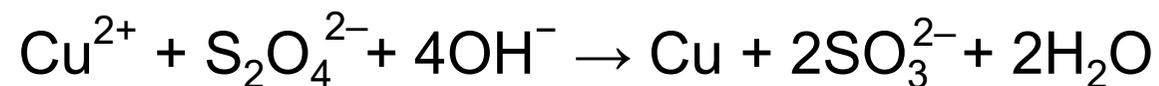
Secondo gruppo analitico: ricerca del rame

- 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.