

# 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 <sup>+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , (Hg-Hg) <sup>2+</sup>
Secondo	H <sub>2</sub> S in ambiente acido	a) As <sup>3+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Sn <sup>2+</sup> b) Hg <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>
Terzo	NH <sub>3</sub> in presenza di NH <sub>4</sub> Cl	Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>
Quarto	H <sub>2</sub> S in ambiente ammoniacale	Mn <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>
Quinto	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup>
Sesto	–	Mg <sup>2+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>

# 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 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato e altrettante di  $\text{HNO}_3$  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  $\text{HNO}_3$  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  $\text{HNO}_3$ , in modo da assicurarne la completa distruzione.

# Analisi Sistemática dei Cationi

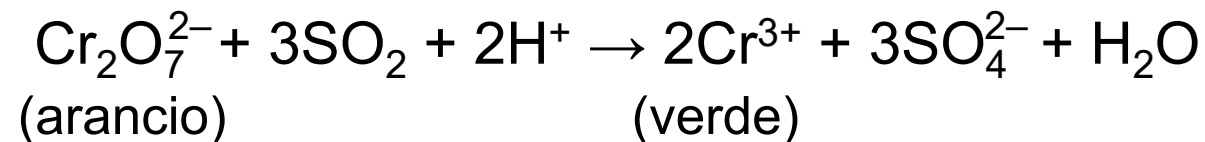
## *Eliminazione dello ione cromato*

- 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  $\text{H}_2\text{S}$ .
- Il colore giallo-arancio dello ione cromato può, tuttavia, essere mascherato dalla presenza di cationi fortemente colorati, quali  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ .

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Eliminazione dello ione cromato*

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



# **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  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $^+\text{Hg}-\text{Hg}^+$ , i quali vengono precipitati come cloruri insolubili:
  - $\text{AgCl}$ ,  $K_{ps} = 2,1 \cdot 10^{-11}$ ;
  - $\text{PbCl}_2$ ,  $K_{ps} = 1 \cdot 10^{-4}$ ;
  - $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .  $K_{ps} = 2 \cdot 10^{-18}$ .

# Analisi Sistemática dei Cationi

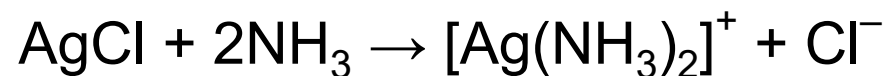
## *Primo gruppo analitico e residuo insolubile*

- 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  $\text{AgCl}$  (bianco),  $\text{PbCl}_2$  (bianco),  $\text{BaSO}_4$  (bianco),  $\text{SrSO}_4$  (bianco),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (verde),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (rosso sangue) e  $\text{SnO}_2$  (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

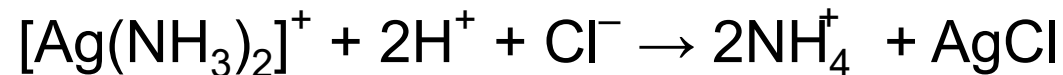
## *Primo gruppo analitico: ricerca dell'argento*

- 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):

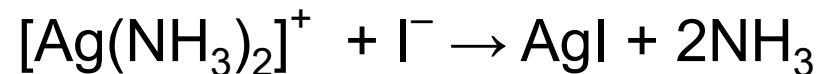


- *Porzione B: saggio con potassio(I) ioduro.* Ad un'altra porzione di soluzione ammoniacale si aggiungono 2-3 gocce di soluzione di potassio(I) ioduro.

# 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:



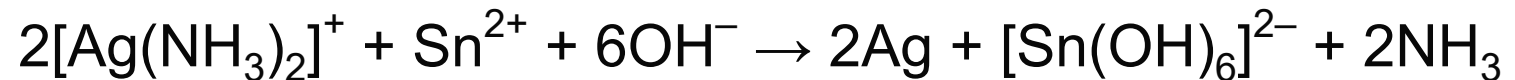
- *Porzione C: saggio con stagno(II) cloruro.* Ad una terza porzione di soluzione ammoniacale si aggiungono 2-3 gocce di soluzione di stagno(II) cloruro.



# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Primo gruppo analitico: ricerca dell'argento*

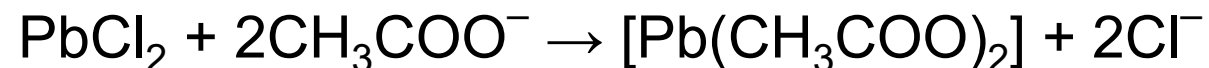
- In presenza di argento ha luogo la formazione di un precipitato nero di argento metallico:



# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Primo gruppo analitico: ricerca del piombo*

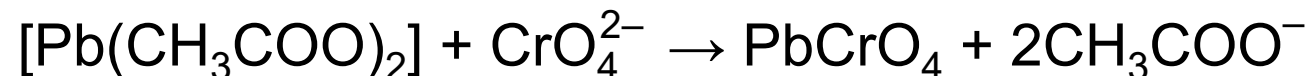
- Si lava con acqua distillata il residuo proveniente dal trattamento con ammoniaca, avendo cura di decantare il liquido dopo ogni lavaggio.
- Si aggiungono 2-3 ml di soluzione di ammonio acetato e si tiene a bagnomaria per circa 10 minuti, agitando di frequente.
- Il piombo, presente come cloruro, viene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



# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Primo gruppo analitico: ricerca del piombo*

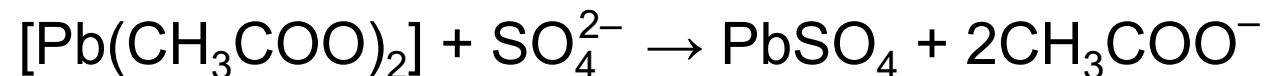
- Dopo centrifugazione, si decanta la soluzione e la si divide in 2 porzioni.
- *Porzione A': saggio con potassio(I) cromato.* Si aggiunge ad una porzione della soluzione una goccia di soluzione di potassio(I) cromato.
- In presenza di piombo si forma un precipitato giallo pulverulento di piombo(II)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



# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Primo gruppo analitico: ricerca del piombo*

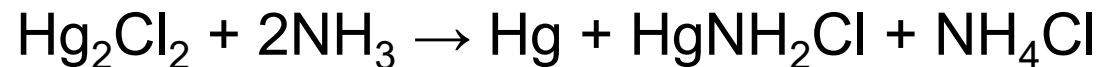
- *Porzione B': saggio con acido solforico.* Si addiziona all'altra porzione alcune gocce di acido solforico 2N.
- In presenza di piombo si forma un precipitato bianco pulverulento di piombo(II) solfato:



# 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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , rosso sangue per  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 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  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

# 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 ( $\text{SnO}_2$ ) nel residuo insolubile, inoltre, può essere associata alla presenza del catione  $\text{Sn}^{2+}$  al secondo gruppo analitico.

# **Analisi Sistemática dei Cationi**

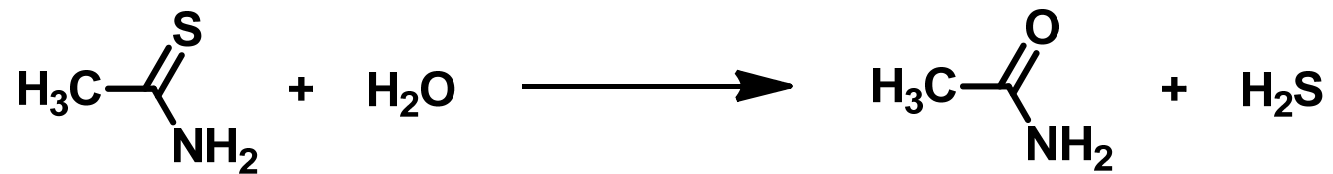
## ***Secondo gruppo analitico***

- 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  $\text{Ag}_2\text{S}$  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  $\text{H}_2\text{S}$ , 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  $\text{As}_2\text{S}_5$  precipita infatti a  $\text{pH} = 0$ , ma non a  $\text{pH} = 2$ ; ciò accade a causa dell'idrolisi dello ione  $\text{As}^{5+}$ , già pronunciata in ambiente acido.
- Invece la precipitazione di  $\text{CdS}$ , 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  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 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  $\text{H}_2\text{S}$ .
- 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  $\text{H}_2\text{S}$ , si può ossidarlo aggiungendo con cautela ed a freddo qualche goccia di  $\text{HNO}_3$  concentrato.
- L'eliminazione di  $\text{H}_2\text{S}$  è necessaria per evitare che la successiva aggiunta di  $\text{NH}_3$  provochi localmente la precipitazione irreversibile dei solfuri di cobalto e nichel.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Secondo gruppo analitico: precipitazione dei solfuri*

- Quando  $\text{H}_2\text{S}$  è stato del tutto eliminato si lascia raffreddare la soluzione e la si porta a  $\text{pH} = 2$  aggiungendo 1 goccia di  $\text{NH}_3$  diluita.
- Una volta aggiustato il  $\text{pH}$  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  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{SnS}_2$  e  $\text{CdS}$  sono gialli; il solfuro  $\text{SnS}$  è bruno, i solfuri  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  e  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  sono entrambi di colore rosso-arancio; mentre i rimanenti solfuro del gruppo ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{PbS}$  e  $\text{HgS}$ ) sono neri.
- Si tenga, inoltre, presente che a  $\text{pH} = 0$  precipitano prevalentemente i solfuri  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{HgS}$  e  $\text{CuS}$ ; a  $\text{pH} = 2$  precipita  $\text{CdS}$ , mentre i solfuri  $\text{PbS}$  e  $\text{SnS}$  possono trovarsi in entrambi i precipitati.

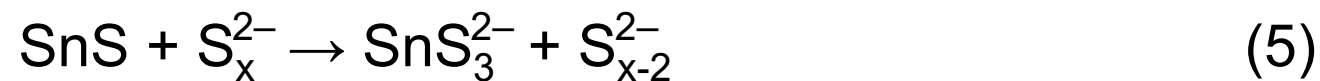
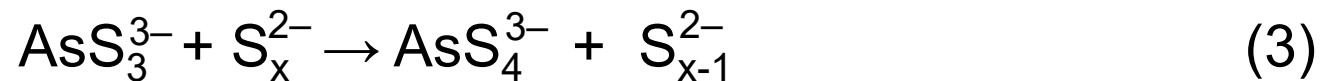
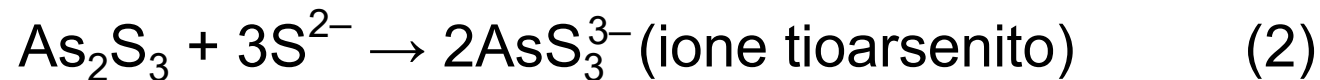
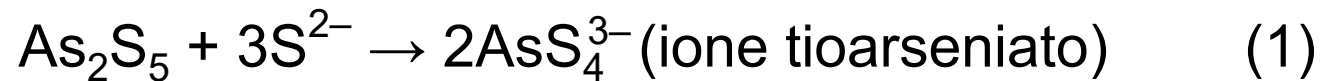
# Analisi Sistemática dei Cationi

## *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  $\text{CuS}$  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  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .
- 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<sub>3</sub>COOH sino a pH = 4.
- Gli anioni tioraseniato, tioantimoniato, tiostannato e tiocuprato sono instabili in ambiente acido e rigenerano facilmente i rispettivi solfuri insolubili in CH<sub>3</sub>COOH.
- Ad esempio, con lo ione tioarseniato si ha:



# **Analisi Sistemática dei Cationi**

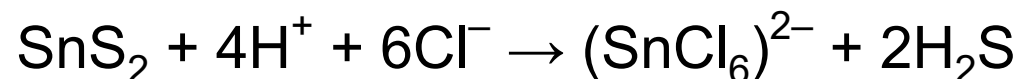
## ***Secondo gruppo analitico: sottogruppo A***

- 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  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
- Dei 4 solfuri che possono essere presenti nel precipitato  $\text{As}_2\text{S}_5$  e  $\text{CuS}$  sono i meno solubili in ambiente fortemente acido.
- Trattando a caldo il precipitato con 2-3 ml di  $\text{HCl}$  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*

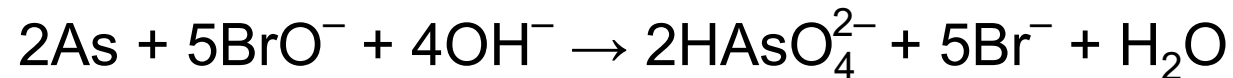


- Tracce di arsenico, passate in soluzione durante il trattamento con HCl 6N, possono dare una reazione simile, provocando l'annerimento del granulo.
- Per accertare la presenza dell'antimonio si decanta il liquido sovrastante, si lava delicatamente il granulo con acqua distillata e lo si trasferisce 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 ( $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ).



# 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  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  non viene impedita.
- Inoltre, lo ione ossalato sottrae protoni all'ambiente, facilitando in tal modo la precipitazione di  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ .

# 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  $\text{SnS}_2$ .
- La presenza dello stagno in tale precipitato potrà essere confermata sottoponendolo al saggio del mantello blu.

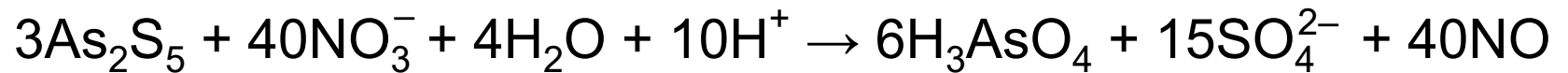
# Analisi Sistemática dei Cationi

## *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  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , la terza con  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), trattato con  $\text{HNO}_3$  concentrato e scaldato a bagnomaria per 10 minuti.
- In tali condizioni i solfuri  $\text{As}_2\text{S}_5$  e  $\text{CuS}$  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.

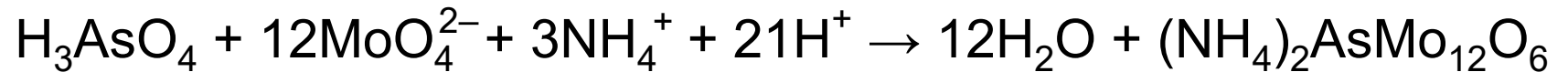
# Analisi Sistemática dei Cationi

## *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*

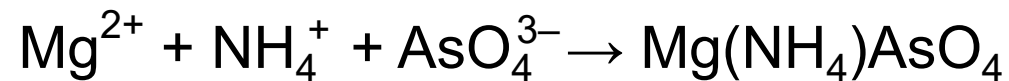


- Si deve fare, tuttavia, attenzione a non confondere l'arsenomolibdato ammonico, intensamente colorato in giallo, con un precipitato bianco o giallo pallido di anidride molibdica,  $\text{MoO}_3$ , che può formarsi dal molibdato ammonico per effetto di un lungo riscaldamento.
- 2. *Saggio con miscela magnesiaca.* Una seconda porzione della soluzione nitrica viene alcalinizzata con cautela con  $\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .
- 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  $\text{NH}_3$  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**

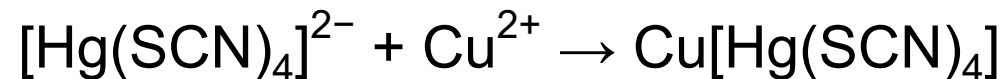
## ***Secondo gruppo analitico: ricerca del rame***

- 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  $\text{Zn}^{2+}$  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  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .
- Si aggiungono quindi 1-2 ml di  $\text{HNO}_3$  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***

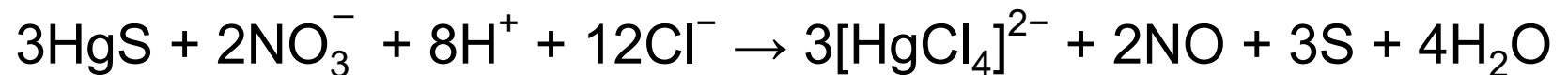
- Si centrifuga e si travasa la soluzione in un'altra provetta; si sottopone il residuo ad un secondo trattamento con  $\text{HNO}_3$  4N, secondo le stesse modalità del precedente.
- Il residuo, costituito da zolfo elementare ed eventualmente da  $\text{HgS}$  (nero, ma talvolta rosso) verrà utilizzato 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  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 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:

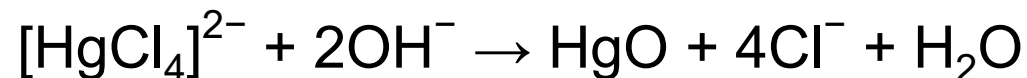


- Lo zolfo elementare che si forma va allontanato per centrifugazione.

# 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*

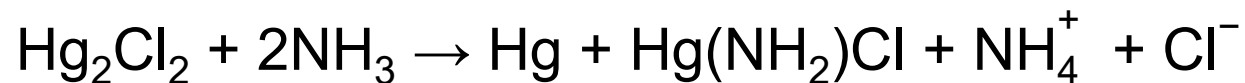
formando sulla lamina una macchia grigia di amalgama, che lavata sotto acqua corrente e strofinata con un pezzetto di carta da filtro acquista splendore argenteo.

- *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  $\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_3$  diluita 1:1, e quindi trattato con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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

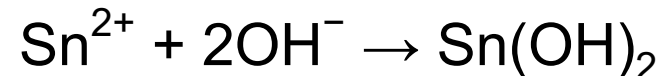
## *Secondo gruppo analitico: ricerca del bismuto*

- 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  $\text{Sn(OH)}_2$  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.

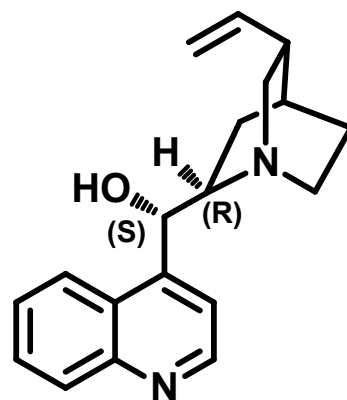
# Analisi Sistemática dei Cationi

## *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  $\text{HNO}_3$ ) 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**

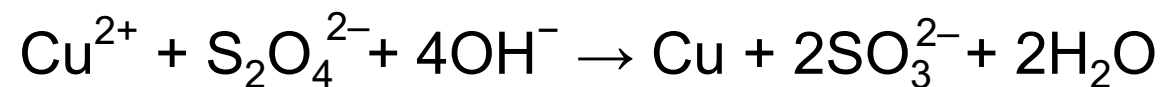
## ***Secondo gruppo analitico: ricerca del rame***

- 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.