

# 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 2018/2019*

**Dott. Giuseppe La Regina**



**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA

**Parte Quarta**

**Analisi Qualitativa Inorganica**

*“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.*

# Premessa all'Analisi

## *Schema generale di analisi*

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

# Premessa all'Analisi

## *Schema generale di analisi*

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

# Premessa all'Analisi

## *Schema generale di analisi*

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

# Premessa all'Analisi

## *Schema generale di analisi*

- In pratica, la sequenza delle operazioni da effettuare nella conduzione dell'analisi qualitativa è la seguente:
  - esame del campione;
  - saggi preliminari dei cationi;
  - saggi preliminari degli anioni;
  - analisi sistematica dei cationi;
  - analisi degli anioni.

# Premessa all'Analisi

## *Schema generale di analisi*

- Come prima operazione, è bene suddividere il campione da esaminare in 5 porzioni omogenee:
  - una porzione per i saggi preliminari dei cationi;
  - una porzione per i saggi preliminari degli anioni;
  - una porzione per l'analisi sistematica dei cationi;
  - una porzione per l'analisi degli anioni;
  - una buona porzione per eventuali ulteriori controlli.

## **Premessa all'Analisi**

### ***Esame del campione***

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

## Premessa all'Analisi

### *Esame del campione*

- Se il campione è incolore, sono probabilmente assenti sali di ferro, rame, cromo, cobalto, nichel, manganese, permanganati, cromati e esacianoferrati.
- Se il campione è rosso, possono essere presenti  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgI}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- Se il campione è rosa, possono essere presenti sali idrati di manganese(II) o di cobalto(II).



## Premessa all'Analisi

### *Esame del campione*

- Se il campione è giallo, possono essere presenti cromati, dicromati, ferro(III) idrato, CdS, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, SnS<sub>2</sub>, HgO, PbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AgI, PbI<sub>2</sub>, Ag<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ecc.
- Se il campione è verde pallido, possono essere presenti sali idrati di ferro(II).
- Se il campione è verde, possono essere presenti sali idrati di nichel(II).
- Se il campione è verde scuro, possono essere presenti sali idrati di cromo(III) o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Premessa all'Analisi

### *Esame del campione*

- Se il campione è verde o blu, possono essere presenti sali idrati di rame(II).
- Se il campione è blu scuro, possono essere presenti sali anidri di cobalto(II).
- Se il campione è bruno, possono essere presenti  $\text{CdO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO(OH)}$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{CuCrO}_4$ .
- Se il campione è nero, possono essere presenti  $\text{CuO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{NiO(OH)}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{BiI}_3$ .

# Premessa all'Analisi

## *Saggi preliminari*

- I saggi preliminari comprendono:
  - saggi alla fiamma;
  - saggi alla perla;
  - saggi al tubicino;
  - saggi diretti sul campione.

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggio alla fiamma*

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

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggio alla fiamma*

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

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggio alla fiamma*

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

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggio alla fiamma*

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

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggio alla fiamma*

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



## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggio alla perla*

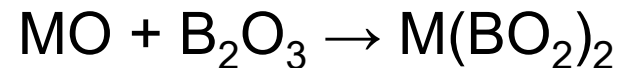
- Il sodio tetraborato decaidrato o borace,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , per riscaldamento dapprima fonde rigonfiandosi fortemente; quindi, una volta persa l'acqua di cristallizzazione, dà luogo ad un vetro incolore costituito da sodio metaborato e anidride borica:



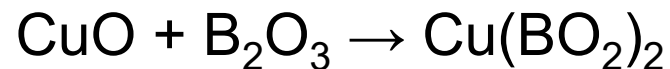
- Questo vetro ha la capacità di sciogliere a caldo gli ossidi di numerosi metalli, formando metaborati che spesso hanno colorazioni caratteristiche, tali da consentire con facilità l'identificazione del metallo:

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggio alla perla*



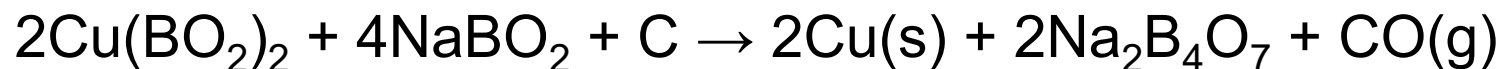
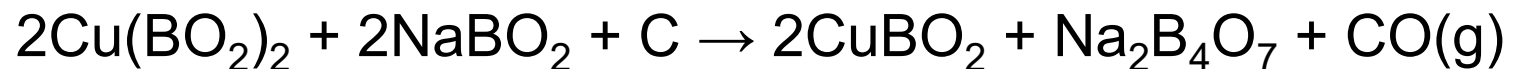
- La colorazione impartita dal cobalto è la più intensa e specifica e maschera tutte le altre.
- I colori che si osservano per uno stesso metallo possono variare a seconda delle condizioni operative in cui è stato effettuato il saggio.
- Ad esempio, il rame in fiamma ossidante dà metaborato di rame (II)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



## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggio alla perla*

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



## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggio alla perla*

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

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggio alla perla*

- Oltre che con il borace, perle colorate possono essere ottenute con l'idrogenofosfato di sodio e di ammonio tetraidrato o sale di fosforo,  $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , il quale si decompone a caldo secondo la reazione:



## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggio alla perla*

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

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggio alla perla*

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

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggio alla perla*

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



## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggi al tubicino*

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

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggi al tubicino*

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

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggi al tubicino*

- Il saggio al tubicino comprende:
  - esame del comportamento della sostanza al calor rosso (cambiamento reversibile del colore, fusione, formazione di sublimati, decomposizione con sviluppo di prodotti gassosi);
  - saggio con acido solforico concentrato;
  - saggio con acidi solforico e nitrico concentrati;
  - saggio con sodio tiosolfato.

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggi al tubicino*

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

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggi al tubicino*

- Il cambiamento reversibile del colore può essere dovuto:
  - a transizioni ordine-disordine (ossia al passaggio da una fase solida a struttura ordinata ad un'altra fase solida a struttura parzialmente disordinata);
  - a cambiamenti della geometria di coordinazione del metallo (anche questi di solito associati a cambiamento di fase).
- La presenza di impurezze può influire sensibilmente sulle variazioni di colore.

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggi al tubicino*

Ossido	Colore	
	a temperatura ambiente	ad alta temperatura
ZnO	Bianco	Giallo intenso
TiO <sub>2</sub>	Bianco	Giallo pallido
PbO	Giallo	Rosso cupo (fusione)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rosso scuro	Nero
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Verde bottiglia	Grigio
HgO	Rosso aranciato	Nero (decomposizione)

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggi al tubicino*

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

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggi al tubicino*

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



## Premessa all'Analisi

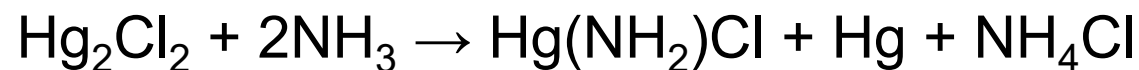
### *Saggi preliminari: saggi al tubicino*

- Gli alogenuri di ammonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{NH}_4\text{I}$ ) danno luogo senza fondere a sublimati bianchi solubili in acqua fredda.
- L'anidride arseniosa  $\text{As}_2\text{O}_3$  dà luogo ad un sublimato bianco praticamente insolubile in acqua fredda, e che non sviluppa alcuna colorazione con ammoniacca o con soluzioni di idrossidi alcalini.

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggi al tubicino*

- Il cloruro mercurioso o calomelano ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) sublima senza fondere; il sublimato è di colore bianco tendente al grigio.
- Il colore diventa, però, nero per aggiunta di ammoniaca diluita, in quanto il cloruro mercurioso disproporziona a cloruro amidomercurico e mercurio metallico (finemente suddiviso e quindi di colore nero):



## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggi al tubicino*

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



- Il cloruro mercurico  $\text{HgCl}_2$  fonde sviluppando abbondanti vapori, che condensano in un sublimato bianco.
- Questo non dà alcuna reazione con ammoniaca, ma si colora in giallo intenso con soluzioni di idrossidi alcalini poiché ha luogo la reazione:

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggi al tubicino*



che porta alla formazione di ossido di mercurio giallo.

- Lo ioduro mercurico  $\text{HgI}_2$  è a temperatura ambiente una polvere rossa.
- Riscaldato in tubicino  $\text{HgI}_2$  dà luogo ad un sublimato giallo, che a freddo diventa rapidamente rosso quando lo si freggi con una bacchettina di vetro a spigolo vivo.

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggi al tubicino*

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

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggi al tubicino*

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

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggi al tubicino*

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

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggi al tubicino*

- Resta un residuo di sale anidro, spesso di colore assai differente da quello del sale idrato.
- Per ulteriore riscaldamento può aver luogo la decomposizione del sale anidro a ossido.
- Ad esempio, il solfato di rame(II) pentaidrato,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , di colore azzurro, si trasforma per riscaldamento nel solfato anidro incolore.
- Un ulteriore riscaldamento porta alla formazione dell'ossido  $\text{CuO}$ , che è di colore nero.



## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggi al tubicino*

- Analogamente, il solfato di ferro(II) eptaidrato,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , di colore verde pallido, si trasforma nel solfato anidro incolore; per ulteriore riscaldamento si ottiene l'ossido di ferro(III),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , nero a caldo e rosso scuro a freddo.
- Molti nitrati, portati al calor rosso, si decompongono con formazione di ipoazotide  $\text{NO}_2$ , gas di colore bruno rossastro e di odore sgradevole caratteristico.

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggi al tubicino*

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

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggi al tubicino*

- In particolare, i sali di ammonio degli acidi ossigenati non ossidanti (es., carbonato, solfato, fosfato monoacido) si decompongono in tubicino con sviluppo di ammoniaca, riconoscibile sia dall'odore, sia perché colora basicamente una cartina all'indicatore universale accostata alla bocca del tubicino.
- La formazione di ammoniaca non ha luogo, invece, nella decomposizione termica dei sali degli acidi ossigenati ossidanti, nei quali l'anione ossida il catione  $\text{NH}_4^+$  ad azoto elementare o ad altre specie.

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggi al tubicino*

- Ad esempio, il dicromato di ammonio,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , si decompone secondo l'equazione:



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

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

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggi al tubicino*

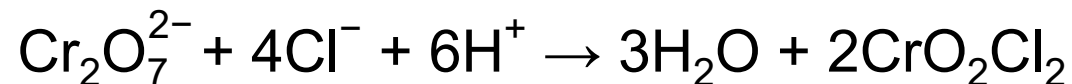
- II. Saggio con acido solforico concentrato. Il saggio con acido solforico concentrato riesce assai utile per il riconoscimento di vari anioni. Infatti, in opportune condizioni:
  - a) molti nitrati sviluppano ipoazotide,  $\text{NO}_2$ , gas di colore bruno-rossastro e di odore caratteristico;
  - b) alcuni bromuri svolgono bromo molecolare con vapori di colore bruno-rossastro simile a quello di  $\text{NO}_2$ , con odore assai sgradevole (a differenza di  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Br}_2$  decolora un pezzo di carta da filtro imbevuta di una soluzione di fluoresceina);

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggi al tubicino*

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

d) i cloruri e i cromati, ove presenti simultaneamente, danno luogo alla formazione di cloruro di cromile,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , liquido di colore bruno-rossastro che sviluppa abbondanti vapori dello stesso colore:



## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggi al tubicino*

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

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggi al tubicino*

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



## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggi al tubicino*

- IV. Saggio con sodio tiosolfato. Il sodio tiosolfato,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , riscaldato in tubicino fonde nella sua acqua di cristallizzazione; successivamente, persa l'acqua di cristallizzazione, si decompone in solfato e pentasolfuro:



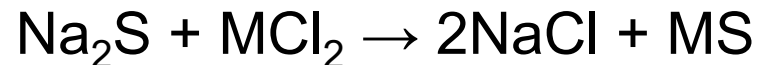
- Per ulteriore riscaldamento il sodio pentasolfuro si decompone a sua volta in solfuro e zolfo elementare:



## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggi al tubicino*

- Il sodio solfuro,  $\text{Na}_2\text{S}$ , così formatosi reagisce con i sali e con gli ossidi di molti elementi, dando i rispettivi solfuri, spesso sublimali e colorati in maniera caratteristica:



- Le indicazioni analitiche ottenibili sono le seguenti:
  - a) sublimato intensamente colorato in giallo: indica la presenza di arsenico ( $\text{As}_2\text{S}_3$  e  $\text{As}_2\text{S}_5$ );
  - b) sublimato di colore arancione scuro: indica la presenza di antimonio ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ );

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: saggi al tubicino*

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

## **Premessa all'Analisi**

### ***Saggi preliminari: saggi al tubicino***

- E' consigliabile eseguire sempre una prova in bianco.

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione*

- La ricerca diretta sul campione comprende:
  - saggio del mantello blu per la ricerca dello stagno;
  - saggio per la ricerca dell'acido borico;
  - saggio dell'acido carbonico;
  - saggio dell'acido acetico;
  - saggio per la ricerca dello ione ammonio;
  - saggio per la ricerca dello ione fluoruro;
  - calcinazione.

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione*

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

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione*

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

## **Premessa all'Analisi**

### ***Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione***

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



## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione*

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

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione*

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

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione*

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

## Premessa all'Analisi

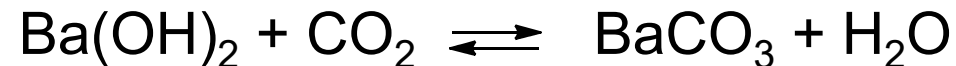
*Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione*



## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione*

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



- Il saggio viene effettuato mettendo una punta di spatola di sostanza da esaminare nel fondo di provetta e aggiungendo circa 10-15 gocce di HCl diluito (o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione*

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

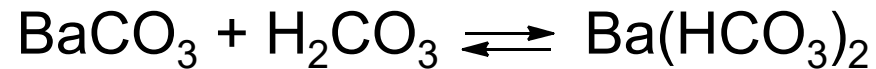
## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione*

- In presenza di anidride carbonica si ha intorbidimento bianco evidente.
- Il precipitato e l'intorbidimento dell'acqua di barite deve scomparire per acidificazione con HCl (presenza di carbonato e non di solfato).
- Se l'acqua di barite è poco diluita e la quantità di CO<sub>2</sub> introdotta molto alta, il precipitato che in un primo momento si forma di BaCO<sub>3</sub> si può ridisciogliere per formazione di bicarbonato solubile:

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione*



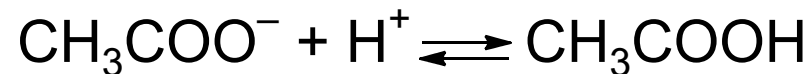
- Riscaldando, tuttavia, la provetta il bicarbonato si decompone e precipita il carbonato.



## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione*

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



- Il saggio si effettua tritutando una punta di spatola di sostanza in mortaio con pestello insieme a 3-4 volte il proprio peso di potassio bisolfato ( $\text{KHSO}_4$ ).

## **Premessa all'Analisi**

### ***Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione***

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

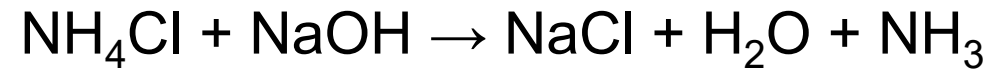
## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione*

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

## Premessa all'Analisi

***Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione***



## Premessa all'Analisi

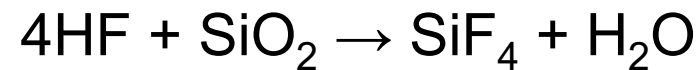
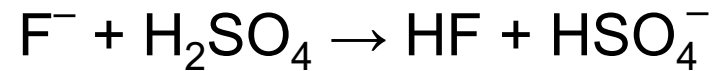
### *Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione*

- VI. Ricerca dello ione fluoruro. Su di un vetrino ad orologio ben pulito ed asciutto si pongono 2 punte di spatola della sostanza in esame e si aggiungono alcune gocce di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato.
- Si scalda il vetrino ad orologio su bagnomaria per 10-15 minuti e si lava con cura sotto acqua corrente.
- Se nel campione sono presenti ioni fluoruro il vetro apparirà corroso in maniera caratteristica.

## Premessa all'Analisi

### *Saggi preliminari: ricerca diretta sul campione*

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



–

# 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	$\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $(\text{Hg-Hg})^{2+}$
Secondo	$\text{H}_2\text{S}$ in ambiente acido	a) $\text{As}^{3+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ b) $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$
Terzo	$\text{NH}_3$ in presenza di $\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$
Quarto	$\text{H}_2\text{S}$ in ambiente ammoniacale	$\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$
Quinto	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$
Sesto	–	$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Dissoluzione del campione*

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Dissoluzione del campione*

- 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***

- 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*

- 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*

- 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***

- 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

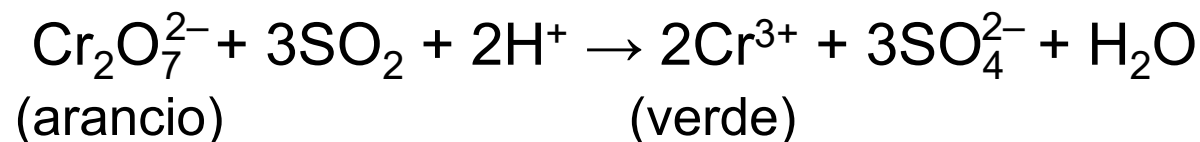
## *Eliminazione dello ione cromato*

- 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

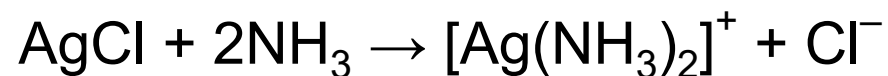
## *Primo gruppo analitico e residuo insolubile*

- 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

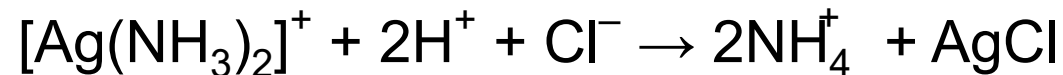
## *Primo gruppo analitico: ricerca dell'argento*

- 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):

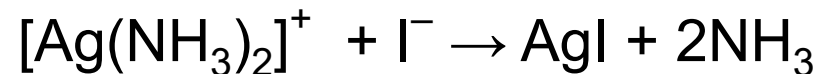


- Porzione B: saggio con potassio(I) ioduro. Ad un'altra porzione di soluzione ammoniacale si aggiungono 2-3 gocce di soluzione di potassio(I) ioduro.

# 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:

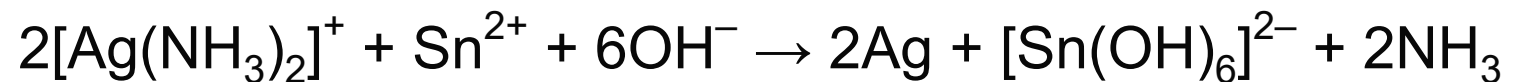


- Porzione C: saggio con stagno(II) cloruro. Ad una terza porzione di soluzione ammoniacale si aggiungono 2-3 gocce di soluzione di stagno(II) cloruro.

# Analisi Sistemática dei Cationi

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

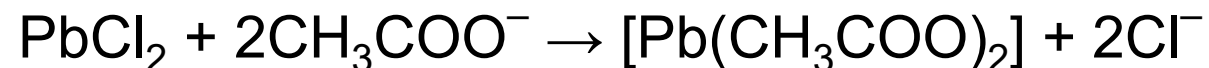
- In presenza di argento ha luogo la formazione di un precipitato nero di argento metallico:



# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Primo gruppo analitico: ricerca del piombo*

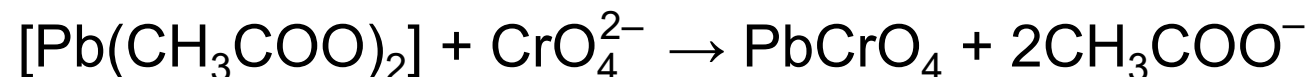
- Si lava con acqua distillata il residuo proveniente dal trattamento con ammoniaca, avendo cura di decantare il liquido dopo ogni lavaggio.
- Si aggiungono 2-3 ml di soluzione di ammonio acetato e si tiene a bagnomaria per circa 10 minuti, agitando di frequente.
- Il piombo, presente come cloruro, viene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

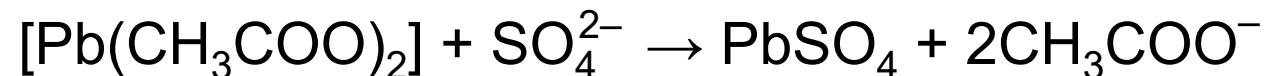




# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Primo gruppo analitico: ricerca del piombo*

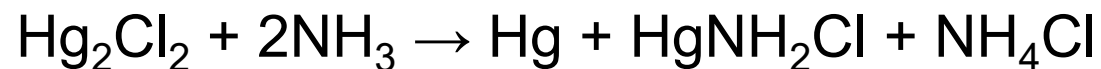
- Porzione B': saggio con acido solforico. Si addiziona all'altra porzione alcune gocce di acido solforico 2N.
- In presenza di piombo si forma un precipitato bianco pulverulento di piombo(II) solfato:



# 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***

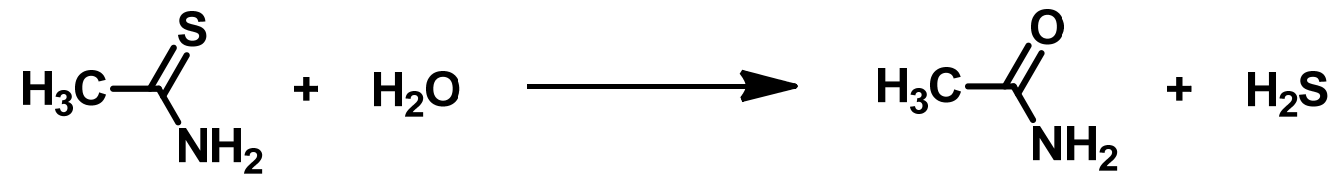
- Si cercano nel secondo gruppo analitico quegli elementi i cui solfuri sono insolubili in ambiente nettamente acido per HCl (pH = 0): As, Sb, Sn, Cu, Hg, Pb, Bi, Cd.
- L'argento non viene considerato (pur essendo il solfuro  $\text{Ag}_2\text{S}$  insolubile in HCl) in quanto già precipitato quantitativamente 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 H<sub>2</sub>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.

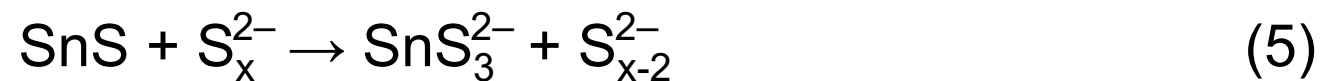
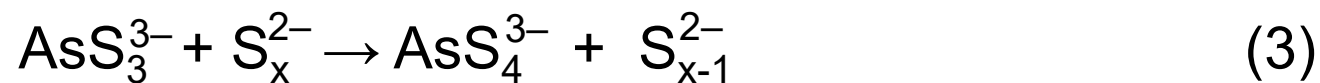
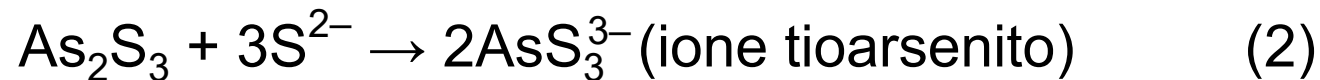
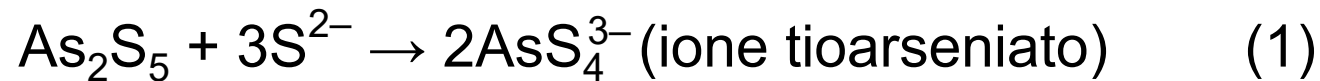
# Analisi Sistemática dei Cationi

## *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**

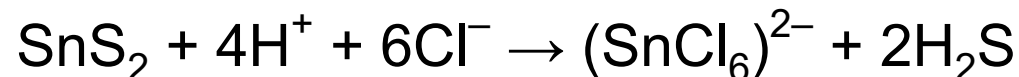
## ***Secondo gruppo analitico: sottogruppo A***

- 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 scaldà 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*

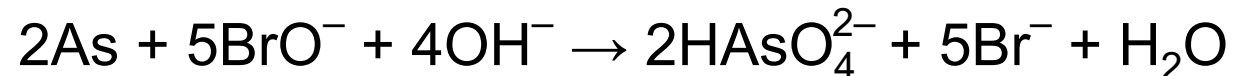


- Tracce di arsenico, passate in soluzione durante il trattamento con HCl 6N, possono dare una reazione simile, provocando l'annerimento del granulo.
- Per accertare la presenza dell'antimonio si decanta il liquido sovrastante, si lava delicatamente il granulo con acqua distillata e lo si trasferisce 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 dal sodio ipobromito, per cui il saggio con il granulo di stagno non andrà effettuato in presenza di rame.
- 2. Saggio con tioacetammide. Ad una porzione della soluzione cloridrica in esame si aggiungono 1-2 ml di una soluzione di  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  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

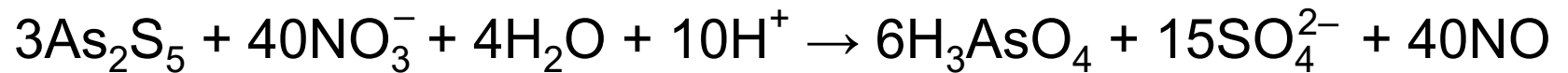
## *Secondo gruppo analitico: sottogruppo A*

- 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.

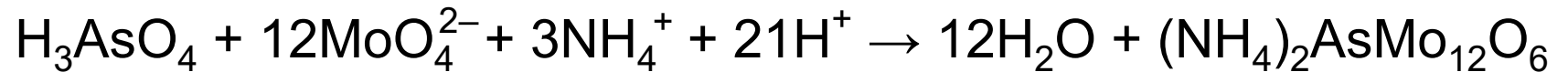
# Analisi Sistemática dei Cationi

## *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*

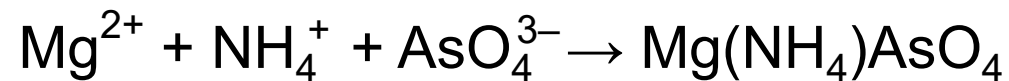


- Si deve fare, tuttavia, attenzione a non confondere l'arsenomolibdato ammonico, intensamente colorato in giallo, con un precipitato bianco o giallo pallido di anidride molibdica,  $\text{MoO}_3$ , che può formarsi dal molibdato ammonico per effetto di un lungo riscaldamento.
- 2. Saggio con miscela magnesiacca. 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

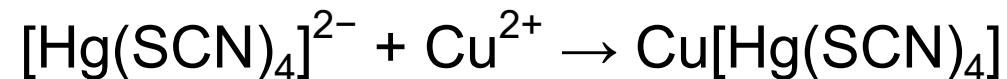
## *Secondo gruppo analitico: ricerca del rame*

- 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**

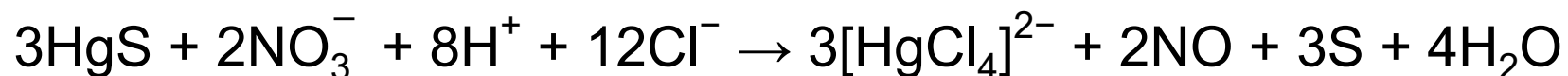
## ***Secondo gruppo analitico: sottogruppo B***

- 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:

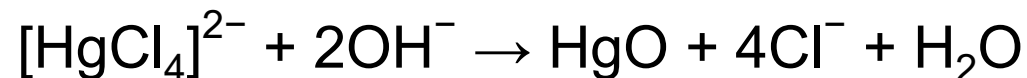


- Lo zolfo elementare che si forma va allontanato per centrifugazione.

# 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 ricercato 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

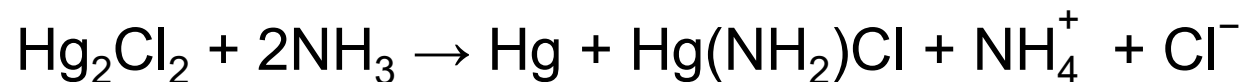
## *Secondo gruppo analitico: ricerca del mercurio*

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  $\text{NH}_3$  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 sodio tiosolfato.

# 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

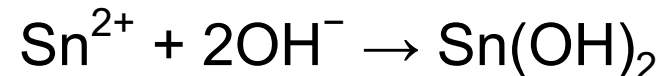
## *Secondo gruppo analitico: ricerca del bismuto*

- 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 potassio ioduro e cinconina (reazione di Leger).
- 1. Saggio con stannito alcalino. A 2-3 gocce di soluzione di cloruro stannoso, contenute all'interno di una provetta da centrifuga, si aggiunge goccia a goccia una soluzione di NaOH 2N, sino a  $\text{pH} = 13-14$ .

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

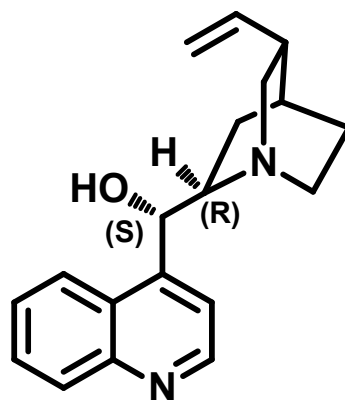
# Analisi Sistemática dei Cationi

## *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**

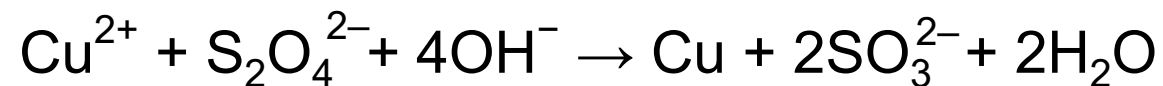
## ***Secondo gruppo analitico: ricerca del rame***

- 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 sodio ditionito 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.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico*

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico*

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: operazioni preliminari*

- La soluzione dalla quale è stato precipitato il II gruppo analitico viene trasferita in un becher, addizionata di 1-2 ml di HCl concentrato, e fatta bollire a lungo per eliminare l'eccesso di tioacetammide.
- Il completo allontanamento di  $H_2S$  può essere controllato mediante l'uso di una cartina all'acetato di piombo.
- La completa eliminazione di  $H_2S$  si rende necessaria per evitare che la successiva aggiunta di  $NH_3$  provochi la precipitazione dei solfuri degli elementi del IV gruppo.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: operazioni preliminari*

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: eliminazione ioni fosfato*

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: eliminazione ioni fosfato*

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



# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: eliminazione ioni fosfato*

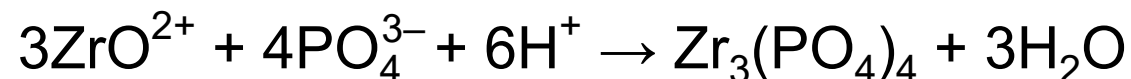
- Si deve, tuttavia, fare attenzione a non confondere questo precipitato con un precipitato bianco o giallo pallido di anidride molibdica,  $\text{MoO}_3$ , che può formarsi dal ammonio molibdato per lungo riscaldamento.
- Se i fosfati sono presenti si procede alla loro eliminazione portando la soluzione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



# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: eliminazione ioni fosfato*

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



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

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: precipitazione degli idrossidi*

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: precipitazione degli idrossidi*

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

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

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

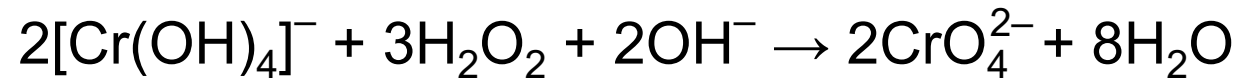
# Analisi Sistemática dei Cationi

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

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

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

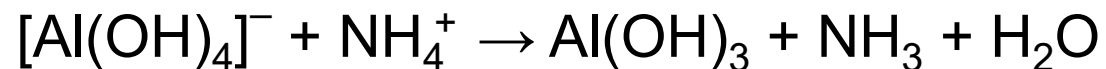


- La soluzione limpida così ottenuta viene divisa in 2 porzioni, nelle quali si ricerca l'alluminio con i seguenti saggi:
  1. idrolisi dello ione tetraidrossoalluminato;
  2. saggio con alizarina S.

# Analisi Sistemática dei Cationi

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

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



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

# Analisi Sistemática dei Cationi

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

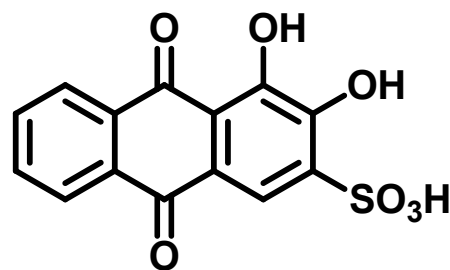
- Si aggiunge goccia a goccia  $\text{CH}_3\text{COOH}$  2N, agitando con una bacchetta di vetro dopo ogni aggiunta, sino a che il colore della soluzione vira al rosa pallido.
- Si tenga presente che un eccesso di acido acetico potrebbe evitare l'idrolisi dello ione tetraidrossoalluminato.
- Si porta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



# Analisi Sistemática dei Cationi

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

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

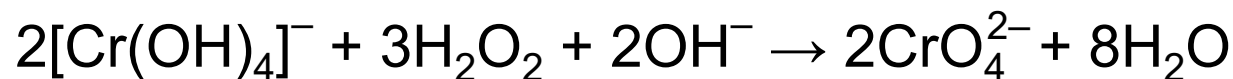
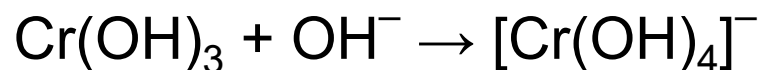


**Alizarina S**

# Analisi Sistemática dei Cationi

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

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



# Analisi Sistemática dei Cationi

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

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

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

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

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

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

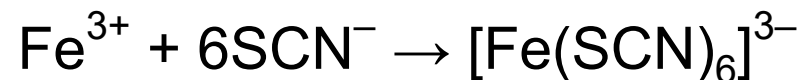
## *Terzo gruppo analitico: ricerca del ferro*

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: ricerca del ferro*

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



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

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: ricerca del ferro*

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

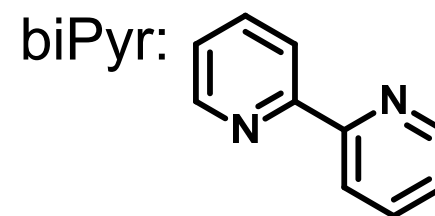
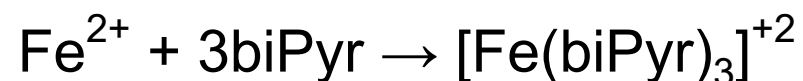
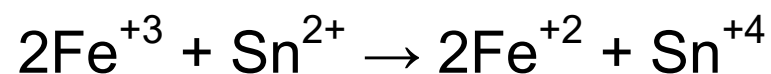




# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: ricerca del ferro*

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



# Analisi Sistemática dei Cationi

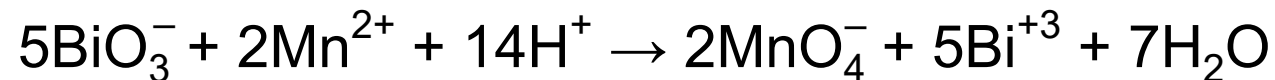
## *Terzo gruppo analitico: ricerca del manganese*

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Terzo gruppo analitico: ricerca del manganese*

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



# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quarto gruppo analitico*

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quarto gruppo analitico: precipitazione dei solfuri*

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quarto gruppo analitico: precipitazione dei solfuri*

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

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

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

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

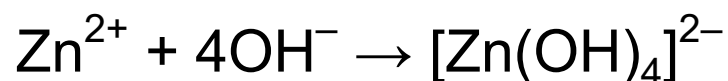
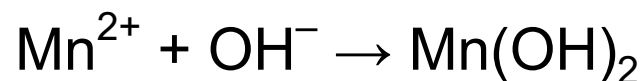
- Per effettuare la separazione si tratta a freddo il precipitato dei solfuri con 2 ml di HCl 2N.
- Dopo pochi minuti si centrifuga e si separa la soluzione dal precipitato.
- Quest'ultimo verrà analizzato per la ricerca del nichel e del cobalto.
- La soluzione sovrastante viene fatta bollire per alcuni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



# Analisi Sistemática dei Cationi

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

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



# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quarto gruppo analitico: ricerca dello zinco*

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

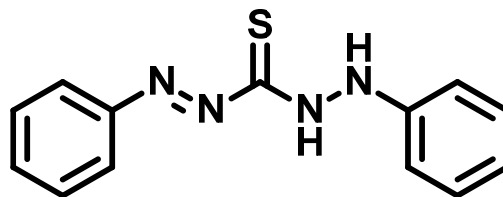
## *Quarto gruppo analitico: ricerca dello zinco*

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quarto gruppo analitico: ricerca dello zinco*

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



**Difeniltiocarbazono**

# Analisi Sistemática dei Cationi

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

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

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

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

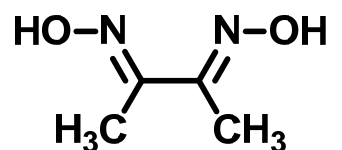
## *Quarto gruppo analitico: dissoluzione solfuri di Ni e Co*

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quarto gruppo analitico: ricerca del nichel*

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



**Diacetildiossima**



# Analisi Sistemática dei Cationi

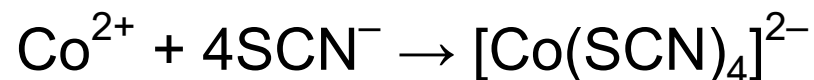
## *Quarto gruppo analitico: ricerca del nichel*

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quarto gruppo analitico: ricerca del cobalto*

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



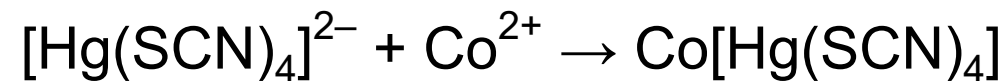
# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quarto gruppo analitico: ricerca del cobalto*

- Aggiungendo etere dietilico ed agitando con energia la colorazione passa nello strato etero.
- 2. Saggio con ammonio tetratiocianatomercurato. Ad una porzione della soluzione cloridrica in esame si aggiungono 3-4 gocce di soluzione di  $ZnSO_4$  e 3-4 gocce di soluzione di  $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ .
- In presenza di cobalto il precipitato di tetratiocianatomercurato di zinco che si forma (bianco) apparirà colorato in azzurro, a causa della precipitazione di tetratiocianatomercurato di cobalto:

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quarto gruppo analitico: ricerca del cobalto*



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

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico*

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico*

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico: operazioni preliminari*

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico: operazioni preliminari*

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



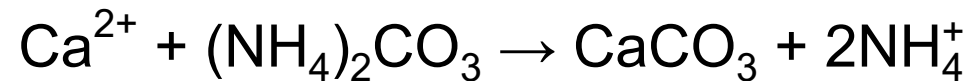
# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico: precipitazione dei carbonati*

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico: precipitazione dei carbonati*

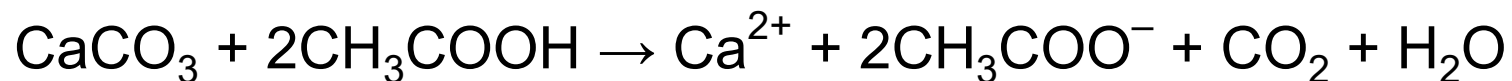


- Dopo centrifugazione e verifica della completezza della precipitazione sulla soluzione (su cui si cercheranno i cationi del VI gruppo), il precipitato viene lavato con una soluzione di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  cui stata aggiunta 1 goccia di  $\text{NH}_3$  concentrata.
- Preventivamente, il precipitato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

# Analisi Sistemática dei Cationi

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

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



# **Analisi Sistemática dei Cationi**

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

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico: ricerca del calcio*

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico: ricerca del calcio*

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

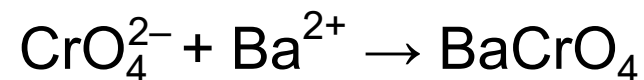


- Dopo raffreddamento, si centrifuga la sospensione ottenuta, si scarta la soluzione e si conferma la presenza del calcio mediante saggio alla fiamma sul precipitato.

# Analisi Sistemática dei Cationi

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

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

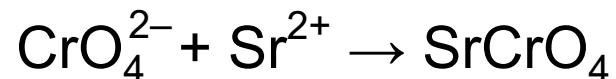


- Si centrifuga la sospensione ottenuta, si separa la soluzione e si conferma la presenza del bario mediante saggio alla fiamma sul precipitato.

# Analisi Sistemática dei Cationi

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

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



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



# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Sesto gruppo analitico*

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Sesto gruppo analitico: ricerca del magnesio*

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



# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Sesto gruppo analitico: ricerca del magnesio*

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

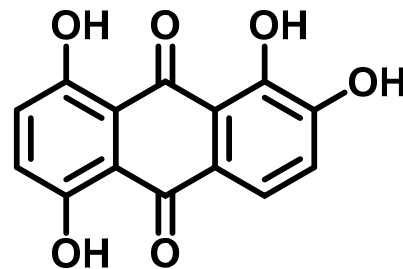
## *Sesto gruppo analitico: ricerca del magnesio*

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

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Sesto gruppo analitico: ricerca del magnesio*

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



**Chinalizarina**

# Analisi Sistemática dei Cationi

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

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

# **Analisi Sistemática degli Anioni**

## ***Schemi di analisi degli anioni***

- A differenza dei cationi, non esiste per gli anioni un metodo classico di analisi sistemática universalmente accettato.
- Ciò è dovuto in parte a motivi storici, in parte all'effettiva mancanza di reazioni di precipitazione così complete e specifiche da permettere di ottenere, per i vari possibili gruppi di anioni, una separazione altrettanto netta di quella che si raggiunge nell'analisi dei cationi.

# **Analisi Sistemática degli Anioni**

## ***Schemi di analisi degli anioni***

- A ciò si aggiunge il fatto che per vari anioni si conoscono saggi sufficientemente specifici da consentire il riconoscimento direttamente sulla sostanza.
- Nonostante ciò, può essere, tuttavia adottato, uno schema semplificato di analisi sistemática, fondato sulle differenze di solubilità dei sali di calcio, bario e argento.
- Tale schema si articola in 3 gruppi analitici e consente di analizzare miscele comunque complesse di 10 tra i più comuni anioni.



# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Schemi di analisi degli anioni*

Gruppo analitico	Reattivo precipitante	Anioni identificabili
Primo	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1M	$\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{AsO}_3^{3-}$ ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ), $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
Secondo	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0,5M	$\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$
Terzo	$\text{AgNO}_3$ 0,5M	$\text{SCN}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$

# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Attacco alcalino*

- Il metodo più comunemente utilizzato per ottenere, a partire dal campione solido, una soluzione su cui effettuare l'analisi sistemática è quello dell'attacco alcalino.
- Questo metodo consiste nel sottoporre il campione a prolungata ebollizione in una soluzione concentrata di carbonato alcalino, in modo da precipitare i cationi dei metalli pesanti e di portare in soluzione come sali alcalini gli anioni dei sali poco solubili.

# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Attacco alcalino*

- Questo processo di dissoluzione può non essere quantitativo, ma cionondimeno le concentrazioni delle varie specie anioniche nella soluzione ottenuta risultano generalmente sufficienti a consentire loro il riconoscimento.
- L'uso di un carbonato alcalino è da preferirsi a quello di un idrossido sia perché i carbonati di molti metalli pesanti sono più insolubili dei corrispondenti idrossidi sia per evitare un'eccessiva alcalinità dell'ambiente, che provocherebbe la ridissoluzione degli idrossidi anfoteri.

# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Attacco alcalino*

- In pratica, si pongono in una beuta da 25 ml circa 200-250 mg del campione in esame, 300-350 mg di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solido e 10 ml di acqua distillata.
- Si lascia bollire per circa 20-25 minuti, controllando l'ebollizione mediante l'impiego di una spatola disposta obliquamente nelle beuta o di palline ebullioscopiche.
- Se necessario, durante l'ebollizione si aggiunge qualche millilitro di acqua distillata con pipetta Pasteur per ripristinare il volume iniziale della soluzione.

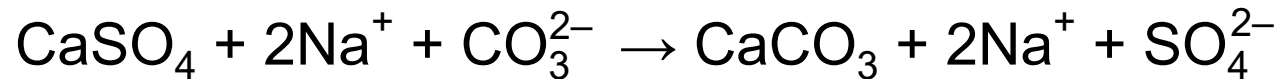
# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Attacco alcalino*

- Al termine dell'ebollizione si dovranno ottenere circa 5 ml di soluzione alcalina.
- Dopo raffreddamento, si filtra la sospensione su filtro di carta a pieghe e si lava delicatamente il precipitato con 1-2 ml di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  2M.
- Il carbonato di sodio provoca la precipitazione della maggior parte degli ioni metallici come carbonati, o idrossidi, e porta in soluzione gli anioni di molti sali poco solubili mediante reazioni metatetiche; ad esempio:

# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Attacco alcalino*



- La soluzione verrà utilizzata per l'analisi sistemática degli anioni, mentre il precipitato costituisce il residuo insolubile.
- Quest'ultimo può contenere alcuni anioni non solubilizzati dall'attacco alcalino e quindi non sempre va scartato.
- In particolare, potrà essere opportuno esaminare se nel corso dell'analisi dei cationi è stata rivelata la presenza dell'argento.

# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Residuo insolubile*

- Nel residuo insolubile proveniente dall'attacco alcalino possono talvolta essere presenti ioni fosfato, arseniato, silicato, solfuro, fluoruro, cloruro, bromuro e ioduro, non solubilizzati.
- Ciò può accadere quando sono presenti cationi capaci di formare con essi sali estremamente insolubili.
- L'unico serio inconveniente è la possibilità che gli ioni cloruro e bromuro vengano sottratti all'analisi sistemática degli anioni.
- Questo avverrà certamente se nel campione è presente argento in quantità sufficienti.

# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Residuo insolubile*

- In questo caso, si lava il residuo dell'attacco alcalino con acqua distillata a caldo e quindi lo si tratta con  $\text{HNO}_3$  4N sino ad ambiente nettamente acido.
- Si centrifuga e si scarta la soluzione sovrastante, che conterrà come nitrati la maggior parte degli altri cationi.
- Al residuo, dopo lavaggio con  $\text{HNO}_3$  4N, si aggiungono 6-8 gocce di  $\text{NH}_3$  concentrata, 6-8 gocce di acqua distillata e 10 gocce di soluzione di tioacetammide.



# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Residuo insolubile*

- Tenendo a bagnomaria per qualche minuto si avrà la trasformazione quantitativa degli alogenuri di argento nel solfuro  $\text{Ag}_2\text{S}$ , molto poco solubile, mentre gli anioni passeranno in soluzione.
- Si centrifuga, si scarta il precipitato e nella soluzione sovrastante, dopo ebollizione prolungata per eliminare  $\text{H}_2\text{S}$ , si cercheranno gli ioni cloruro e bromuro.

# **Analisi Sistemática degli Anioni**

## ***Primo gruppo analitico***

- Si ricercano al primo gruppo analitico quegli anioni i cui sali di calcio sono insolubili in ambiente mediamente alcalino, quali solfito, arsenito, arseniato, fosfato, ossalato.

# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Primo gruppo analitico: precipitazione dei sali di calcio*

- A metà della soluzione alcalina, contenuta in una provetta da centrifuga si aggiungono 4-5 ml di una soluzione di  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .
- Precipitano il solfito, l'arsenito, l'arseniato, il fosfato e l'ossalato di calcio.
- Anche però in assenza di tutti gli anioni del gruppo ha luogo la formazione di un precipitato gelatinoso bianco molto voluminoso.
- Precipita, infatti, come sale di calcio lo ione carbonato, introdotto in grande eccesso nell'attacco alcalino.

# **Analisi Sistemática degli Anioni**

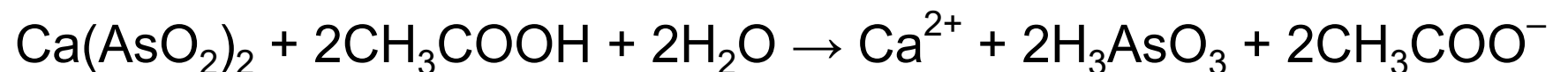
## ***Primo gruppo analitico: precipitazione dei sali di calcio***

- Il precipitato viene lasciato digerire per alcuni minuti in bagnomaria bollente, in modo da renderlo centrifugabile.
- Dopo raffreddamento si centrifuga lungamente, e sul liquido si controlla la completezza della precipitazione aggiungendo altro nitrato di calcio.
- Quando la precipitazione è completa si separa la soluzione e la si conserva per l'analisi dei gruppi successivi.
- Il precipitato va lavato almeno 3 volte a caldo con abbondante acqua distillata.

# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Primo gruppo analitico: separazione degli ossalati*

- Al precipitato bianco dei sali di calcio si aggiungono a freddo e a piccole porzioni 3-4 ml di CH<sub>3</sub>COOH 2N, agitando con una bacchetta di vetro.
- Ha luogo un abbondante sviluppo di CO<sub>2</sub>, per effetto della dissoluzione di CaCO<sub>3</sub>; passano altresì in soluzione gli ioni solfito, arsenito, arseniato e fosfato:



# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Primo gruppo analitico: separazione degli ossalati*



- Resta, invece, indisciolto  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , eventualmente, e un po' di  $\text{CaSO}_4$ .
- Dopo alcuni minuti si centrifuga e si separa la soluzione dal residuo.
- Si controlla se quest'ultimo è effettivamente insolubile in  $\text{CH}_3\text{COOH}$  2N: se lo sviluppo di  $\text{CO}_2$  continua per aggiunta di acido, il trattamento dovrà essere ripetuto.

# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Primo gruppo analitico: separazione degli ossalati*

- Al termine dell'operazione la soluzione acetica viene divisa in 3 porzioni e sottoposta ai saggi per la ricerca degli ioni solfito, arsenito (arseniato) e fosfato, mentre nel residuo si cercherà lo ione ossalato.

# Analisi Sistemática degli Anioni

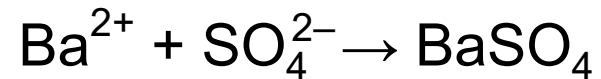
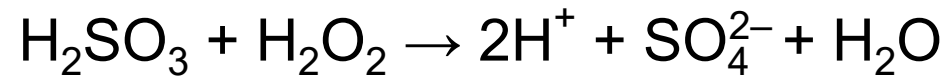
## *Primo gruppo analitico: ricerca di solfiti*

- Ad una porzione della soluzione acetica si aggiungono 2-3 gocce di HCl concentrato e 5-6 gocce di soluzione di BaCl<sub>2</sub>.
- Se si forma un precipitato lo si allontana per centrifugazione, dopodiché si aggiunge un'altra goccia di soluzione BaCl<sub>2</sub> al fine di accertarsi che la precipitazione sia stata completa.
- Al liquido limpido si aggiungono 2-3 gocce di soluzione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; in presenza di ione solfito ha luogo immediatamente la formazione di un precipitato bianco di solfato di bario:



# Analisi Sistemática degli Anioni

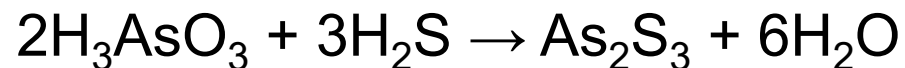
## *Primo gruppo analitico: ricerca di solfiti*



# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Primo gruppo analitico: ricerca di arseniti e arseniati*

- Ad una porzione della soluzione acetica si aggiungono 2-3 gocce di HCl concentrato e 5-10 gocce di soluzione di tioacetammide; si tiene a bagnomaria per qualche minuto.
- In presenza di arseniti (arseniati) precipita il solfuro  $\text{As}_2\text{S}_3$ , intensamente colorato in giallo:



# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Primo gruppo analitico: ricerca di arseniti e arseniati*

- Si deve fare, tuttavia, attenzione a non confondere per precipitato di  $\text{As}_2\text{S}_3$ , la lieve opalescenza giallina che può svilupparsi per ossidazione all'aria di  $\text{H}_2\text{S}$  a zolfo elementare.
- Se nell'analisi dei cationi è stata riscontrata la presenza di arsenico ci si dovrà attendere la presenza di arseniti o arseniati tra gli anioni, e viceversa.
- L'arsenico ha, infatti, spiccato carattere anfotero, talché i suoi composti vengono portati in soluzione sia dall'attacco solfonitrico che da quello alcalino.

# **Analisi Sistemática degli Anioni**

## ***Primo gruppo analitico: ricerca di arseniti e arseniati***

- Si tenga, tuttavia, presente che alcuni arseniati non vengono apprezzabilmente solubilizzati dall'attacco alcalino.
- La formazione di un precipitato rosso scuro o rosso-arancio è segno della presenza di antimonio.
- Questo elemento può dar luogo nelle condizioni dell'attacco alcalino ad antimoniti (antimoniati) solubili, che in ambiente acido danno con tioacetammide un precipitato di solfuro.

# **Analisi Sistemática degli Anioni**

## ***Primo gruppo analitico: ricerca di arseniti e arseniati***

- In maniera simile, può comportarsi lo stagno, che dà luogo ad un precipitato giallo sporco.
- Piccole quantità di piombo o di rame possono impartire al precipitato una colorazione nera, in conseguenza della formazione dei rispettivi solfuri.
- A causa delle suddette interferenze è indispensabile effettuare un saggio di conferma della presenza dell'arsenico.

# **Analisi Sistemática degli Anioni**

## ***Primo gruppo analitico: ricerca di arseniti e arseniati***

- A tale scopo, il precipitato che è stato ottenuto va centrifugato, lavato con abbondante acqua distillata, disciolto con 1-2 ml di  $\text{HNO}_3$  concentrato, e quindi sottoposto al saggio con ammonio molibdato.

# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Primo gruppo analitico: ricerca di fosfati*

- In una porzione della soluzione acetica si ricerca lo ione fosfato mediante il saggio con ammonio molibdato e  $\text{HNO}_3$  concentrato.
- Poiché lo ione arseniato dà la medesima reazione questo saggio non potrà essere effettuato quando l'arsenico sia presente.
- Si deve, tuttavia, tener presente che alcuni fosfati scarsamente solubili non vengono solubilizzati dall'attacco alcalino ed è, pertanto, necessario ricercare lo ione fosfato al terzo gruppo analitico dei cationi, dove non sono possibili interferenze.

# Analisi Sistemática degli Anioni

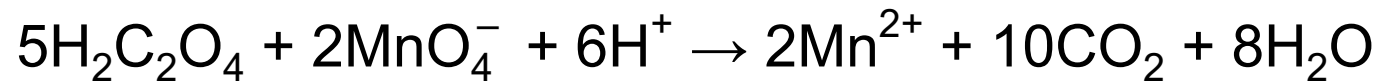
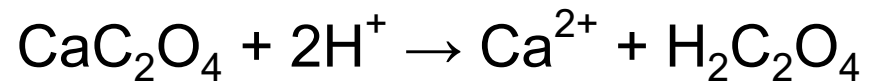
## *Primo gruppo analitico: ricerca di ossalati*

- Il residuo proveniente dal trattamento con  $\text{CH}_3\text{COOH}$  2N viene lavato una sola volta con altro  $\text{CH}_3\text{COOH}$  2N, quindi 2 volte con abbondante acqua distillata, in modo da rimuovere gli ioni solfito e arsenito eventualmente presenti.
- Successivamente si discioglie il residuo in 1 ml di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N, tenendo a bagnomaria per 1-2 minuti.
- Alla soluzione calda si aggiungono 3 gocce di soluzione di  $\text{KMnO}_4$ ; una rapida decolorazione del reattivo indica la presenza di ossalati:



# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Primo gruppo analitico: ricerca di ossalati*



# **Analisi Sistemática degli Anioni**

## ***Secondo gruppo analitico***

- Si ricercano al secondo gruppo analitico quegli anioni, non precipitati nel gruppo precedente, i cui sali di bario sono insolubili in ambiente debolmente alcalino, quali gli ioni solfato e cromato.

# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Secondo gruppo analitico: precipitazione dei sali di Ba*

- Alla soluzione da cui è stato precipitato il primo gruppo analitico si aggiungono sotto agitazione 6-10 gocce di soluzione di  $\text{BaNO}_3$ .
- Ha luogo, talvolta dopo un certo tempo, la formazione di un precipitato pulverulento, che può essere costituito da solfato e cromato di bario.
- Dopo aver tenuto a bagnomaria per 10-15 minuti si centrifuga e si controlla la completezza della precipitazione.
- La soluzione, che deve essere incolore, viene separata e conservata per l'analisi dei gruppi successivi.

# **Analisi Sistemática degli Anioni**

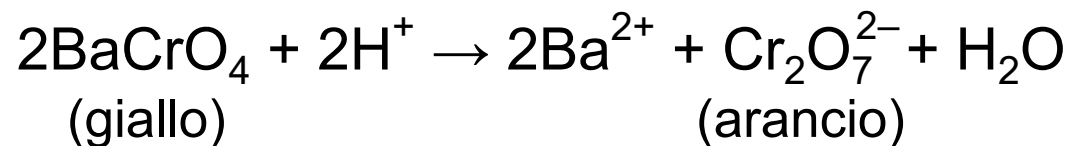
## ***Secondo gruppo analitico: precipitazione dei sali di Ba***

- Nel precipitato, dopo 2 lavaggi con 1-2 ml di acqua distillata, si ricercano gli ioni solfato e cromato.

# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Secondo gruppo analitico: ricerca dei cromati*

- Se il precipitato dei sali di bario e la stessa soluzione alcalina di partenza non sono colorati in giallo la presenza dei cromati può essere esclusa.
- In caso contrario, si tratta il precipitato con 2 ml di HCl 2N, agitando con cura e scaldando a bagnomaria per 1-2 minuti.
- In tali condizioni, il cromato di bario si ridiscioglie rapidamente a causa della formazione di dicromato solubile:



# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Secondo gruppo analitico: ricerca dei cromati*

- Si separa per centrifugazione l'eventuale residuo, che verrà utilizzato per la ricerca dello ione solfato.
- Nella soluzione sovrastante di colore giallo-arancio si può confermare la presenza del cromo(VI) aggiungendo 1 ml di etere dietilico e 3-5 gocce di soluzione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- In presenza di dicromati si sviluppa immediatamente una colorazione azzurra, intensa ma poco persistente, che agitando passa nella fase eterea.

# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Secondo gruppo analitico: ricerca dei cromati*

- Se nel corso dell'analisi degli anioni si riscontra la presenza dei cromati occorre sottoporre la soluzione proveniente dall'attacco solfonitrico e destinata all'analisi dei cationi ad un trattamento con  $\text{SO}_2$ , in modo da ridurre il cromo(VI) a cromo(III).
- La presenza dello ione cromato tra gli anioni comporta necessariamente nello schema qui adottato la presenza di  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nel residuo insolubile oppure di  $\text{Cr}^{3+}$  al terzo gruppo analitico.
- Non è invece vero il reciproco, in quanto il cromo(III) non viene di norma ossidato a cromo(VI) durante l'attacco alcalino.

# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Secondo gruppo analitico: ricerca dei solfati*

- Se il precipitato dei sali di bario è completamente solubile in HCl 2N, la presenza dello ione solfato può essere esclusa con certezza.
- Viceversa tale ione sarà sicuramente presente se, anche dopo ripetuti lavaggi con HCl 2N a caldo, il precipitato dei sali di bario rimane indisciolto.



# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Terzo gruppo analitico*

- Si ricercano al terzo gruppo analitico quegli anioni, non precipitati nei gruppi precedenti, i cui sali di argento sono insolubili in ambiente acido per  $\text{HNO}_3$ , quali tiocianato, cloruro, bromuro e ioduro.
- Come reattivo precipitante si usa una soluzione di  $\text{AgNO}_3$ .

# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Terzo gruppo analitico: precipitazione dei sali di Ag*

- La soluzione da cui è stato precipitato il secondo gruppo analitico viene acidificata con  $\text{HNO}_3$  1N e quindi addizionata di 3-5 gocce di una soluzione di  $\text{AgNO}_3$ , agitando accuratamente.
- Si forma subito un precipitato caseoso, che può contenere tiocianato e alogenuri di argento.
- Il colore del precipitato può andare dal bianco al giallo pallido (cloruro e tiocianato di argento sono bianchi, mentre il bromuro e lo ioduro sono di colore giallo pallido).

# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Terzo gruppo analitico: precipitazione dei sali di Ag*

- Con il tempo il precipitato tende ad annerire a causa della separazione di argento metallico.
- Dopo aver tenuto a bagnomaria appena tiepido per qualche minuto si controlla la completezza della precipitazione aggiungendo altro nitrato di argento.
- Quando la precipitazione è completa si centrifuga e si scarta la soluzione sovrastante.

# Analisi Sistemática degli Anioni

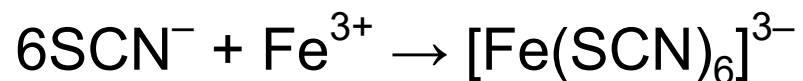
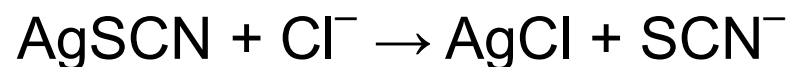
## *Terzo gruppo analitico: precipitazione dei sali di Ag*

- Il precipitato viene lavato dapprima con  $\text{HNO}_3$  1N, poi con acqua distillata ed infine suddiviso in 3 porzioni, nelle quali si ricercano direttamente gli anioni del gruppo.

# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Terzo gruppo analitico: ricerca di tiocianati*

- Ad una porzione del precipitato dei sali di argento si aggiungono 3-4 gocce di HCl 2N e 3-4 gocce di soluzione di FeCl<sub>3</sub>.
- Se è presente lo ione tiocianato si sviluppa una colorazione rosso sangue, dovuta alla formazione dello ione complesso esatiocianatoferrato(III).



# Analisi Sistemática degli Anioni

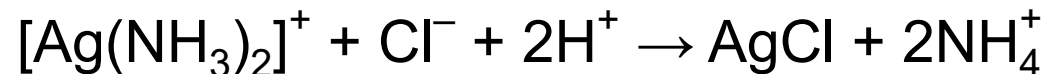
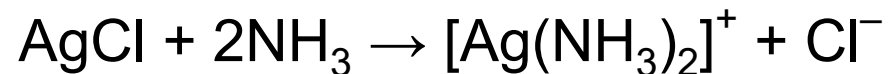
## *Terzo gruppo analitico: ricerca di cloruri*

- Una porzione del precipitato dei sali di argento viene trattata con 1-2 ml di soluzione ammoniacale di  $\text{AgNO}_3$ , agitando con cura per qualche minuto.
- Questo reattivo discioglie il cloruro di argento ma non il bromuro, lo ioduro ed il tiocianato: ciò a causa della presenza di ioni  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  in eccesso.
- Si centrifuga, si separa il precipitato (che può essere utilizzato per la ricerca degli ioni bromuro e ioduro) e alla soluzione sovrastante si aggiunge  $\text{HNO}_3$  4N sino a pH nettamente acido.

# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Terzo gruppo analitico: ricerca di cloruri*

- Scaldando a bagnomaria per qualche minuto, in presenza di ioni cloruro si forma una netta opalescenza bianca (ed eventualmente un precipitato bianco caseoso) di AgCl:



# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Terzo gruppo analitico: ricerca di bromuri e ioduri*

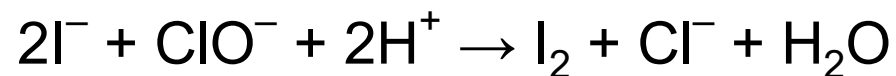
- Ad una porzione del precipitato dei sali di argento oppure al residuo proveniente dal saggio precedente si aggiungono 2 ml di CH<sub>3</sub>COOH 2N e 2 punte di spatola di polvere di zinco, agitando ripetutamente.
- Gli ioni alogenuro presenti nel precipitato passano in soluzione:  
$$2\text{AgX} + \text{Zn} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Zn}^{2+} + 2\text{X}^{-} \quad (\text{X} = \text{alogeno})$$
- Si allontana il residuo per centrifugazione, e ad una porzione della soluzione si aggiungono 0,5 ml di CCl<sub>4</sub>.



# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Terzo gruppo analitico: ricerca di bromuri e ioduri*

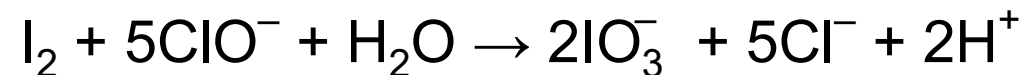
- Si comincia quindi ad aggiungere a piccole porzioni una soluzione di ipoclorito di sodio, agitando energicamente subito dopo ogni aggiunta.
- Se nella soluzione in esame sono presenti ioni ioduro ha luogo la loro ossidazione a iodo elementare, solubile in  $\text{CCl}_4$  con colorazione violetta:



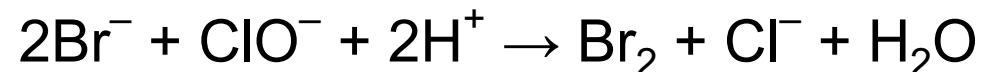
# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Terzo gruppo analitico: ricerca di bromuri e ioduri*

- Si deve tenere presente che un eccesso di sodio ipoclorito provoca la decolorazione della fase organica, a causa dell'ossidazione dello iodio a ione iodato incolore:



- Se nella soluzione in esame sono presenti ioni bromuro, ma non ioni ioduro, lo strato organico si colora in arancio, a causa della formazione di bromo elementare, anch'esso solubile in  $\text{CCl}_4$ :



# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Terzo gruppo analitico: ricerca di bromuri e ioduri*

- La presenza del bromo nella fase organica va confermata lasciandone cadere una goccia su di una striscia di carta da filtro imbevuta di soluzione di fluoresceina.
- Il bromo trasforma questo colorante nel suo tetrabromoderivato, con cambiamento del colore dal giallo al rosa.
- Si deve, tuttavia, tener presente che anche in questo caso un eccesso di ipoclorito di sodio provoca la decolorazione della fase organica, a causa dell'ossidazione del bromo elementare a cloruro di bromo.

# Analisi Sistemática degli Anioni

## *Terzo gruppo analitico: ricerca di bromuri e ioduri*

- Se la soluzione in esame contiene contemporaneamente ioni bromuro e ioduro, le prime aggiunte di ipoclorito di sodio provocano l'ossidazione selettiva degli ioni ioduro a iodio elementare (colorazione viola della fase organica).
- Proseguendo con l'aggiunta del reattivo lo iodio elementare viene ossidato a iodato con decolorazione della fase organica.
- E' solo a questo punto che l'ulteriore aggiunta di reattivo provoca l'ossidazione dello ione bromuro a bromo elementare con colorazione arancione della fase organica.

# Analisi degli Anioni

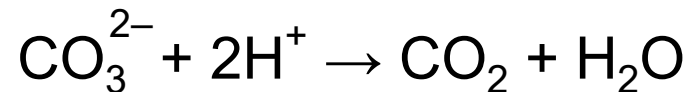
## *Anioni che si ricercano direttamente sul campione*

- Gli anioni acetato, borato, bromuro, ioduro, cromato, fluoruro e nitrato possono essere ricercati direttamente sul campione in esame mediante alcuni saggi specifici.
- 1. Ricerca dello ione acetato. Lo ione acetato può essere ricercato direttamente sul campione mediante trattamento con  $\text{KHSO}_4$  in mortaio.
- 2. Ricerca dello ione borato. Lo ione borato può essere facilmente riconosciuto grazie alla colorazione verde che l'acido borico e i suoi sali impartiscono alla fiamma.

## Analisi degli Anioni

### *Anioni che si ricercano direttamente sul campione*

- 3. Ricerca dello ione carbonato (bicarbonato). Si pone in un tubicino da saggio una piccola quantità della sostanza in esame e si aggiungono alcune gocce di una soluzione di potassio cromato.
- Si aggiungono quindi 3-4 gocce di HCl 2N e si agita energicamente; in presenza di carbonati si avrà effervescenza con svolgimento di CO<sub>2</sub> :



# Analisi degli Anioni

## *Anioni che si ricercano direttamente sul campione*

- La funzione del potassio cromato è quella di ossidare a solfati i solfiti eventualmente presenti, che altrimenti con HCl darebbero anch'essi effervescenza (svolgimento di  $\text{SO}_2$ ).
- 4. Ricerca dello ione ioduro. Lo ione ioduro può essere identificato mediante saggio al tubicino con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato.
- 5. Ricerca dello ione bromuro. In assenza di ioduri lo ione bromuro può essere ricercato mediante il saggio con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$  concentrati e successivo controllo con cartina alla fluoresceina.

## **Analisi degli Anioni**

### ***Anioni che si ricercano direttamente sul campione***

- 6. Ricerca dello ione cromato. In un tubo da centrifuga si pone una piccola quantità della sostanza in esame e 1 ml di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e si scalda a bagnomaria per qualche minuto.
- Dopo raffreddamento sotto acqua corrente si aggiungono 0,5 ml di etere dietilico e 3-5 gocce di una soluzione di  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- In presenza di cromati si sviluppa una colorazione azzurra, intensa ma poco persistente, che agitando energicamente passa nella fase eterea.



# Analisi degli Anioni

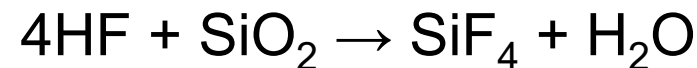
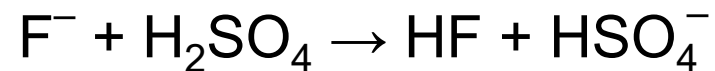
## *Anioni che si ricercano direttamente sul campione*

- Il saggio può fallire se il campione in esame contiene sostanze riducenti, che in soluzione acida portano il cromo(VI) a cromo(III).
- 7. Ricerca dello ione fluoruro. Su di un vetrino ad orologio ben pulito ed asciutto si pongono 2 punte di spatola della sostanza in esame e si aggiungono alcune gocce di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato.
- Si scalda il vetrino ad orologio su bagnomaria per 10-15 minuti e si lava con cura sotto acqua corrente.
- Se nel campione sono presenti ioni fluoruro il vetro apparirà corroso in maniera caratteristica.

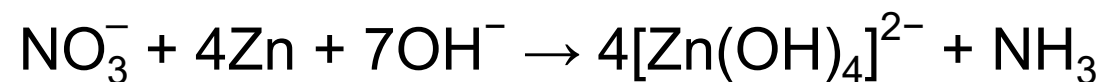
# Analisi degli Anioni

## *Anioni che si ricercano direttamente sul campione*

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



- 8.1. Ricerca dello ione nitrato. Il saggio con lega di Devarda è basato sulla possibilità di ridurre gli ioni nitrato ad ammoniaca per azione dello zinco metallico in ambiente alcalino:



# Analisi degli Anioni

## *Anioni che si ricercano direttamente sul campione*

- Meglio dello zinco agisce la lega di Devarda, costituita da rame, zinco e alluminio.
- Nelle stesse condizioni vengono ridotti ad ammoniaca anche gli ioni nitrito.
- E' opportuno associare questo saggio al saggio per la ricerca dello ione ammonio.
- Si riscalda in una beuta una punta della sostanza in esame e 3-4 ml di NaOH 6N.

## **Analisi degli Anioni**

### ***Anioni che si ricercano direttamente sul campione***

- Se è presente lo ione ammonio avrà subito luogo un abbondante sviluppo di ammoniaca: in tal caso occorre far bollire la miscela sino a che lo sviluppo è terminato.
- Si raffredda quindi la beuta sotto acqua corrente e si aggiunge con cautela una punta di spatola di lega di Devarda in polvere, inserendo subito dopo un imbutino nel collo della beuta.
- Se la reazione della lega con gli alcali non ha luogo subito si riscalda cautamente la beuta.

# Analisi degli Anioni

## *Anioni che si ricercano direttamente sul campione*

- In presenza di ioni nitrato avrà luogo un abbondante sviluppo di ammoniaca, facilmente riconoscibile dalla colorazione verdastra che assume una cartina all'indicatore universale.
- 8.2 Ricercato dello ione nitrato. In assenza di ioni ioduro, bromuro, tiocianato, cromato e solfito è possibile ricercare lo ione nitrato direttamente nella soluzione ottenuta al termine dell'attacco alcalino mediante il saggio dell'anello bruno.

# **Analisi degli Anioni**

## ***Procedimento semplificato***

- Il procedimento semplificato prevede la solubilizzazione del campione in ambiente basico e la suddivisione della soluzione ottenuta, definita soluzione anionica, in tante porzioni per quanti sono gli anioni da ricercare, oltre da un'eventuale quota di riserva.

# Analisi degli Anioni

## *Attacco alcalino*

- Il metodo più comunemente utilizzato per ottenere, a partire dal campione solido, una soluzione su cui effettuare l'analisi sistematica è quello dell'attacco alcalino.
- Questo metodo consiste nel sottoporre il campione a prolungata ebollizione in una soluzione concentrata di carbonato alcalino, in modo da precipitare i cationi dei metalli pesanti e di portare in soluzione come sali alcalini gli anioni dei sali poco solubili.

# Analisi degli Anioni

## *Attacco alcalino*

- Questo processo di dissoluzione può non essere quantitativo, ma cionondimeno le concentrazioni delle varie specie anioniche nella soluzione ottenuta risultano generalmente sufficienti a consentire loro il riconoscimento.
- L'uso di un carbonato alcalino è da preferirsi a quello di un idrossido sia perché i carbonati di molti metalli pesanti sono più insolubili dei corrispondenti idrossidi sia per evitare un'eccessiva alcalinità dell'ambiente, che provocherebbe la ridissoluzione degli idrossidi anfoteri.



# Analisi degli Anioni

## *Attacco alcalino*

- In pratica, si pongono in una beuta da 25 ml circa 200-250 mg del campione in esame, 300-350 mg di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solido e 10 ml di acqua distillata.
- Si lascia bollire per circa 20-25 minuti, controllando l'ebollizione mediante l'impiego di una spatola disposta obliquamente nelle beuta o di palline ebulloscopiche.
- Se necessario, durante l'ebollizione si aggiunge qualche millilitro di acqua distillata con pipetta Pasteur per ripristinare il volume iniziale della soluzione.

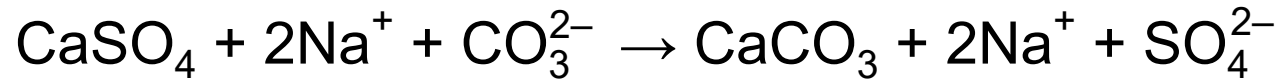
# Analisi degli Anioni

## *Attacco alcalino*

- Al termine dell'ebollizione si dovranno ottenere circa 5 ml di soluzione alcalina.
- Dopo raffreddamento, si filtra la sospensione su filtro di carta a pieghe e si lava delicatamente il precipitato con 1-2 ml di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  2M.
- Il carbonato di sodio provoca la precipitazione della maggior parte degli ioni metallici come carbonati, o idrossidi, e porta in soluzione gli anioni di molti sali poco solubili mediante reazioni metatetiche; ad esempio:

# Analisi degli Anioni

## *Attacco alcalino*

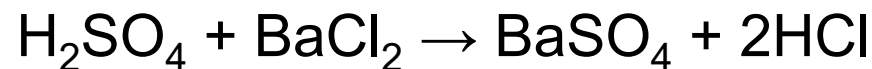


- La soluzione verrà utilizzata per l'analisi sistematica degli anioni, mentre il precipitato costituisce il residuo insolubile.
- Quest'ultimo può contenere alcuni anioni non solubilizzati dall'attacco alcalino e quindi non sempre va scartato.
- In particolare, potrà essere opportuno esaminare se nel corso dell'analisi dei cationi è stata rivelata la presenza dell'argento.

# Analisi degli Anioni

## *Procedimento semplificato: ricerca dei solfati*

- Si acidifica 1 ml della soluzione anionica con HCl concentrato e si aggiungono alcune gocce di BaCl<sub>2</sub>; in presenza di solfati, si ottiene un precipitato bianco di solfato di bario:



- Se la soluzione non è stata acidificata a sufficienza, il precipitato bianco ottenuto può essere costituito da BaCO<sub>3</sub>.
- Per verificare tale eventualità, si centrifuga la soluzione e si tratta il precipitato con alcune gocce di HCl 2N.

# Analisi degli Anioni

## *Procedimento semplificato: ricerca dei solfati*

- Se il precipitato è costituito solo da  $\text{BaCO}_3$  si scioglie completamente, mettendo in evidenza la non corretta esecuzione del saggio.

# Analisi degli Anioni

## *Procedimento semplificato: ricerca dei nitrati*

- Si acidificano 0,5 ml della soluzione anionica con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e si aggiunge 1 ml di una soluzione satura  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .
- Si aggiunge alla soluzione risultante con molta cautela alcune gocce di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato, avendo cura che questo scorra lungo le pareti della provetta ed entri nella soluzione senza provocare rimescolamenti.
- In presenza di nitrati, nell'interfase tra  $\text{H}_2\text{SO}_4$  depositatosi sul fondo della provetta e la soluzione si apprezza un anello bruno dovuto alla formazione di ferro nitrosile:

# Analisi degli Anioni

## *Procedimento semplificato: ricerca dei nitrati*



# Analisi degli Anioni

## *Procedimento semplificato: ricerca di alogenuri*

- Si acidifica con  $\text{HNO}_3$  concentrato 1 ml della soluzione anionica e si porta all'ebollizione per qualche minuto.
- Si aggiungono 0,5 ml di una soluzione di  $\text{AgNO}_3$ ; se presenti, precipitano gli alogenuri come sali di argento:  $\text{AgCl}$  (bianco),  $\text{AgBr}$  (giallo pallido),  $\text{AgI}$  (giallo).
- Si centrifuga la sospensione e si scarta il liquido sovrastante; si tratta il precipitato con 3-4 ml di una soluzione di  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  e si scalda a bagnomaria bollente per 3-5 minuti.



# Analisi degli Anioni

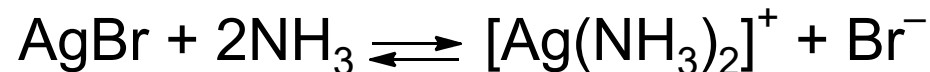
## *Procedimento semplificato: ricerca di alogenuri*

- Dopo raffreddamento, si centrifuga e si conserva il precipitato, contenente bromuri e ioduri.
- Dopo averlo separato, si acidifica il liquido sovrastante contenente i cloruri con  $\text{HNO}_3$  concentrato: in presenza di cloruri, si ottiene un precipitato bianco di  $\text{AgCl}$ .
- Si lava il precipitato contenente bromuri e ioduri con una soluzione di  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , si tratta con 2 ml di  $\text{NH}_4\text{OH}$  6N, e si lascia bollire a bagnomaria per 2 minuti.

# Analisi degli Anioni

## *Procedimento semplificato: ricerca di alogenuri*

- Dopo raffreddamento, si centrifuga la sospensione e si conserva l'eventuale residuo, contenente gli ioduri.
- Il liquido sovrastante contiene i bromuri, passati in soluzione grazie alla formazione del complesso diamminoargento(I):



- Si acidifica il liquido con  $\text{HNO}_3$  concentrato: in presenza di bromuri, si ottiene un precipitato giallo pallido di AgBr.

# Analisi degli Anioni

## *Procedimento semplificato: ricerca di alogenuri*

- Si trasferisce il precipitato contenente gli ioduri in un tubicino da saggio, si aggiunge 1 goccia di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato e si scalda al calor rosso: ha luogo la formazione di vapori violetti di iodio molecolare.

# Analisi degli Anioni

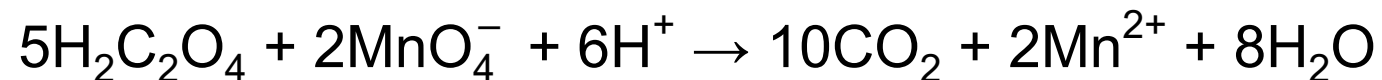
## *Procedimento semplificato: ricerca di ossalati*

- Si acidifica con  $\text{CH}_3\text{COOH}$  1 ml della soluzione anionica e si aggiunge 1 ml di una soluzione di  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .
- In presenza di ossalati si ottiene un precipitato bianco di  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ .
- Si centrifuga e si scarta il liquido; si tratta il precipitato con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , si scalda la soluzione e si aggiunge lentamente una soluzione di  $\text{KMnO}_4$ .

# Analisi degli Anioni

## *Procedimento semplificato: ricerca di ossalati*

- In presenza di ossalati il permanganato viene ridotto a  $\text{Mn}^{2+}$  e di conseguenza la colorazione violetta da esso impartita inizialmente alla soluzione scompare:



- L'anidride carbonica che si sviluppa dalla reazione può essere messa in evidenza mediante gorgogliamento in acqua di barite.



Dott. Giuseppe La Regina, Corso di Analisi Chimico Farmaceutica e Tossicologica I (M-Z)