

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 2013/2014*

Dott. Giuseppe La Regina



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

*“Tu, disperato pilota, frangi ora fra gli scogli la mia
barca già stanca e squassata per tante tempeste!
A te accanto, mio amore! Oh schietto farmacista!
Efficace è la tua droga. Con questo bacio io muoio.”
W. Shakespeare. Giulietta e Romeo, Atto 5, Scena 3.*

Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico

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

Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico

- Inoltre, l'alcalinità moderata dell'ambiente, dovuta all'effetto ione a comune di NH_4Cl su 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 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 H_2S nel II secondo gruppo analitico.

Analisi Sistemática dei Cationi

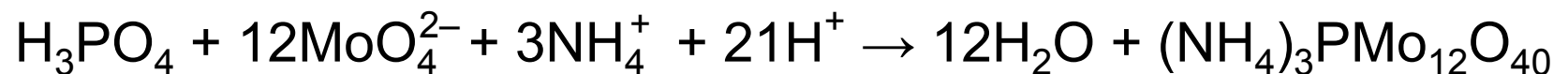
Terzo gruppo analitico: eliminazione ioni fosfato

- 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 HNO₃ concentrato, 1 goccia di soluzione di NH₄NO₃ e 1-2 ml di molibdato ammonico e si scalda a bagnomaria bollente.
- In presenza di ioni fosfato si forma lentamente un precipitato cristallino di fosfomolibdato ammonico di colore giallo:



Analisi Sistemática dei Cationi

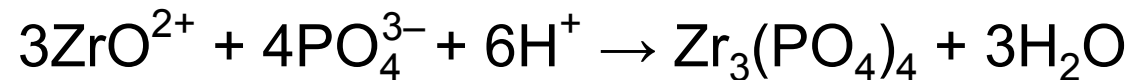
Terzo gruppo analitico: eliminazione ioni fosfato

- Si deve, tuttavia, fare attenzione a non confondere questo precipitato con un precipitato bianco o giallo pallido di anidride molibdica, MoO_3 , che può formarsi dal molibdato ammonico per lungo riscaldamento.
- Se i fosfati sono presenti si procede alla loro eliminazione portando la soluzione in esame a $\text{pH} = 2$ mediante aggiunta di NH_3 diluita e quindi aggiungendo 2-3 gocce di soluzione di 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 NH_4Cl 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 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 NH_4Cl , in porzioni di 3-5 ml, cui sia stata aggiunta 1 goccia di NH_3 concentrata e quindi disciolto a caldo con poche gocce di 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 H_2O_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

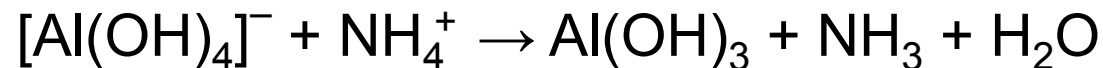


- La soluzione limpida così ottenuta viene divisa in 2 porzioni, nelle quali si ricerca l'alluminio con i seguenti saggi:
 1. idrolisi dello ione tetraidrossoalluminato;
 2. saggio con alizarina S.

Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico: ricerca dell'alluminio

- 1. *Idrolisi dello ione tetraidrossoalluminato.* Ad una porzione della soluzione alcalina si addiziona NH_4Cl 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

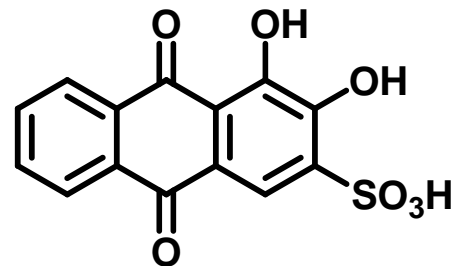
Terzo gruppo analitico: ricerca dell'alluminio

- Si aggiunge goccia a goccia CH_3COOH 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).

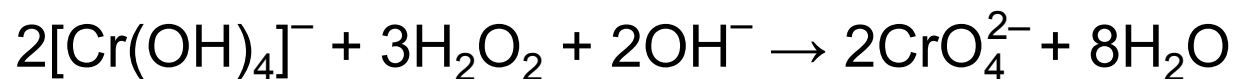
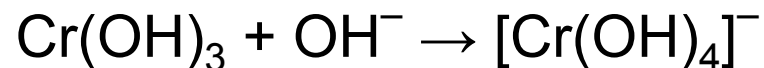


Alizarina S

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 H₂O₂ 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 H_2O_2 e 1 ml di etere dietilico; successivamente si acidifica, goccia a goccia e agitando ad ogni aggiunta, con H_2SO_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, CrO_5 , solubile in etere dietilico con formazione di un complesso molecolare, $[\text{CrO}_5(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)]$.

Analisi Sistemática dei Cationi

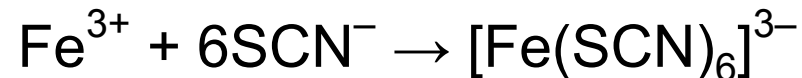
Terzo gruppo analitico: ricerca del ferro

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

Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico: ricerca del ferro

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



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

Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico: ricerca del ferro

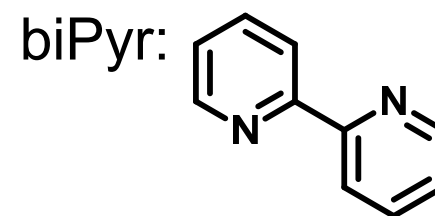
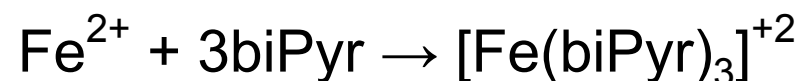
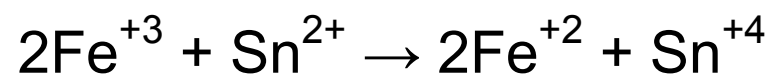
- 2. *Saggio con esacianatoferrato(II) potassico.* Su di una striscia di carta da filtro si deposita 1 goccia della soluzione cloridrica in esame ed 1 goccia di soluzione di esacianoferrato(II) potassico.
- In presenza di ioni Fe^{3+} si forma immediatamente una macchia blu scura del sale complesso $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 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 SnCl_2 al fine di ridurre il ferro a 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

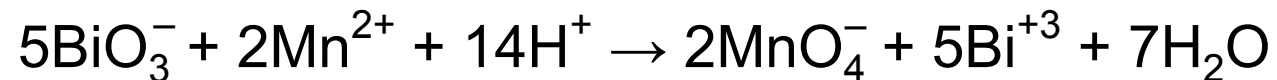
Terzo gruppo analitico: ricerca del manganese

- 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 NaBiO_3 e 4-5 gocce di 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 (pH \approx 9): nichel, cobalto, zinco e manganese.
- Come agente precipitante si usa H_2S , 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 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 NH_4Cl 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

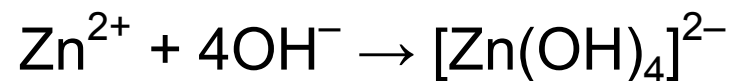
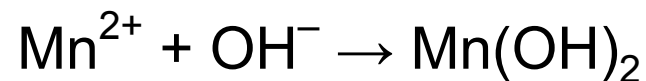
Quarto gruppo analitico: separazione manganese e zinco

- 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 H₂S formatosi durante la dissoluzione dei solfuri di manganese e zinco.

Analisi Sistemática dei Cationi

Quarto gruppo analitico: separazione manganese e zinco

- L'eliminazione di H_2S è necessaria per evitare che lo zinco precipiti come solfuro all'aggiunta di NaOH 2N.
- Si alcalinizza quindi a freddo la soluzione con 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

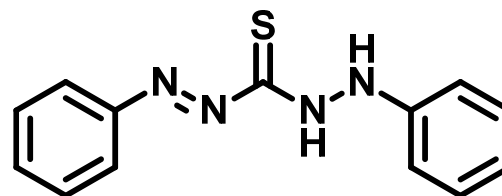
Quarto gruppo analitico: ricerca dello zinco

- 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 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 NH_4Cl , 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 HNO_3 si associa quella complessante degli ioni 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

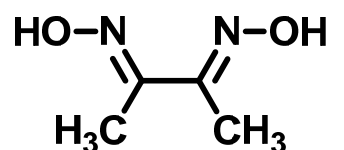
Quarto gruppo analitico: dissoluzione solfuri di Ni e Co

- Dopo digestione a bagnomaria, il precipitato viene separato per centrifugazione, lavato con una soluzione di NH_4Cl e disciolto con 1-2 ml di 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 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

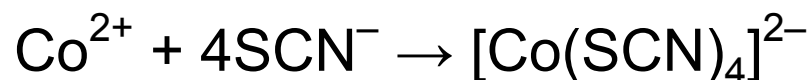
Quarto gruppo analitico: ricerca del nichel

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

Analisi Sistemática dei Cationi

Quarto gruppo analitico: ricerca del cobalto

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



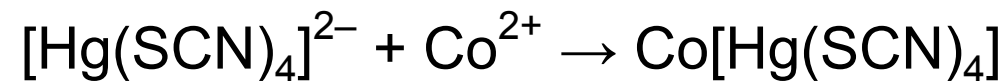
Analisi Sistemática dei Cationi

Quarto gruppo analitico: ricerca del cobalto

- Aggiungendo etere dietilico ed agitando con energia la colorazione passa nello strato etero.
- 2. *Saggio con tetratiocianatomercurato ammonico.* 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 $(NH_4)_2[Hg(SCN)_2]$.
- In presenza di cobalto il precipitato di tetratiocianatomercurato di zinco che si forma (bianco) apparirà colorato in azzurro, a causa della precipitazione di tetratiocianatomercurato di cobalto:

Analisi Sistemática dei Cationi

Quarto gruppo analitico: ricerca del cobalto



- Se non vengono aggiunti preventivamente ioni 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 NH_4Cl 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 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 NH_3 .
- La concentrazione degli ioni 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 HCl 2N, scaldando dolcemente per favorire la dissoluzione del residuo.

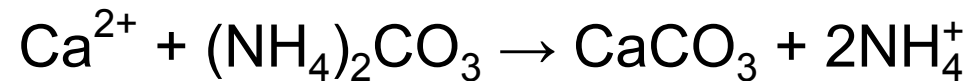
Analisi Sistemática dei Cationi

Quinto gruppo analitico: precipitazione dei carbonati

- Alla soluzione cloridrica così ottenuta si aggiunge goccia a goccia ammoniacca 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 CaCO_3 , eventualmente contaminato da tracce di SrCO_3 (bianco) e BaCO_3 (bianco).

Analisi Sistemática dei Cationi

Quinto gruppo analitico: precipitazione dei carbonati

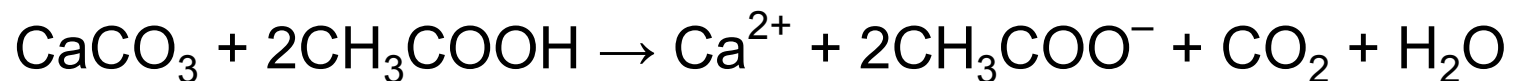


- Dopo centrifugazione e verifica della completezza della precipitazione sulla soluzione (su cui si cercheranno i cationi del VI gruppo), il precipitato viene lavato con una soluzione di NH_4Cl cui stata aggiunta 1 goccia di NH_3 concentrata.
- Preventivamente, il precipitato dei carbonati può essere 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 CH₃COOH 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 Ca^{2+} che resta in soluzione è, tuttavia, sufficiente a consentirne l'identificazione.

Analisi Sistemática dei Cationi

Quinto gruppo analitico: ricerca del calcio

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

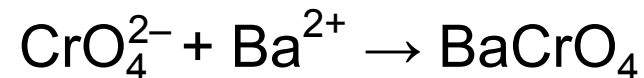


- Dopo raffreddamento, si centrifuga la sospensione ottenuta, si scarta la soluzione e si conferma la presenza del calcio mediante saggio alla fiamma sul precipitato.

Analisi Sistemática dei Cationi

Quinto gruppo analitico: ricerca stronzio e bario

- A 10 gocce di una porzione della soluzione acetica poste in una provetta da centrifuga si aggiungono altrettante gocce di reattivo di Caron ((NH₄)₂Cr₂O₇ e NH₃ concentrata in CH₃COOH).
- In presenza di bario, si ha la formazione di un precipitato giallo di BaCrO₄:

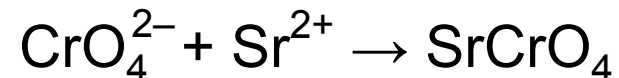


- Si centrifuga la sospensione ottenuta, si separa la soluzione e si conferma la presenza del bario mediante saggio alla fiamma sul precipitato.

Analisi Sistemática dei Cationi

Quinto gruppo analitico: ricerca stronzio e bario

- Si aggiunge alla soluzione NH_4OH 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 SrCrO_4 :



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

Analisi Sistemática dei Cationi

Sesto gruppo analitico

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

Analisi Sistemática dei Cationi

Sesto gruppo analitico: ricerca del magnesio

- Il magnesio viene ricercato con i seguenti saggi:
 1. saggio con fosfato bisodico;
 2. saggio con chinalizarina.
- *1. Saggio con fosfato bisodico.* Una porzione della soluzione in esame viene addizionata di 2-3 gocce di NH₃ concentrata e di 0,5 ml di una soluzione di Na₂HPO₄.
- In presenza di magnesio si forma lentamente un precipitato bianco di fosfato ammonico-magnesiaco:



Analisi Sistemática dei Cationi

Sesto gruppo analitico: ricerca del magnesio

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

Analisi Sistemática dei Cationi

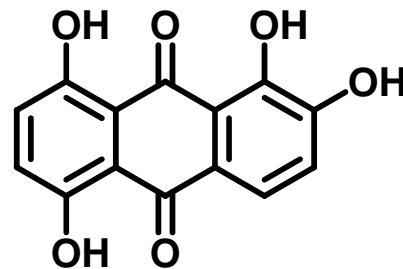
Sesto gruppo analitico: ricerca del magnesio

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

Analisi Sistemática dei Cationi

Sesto gruppo analitico: ricerca del magnesio

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



Chinalizarina

Analisi Sistemática dei Cationi

Sesto gruppo analitico: ricerca litio, sodio e potassio

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