

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 2019/2020*

Prof. 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.*

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

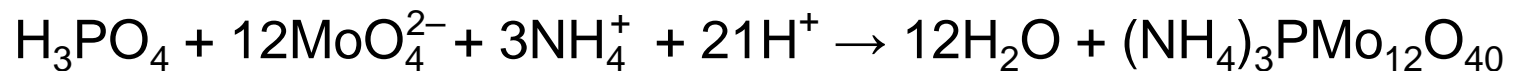
Terzo gruppo analitico: eliminazione ioni fosfato

- 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 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

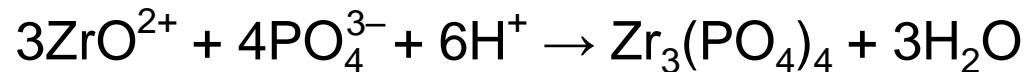
Terzo gruppo analitico: eliminazione ioni fosfato

- Si deve, tuttavia, fare attenzione a non confondere questo precipitato con un precipitato bianco o giallo pallido di anidride molibdica, 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 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 ammoniaca 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.

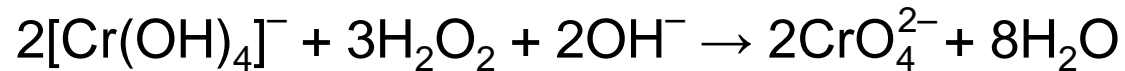
Analisi Sistemática dei Cationi

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

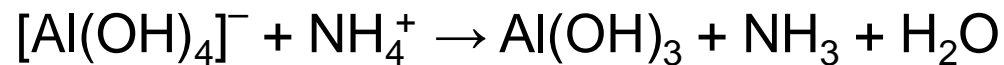


- La soluzione limpida così ottenuta viene divisa in 2 porzioni, nelle quali si ricerca l'alluminio con i seguenti saggi:
 1. idrolisi dello ione tetraidrossoalluminato;
 2. saggio con alizarina S.

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

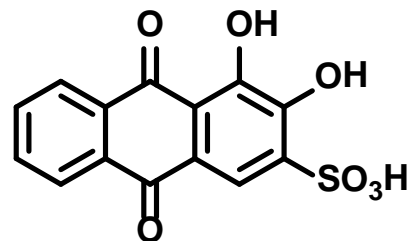
Terzo gruppo analitico: ricerca dell'alluminio

- 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 eterea.

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

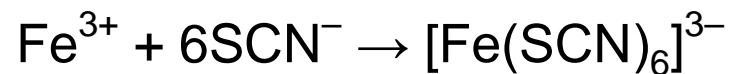
Terzo gruppo analitico: ricerca del ferro

- 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 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 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

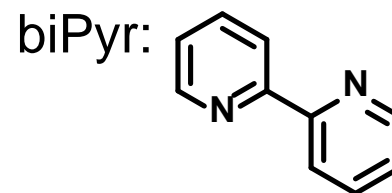
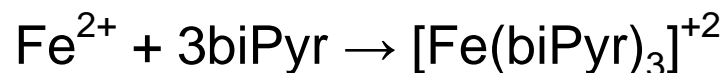
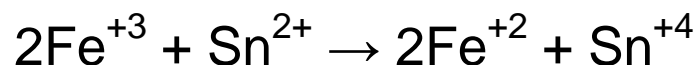
- 2. Saggio con potassio esacianatoferrato(II). Su di una striscia di carta da filtro si deposita 1 goccia della soluzione cloridrica in esame ed 1 goccia di soluzione di potassio esacianatoferrato(II).
- In presenza di ioni Fe^{3+} si forma immediatamente una macchia blu scura del sale complesso $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,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

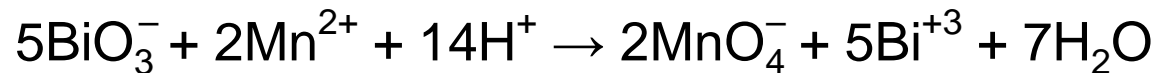
Terzo gruppo analitico: ricerca del manganese

- 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

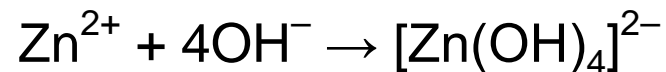
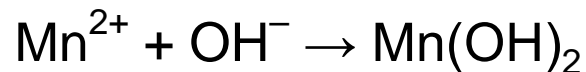
Quarto gruppo analitico: separazione manganese e zinco

- 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 H_2S 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

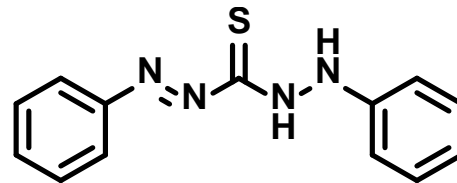
Quarto gruppo analitico: ricerca dello zinco

- 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

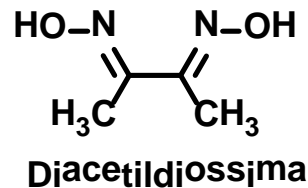
Quarto gruppo analitico: dissoluzione solfuri di Ni e Co

- 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).



Analisi Sistemática dei Cationi

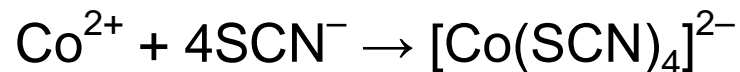
Quarto gruppo analitico: ricerca del nichel

- 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 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:



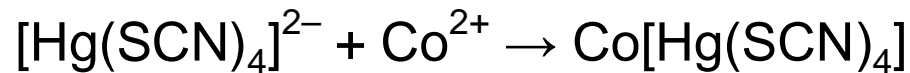
Analisi Sistemática dei Cationi

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 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 ($\text{pH} = 9$), 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.

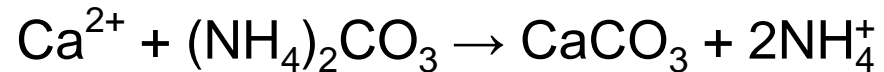
Analisi Sistemática dei Cationi

Quinto gruppo analitico: precipitazione dei carbonati

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

Analisi Sistemática dei Cationi

Quinto gruppo analitico: precipitazione dei carbonati

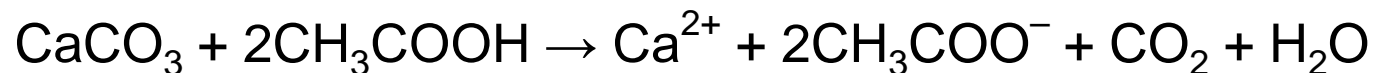


- Dopo centrifugazione e verifica della completezza della precipitazione sulla soluzione (su cui si cercheranno i cationi del VI gruppo), il precipitato viene lavato con una soluzione di NH_4Cl cui stata aggiunta 1 goccia di NH_3 concentrata.
- Preventivamente, il precipitato dei carbonati può essere 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:

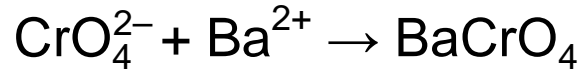


- Dopo raffreddamento, si centrifuga la sospensione ottenuta, si scarta la soluzione e si conferma la presenza del calcio mediante saggio alla fiamma sul precipitato.

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:

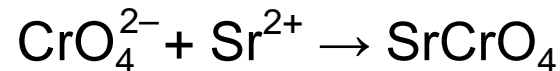


- Si centrifuga la sospensione ottenuta, si separa la soluzione e si conferma la presenza del bario mediante saggio alla fiamma sul precipitato.

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 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 NH_3 concentrata e di 0,5 ml di una soluzione di Na_2HPO_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

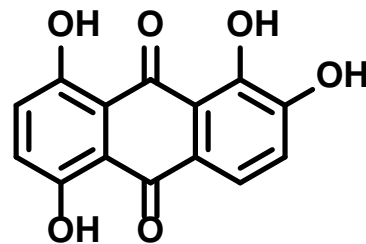
Sesto gruppo analitico: ricerca del magnesio

- 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 scaldà 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	SO_3^{2-} , AsO_3^{3-} (AsO_4^{3-}), PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
Secondo	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0,5M	CrO_4^{2-} , SO_4^{2-}
Terzo	AgNO_3 0,5M	SCN^- , Cl^- , Br^- , 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 Na_2CO_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.

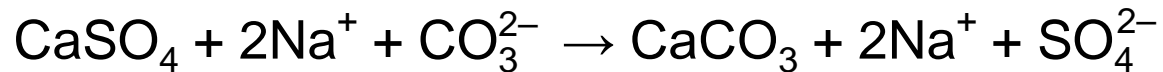
Analisi Sistemática degli Anioni

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 Na_2CO_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 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 HNO_3 4N, si aggiungono 6-8 gocce di 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 Ag_2S , molto poco solubile, mentre gli anioni passeranno in soluzione.
- Si centrifuga, si scarta il precipitato e nella soluzione sovrastante, dopo ebollizione prolungata per eliminare H_2S , 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

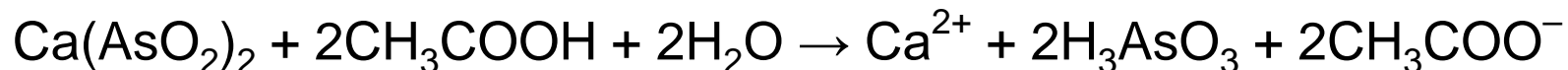
Primo gruppo analitico: precipitazione dei sali di calcio

- 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 CH₃COOH 2N, agitando con una bacchetta di vetro.
- Ha luogo un abbondante sviluppo di CO₂, per effetto della dissoluzione di CaCO₃; passano altresì in soluzione gli ioni solfito, arsenito, arseniato e fosfato:



Analisi Sistemática degli Anioni

Primo gruppo analitico: separazione degli ossalati



- Resta, invece, indisciolto CaC_2O_4 , eventualmente, e un po' di CaSO_4 .
- Dopo alcuni minuti si centrifuga e si separa la soluzione dal residuo.
- Si controlla se quest'ultimo è effettivamente insolubile in CH_3COOH 2N: se lo sviluppo di 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.

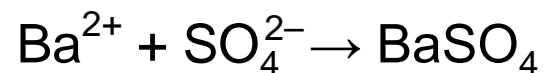
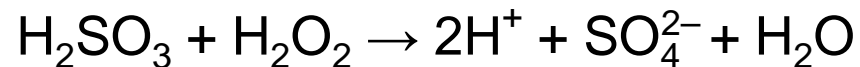
Analisi Sistemática degli Anioni

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 BaCl₂.
- Se si forma un precipitato lo si allontana per centrifugazione, dopodiché si aggiunge un'altra goccia di soluzione BaCl₂ al fine di accertarsi che la precipitazione sia stata completa.
- Al liquido limpido si aggiungono 2-3 gocce di soluzione di H₂O₂; in presenza di ione solfito ha luogo immediatamente la formazione di un precipitato bianco di solfato di bario:

Analisi Sistemática degli Anioni

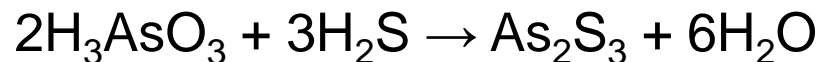
Primo gruppo analitico: ricerca di solfiti



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 As_2S_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 As_2S_3 , la lieve opalescenza giallina che può svilupparsi per ossidazione all'aria di H_2S 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 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 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.

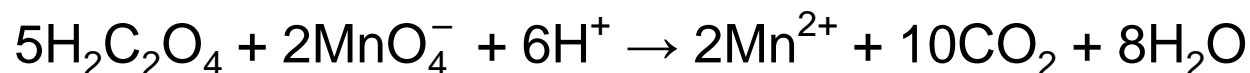
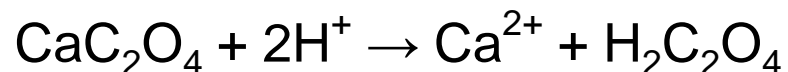
Analisi Sistemática degli Anioni

Primo gruppo analitico: ricerca di ossalati

- Il residuo proveniente dal trattamento con CH_3COOH 2N viene lavato una sola volta con altro CH_3COOH 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 H_2SO_4 2N, tenendo a bagnomaria per 1-2 minuti.
- Alla soluzione calda si aggiungono 3 gocce di soluzione di 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 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.
- 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

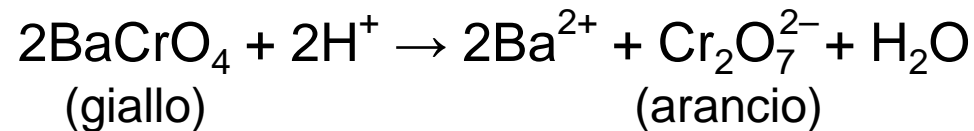
Secondo gruppo analitico: precipitazione dei sali di Ba

- 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_2O_2 .
- 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 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 Cr_2O_3 nel residuo insolubile oppure di 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 HNO_3 , quali tiocianato, cloruro, bromuro e ioduro.
- Come reattivo precipitante si usa una soluzione di 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 HNO_3 1N e quindi addizionata di 3-5 gocce di una soluzione di 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

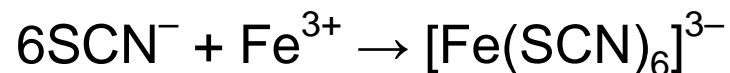
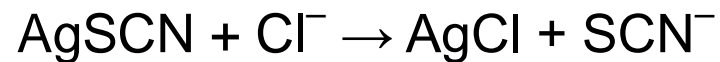
Terzo gruppo analitico: precipitazione dei sali di Ag

- Il precipitato viene lavato dapprima con 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 FeCl₃.
- Se è presente lo ione tiocianato si sviluppa una colorazione rosso sangue, dovuta alla formazione dello ione complesso esatiocianatoferrato(III).



Analisi Sistemática degli Anioni

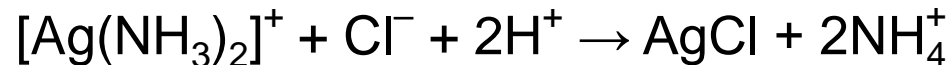
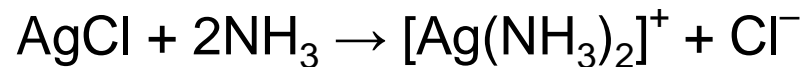
Terzo gruppo analitico: ricerca di cloruri

- Una porzione del precipitato dei sali di argento viene trattata con 1-2 ml di soluzione ammoniacale di 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 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

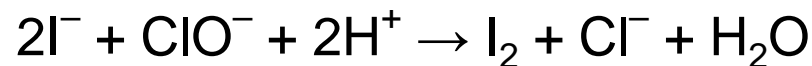
Terzo gruppo analitico: ricerca di bromuri e ioduri

- Ad una porzione del precipitato dei sali di argento oppure al residuo proveniente dal saggio precedente si aggiungono 2 ml di CH₃COOH 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 CCl₄.

Analisi Sistemática degli Anioni

Terzo gruppo analitico: ricerca di bromuri e ioduri

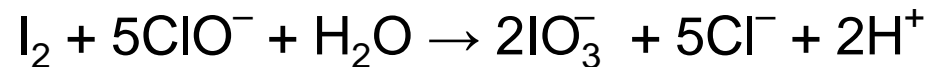
- Si comincia quindi ad aggiungere a piccole porzioni una soluzione di ipoclorito di sodio, agitando energicamente subito dopo ogni aggiunta.
- Se nella soluzione in esame sono presenti ioni ioduro ha luogo la loro ossidazione a iodo elementare, solubile in CCl_4 con colorazione violetta:



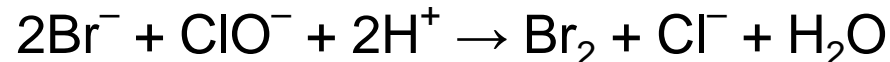
Analisi Sistemática degli Anioni

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 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

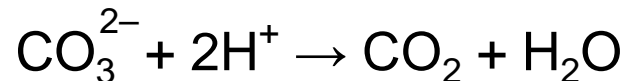
Anioni che si ricercano direttamente sul campione

- 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 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 CO₂ :



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 SO_2).
- 4. Ricerca dello ione ioduro. Lo ione ioduro può essere identificato mediante saggio al tubicino con H_2SO_4 concentrato.
- 5. Ricerca dello ione bromuro. In assenza di ioduri lo ione bromuro può essere ricercato mediante il saggio con H_2SO_4 e 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 H_2SO_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 H_2O_2 .
- In presenza di cromati si sviluppa una colorazione azzurra, intensa ma poco persistente, che agitando energicamente passa nella fase eterea.

Analisi degli Anioni

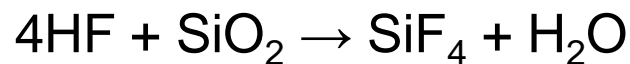
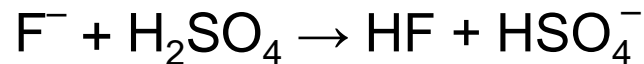
Anioni che si ricercano direttamente sul campione

- 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 H_2SO_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 corrosivo in maniera caratteristica.

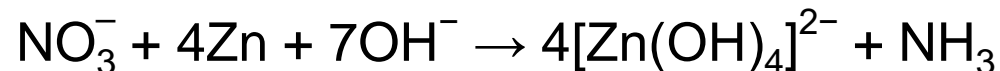
Analisi degli Anioni

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 Na_2CO_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.

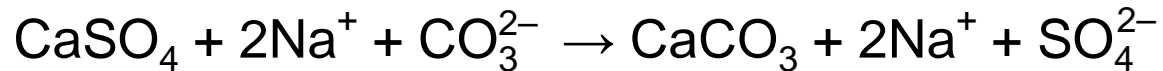
Analisi degli Anioni

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 Na_2CO_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

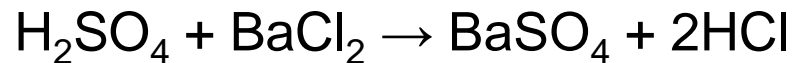


- La soluzione verrà utilizzata per l'analisi sistematica degli anioni, mentre il precipitato costituisce il residuo insolubile.
- Quest'ultimo può contenere alcuni anioni non solubilizzati dall'attacco alcalino e quindi non sempre va scartato.
- In particolare, potrà essere opportuno esaminare se nel 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 BaCl₂; 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 BaCO₃.
- 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 BaCO_3 si scioglie completamente, mettendo in evidenza la non corretta esecuzione del saggio.

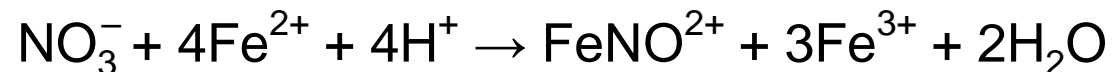
Analisi degli Anioni

Procedimento semplificato: ricerca dei nitrati

- Si acidificano 0,5 ml della soluzione anionica con H_2SO_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 H_2SO_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 H_2SO_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 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 AgNO_3 ; se presenti, precipitano gli alogenuri come sali di argento: AgCl (bianco), AgBr (giallo pallido), 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

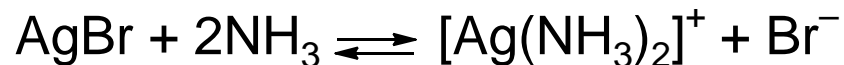
Procedimento semplificato: ricerca di alogenuri

- 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 HNO_3 concentrato: in presenza di cloruri, si ottiene un precipitato bianco di 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 NH_4OH 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 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 H_2SO_4 concentrato e si scalda al calor rosso: ha luogo la formazione di vapori violetti di iodio molecolare.

Analisi degli Anioni

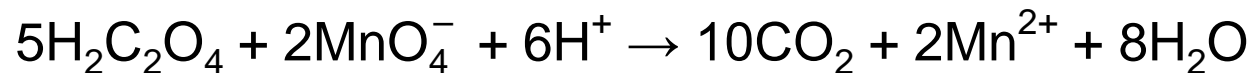
Procedimento semplificato: ricerca di ossalati

- Si acidifica con CH_3COOH 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 CaC_2O_4 .
- Si centrifuga e si scarta il liquido; si tratta il precipitato con H_2SO_4 , si scalda la soluzione e si aggiunge lentamente una soluzione di KMnO_4 .

Analisi degli Anioni

Procedimento semplificato: ricerca di ossalati

- In presenza di ossalati il permanganato viene ridotto a 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.