

## TABELLA 1 SOLUBILIZZAZIONE DELLA SOSTANZA

Trattare in capsulina una piccola porzione della miscela salina con HCl conc. (farlo scivolare lungo le pareti della capsula) ed alcune gocce di HNO<sub>3</sub> conc. <sup>(1)</sup>, portando cautamente a secchezza <sup>(2)</sup>. Riprendere con circa 1mL di HCl diluito trasferendo in provetta da centrifuga e centrifugare.

### **RESIDUO I GRUPPO (PbCl<sub>2</sub>, AgCl) + Residuo Insolubile**

Lavare con HCl diluito <sup>(3)</sup>, aggiungendo le acque di lavaggio al centrifugato. Sospendere il residuo solido in H<sub>2</sub>O e far bollire. Filtrare rapidamente all'ebollizione.

### **PRECIPITATO AgCl, Res. SOLUZIONE Pb<sup>2+</sup>**

**Insol.**  
Lavare sul filtro con H<sub>2</sub>O bollente fino a scomparsa della reazione con Pb<sup>2+</sup> <sup>(4)</sup>. Trattare con NH<sub>4</sub>OH diluito.

Tamponare con CH<sub>3</sub>COONa ed aggiungere alcune gocce di K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> <sup>(5)</sup>. Un precipitato giallo intenso, indica la presenza dello ione **Piombo**.

### **FILTRATO Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>**

Acidificare la soluzione con HNO<sub>3</sub> conc. Un precipitato bianco (AgCl) conferma la presenza di **Argento**.

### **RESIDUO Res. Insolubile**

(Vedi Schema relativo in Tabella 9)

### **CENTRIFUGATO TUTTI I SEGUENTI GRUPPI**

Raccogliere in capsulina e portare cautamente a secchezza (Errore: sorgente del riferimento non trovata). Riprendere con HCl diluito (2M), travasare in tubo da centrifuga e lavare la capsulina due volte con pochissima H<sub>2</sub>O, raccogliendo ogni volta nel tubo da centrifuga. A questo punto si proceda con la precipitazione dei cationi tramite aggiunta di TIOACETAMMIDE <sup>(6)</sup>. Aggiungere goccia a goccia alla soluzione 2-3mL (≈ stesso volume di quanto c'è in provetta) di tioac. e scaldare a bagno maria (b.m.) per almeno 10 min. <sup>(7)</sup>. Diluire con poco H<sub>2</sub>O <sup>(8)</sup>, CONTROLLARE L'ACIDITA' della soluzione ottenuta, eventualmente correggerla e scaldare ancora. Trasferire la soluzione in tubi da centrifuga e centrifugare. Al centrifugato aggiungere ancora qualche goccia di tioacetammide e riscaldare. Se si forma ancora precipitato centrifugare. Anche per questa seconda precipitazione va controllata l'acidità.

### **PRECIPITATO: II GRUPPO**

Lavare il precipitato con H<sub>2</sub>O epatica <sup>(9)</sup>, unendo le acque di lavaggio al centrifugato. [Sospendere il residuo in H<sub>2</sub>O fredda ed aggiungere (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S. Scaldare a b.m. per circa 10min.; reffreddare, centrifugare]. Ripetere [...] tre volte.

### **CENTRIFUGATO: III GRUPPO e seguenti**

Si prosegue con Tabella 4

**RESIDUO:**  
**II GRUPPO**  
**I**  
**Sottogruppo**

**SOLUZIONE:**  
**II GRUPPO**  
**II**  
**Sottogruppo**

## **NOTE ALLA TABELLA 1**

## TABELLA 2

### SCHEMA DI ANALISI DEL II GRUPPO - I SOTTOGRUPPO

**RESIDUO:** HgS, PbS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CuS, CdS

Sospendere il residuo in HNO<sub>3</sub> concentrato diluito con H<sub>2</sub>O in rapporto volumetrico 1:1 <sup>(10)</sup>; scaldare, evitando l'ebollizione <sup>(11)</sup>, per circa 10min. Raffreddare e centrifugare. Lavare il residuo con H<sub>2</sub>O ed aggiungere l'acqua di lavaggio alla soluzione seguente.

**RESIDUO:** HgS, S°

Aggiungere acqua regia (HCl:HNO<sub>3</sub> = 3:1 ovvero un po' di HCl conc. e poche gocce HNO<sub>3</sub> conc.). Saporare la soluzione a piccolo volume in capsulina. Aggiungere goccia a goccia

SnCl<sub>2</sub> 0.1M.

Un precipitato BIANCO (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) che vira lentamente al **NERO (Hg)** conferma la presenza dello ione **Mercurio** <sup>(12)</sup>.

**SOLUZIONE:** Pb<sup>2+</sup>, BiO<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>

Trasferire la soluzione in capsulina ed aggiungere 10 gocce di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluito. Far evaporare sotto cappa con precauzione fino a comparsa di fumi bianchi <sup>(13)</sup>. Raffreddare e versare con cautela il contenuto della capsulina in un tubo da centrifuga contenente 1 mL di H<sub>2</sub>O. Sciacquare con H<sub>2</sub>O la capsulina ed aggiungere la sospensione a quella già travasata. Raffreddare e centrifugare.

**PRECIPITATO:** PbSO<sub>4</sub>, (BiO)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> <sup>(14)</sup>

BIANCHI

Aggiungere al residuo 0.5 mL di H<sub>2</sub>O, alcalinizzare con NaOH 2N ed agitare vigorosamente:

- a) il solido si scioglie (assenza di BiO<sup>+</sup>): acidificare con CH<sub>3</sub>COOH e saggiare con K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 0.1M;
- b) il solido si scioglie parzialmente: centrifugare e saggiare con K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 0.1M la soluzione acidificata con CH<sub>3</sub>COOH.

Un precipitato giallo intenso, conferma la presenza dello ione **Piombo**.

**CENTRIFUGATO:** BiO<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>

Aggiungere NH<sub>4</sub>OH acquoso fino a reazione nettamente alcalina. Centrifugare.

**PRECIPITATO:**

BiOOH (intenso, bianco)

Lavare con H<sub>2</sub>O il precipitato; aggiungere al precipitato alcune gocce di stannito sodico <sup>(15)</sup>. Un

**annerimento immediato (Bi°)** <sup>(16)</sup> conferma la presenza dello ione **Bismuto**.

**CENTRIFUGATO:**

Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>, Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>

Dividere in 2 porzioni:

1) Aggiungere goccia a goccia HCl dil. fino ad acidificaz. e svaporare a piccolo volum. Saggiare con esacianoferrato(II) di potassio. Un precipitato **ROSSO** <sup>(17)</sup> **[CuK<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>]** conferma la presenza dello ione **Rame**.

2) Saggiare con tioacetammide <sup>(18)</sup>.

Un precipitato  
GIALLO (CdS)  
conferma la  
presenza dello ione  
**Cadmio**.

## NOTE ALLA TABELLA 2

### TABELLA 3

## SCHEMA DI ANALISI DEL II GRUPPO - II SOTTOGRUPPO

#### **SOLUZIONE (vedi fine Tabella 1):** $\text{AsS}_2^-$ , $\text{AsS}_4^{3-}$ , $\text{SbS}_4^{3-}$ , $\text{SnS}_3^{2-}$

Aggiungere  $\text{CH}_3\text{COOH}$  aq., agitando la soluzione fino a reazione acida (fino a cessazione dello sviluppo di  $\text{H}_2\text{S}$  che può essere inizialmente anche molto turbolento). Aggiungere 1 mL in eccesso di acido acetico e riscaldare a b.m. per la coagulazione del precipitato <sup>(19)</sup>. Centrifugare e lavare con 1 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , trascurando sia la soluzione del centrifugato che le acque di lavaggio.

#### **PRECIPITATO:** $\text{As}_2\text{S}_3$ , $\text{As}_2\text{S}_5$ , $\text{Sb}_2\text{S}_5$ , $\text{SnS}_2$ [ $+\text{S}^\circ$ colloidale biancastro]

Trattare con  $\text{HCl}$  diluito (2N) ulteriormente diluito 1:1 con acqua <sup>(20)</sup> e scaldare a b.m. per alcuni minuti favorendo lo spappolamento del precipitato agitando con una bacchetta di vetro. Centrifugare e trattare ancora il residuo con  $\text{HCl}$  1:1 come già specificato; centrifugare ed unire i due centrifugati.

#### **RESIDUO:** $\text{As}_2\text{S}_3$ , $\text{As}_2\text{S}_5$

Lavare con piccole porzioni di  $\text{H}_2\text{O}$  finché le acque di lavaggio, saggiate con  $\text{AgNO}_3$ , non daranno più che un lieve intorbidamento dovuto a tracce di  $\text{Cl}^-$  <sup>(21)</sup>. Dividere il solido in due porzioni:

1) Sciogliere in  $\text{NaOH}$  aq., aggiungere alla soluzione un pezzetto di filo di alluminio, inserire nel tubo da saggio un tampone di bambagia e porre sull'imboccatura un pezzo di carta da filtro umettata con  $\text{AgNO}_3$  0.1M; scaldare a b.m. <sup>(22)</sup>. Un **colorazione GRIGIO-NERA ( $\text{Ag}^0$ )** sulla carta da filtro conferma la presenza di **Arsenico**.

2) Trattare a caldo con  $\text{HNO}_3$  concentrato <sup>(23)</sup> e suddividere la soluzione ottenuta in due ulteriori porzioni:

- aggiungere alcune gocce di miscela molibdica ed alcuni cristalli di molibdato di ammonio. Un precipitato GIALLO  $[(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3]$ , la cui formazione è favorita dal riscaldamento della soluzione, conferma la presenza dello ione **Arsenico**.
- evaporare a secchezza la soluzione ed aggiungere  $\text{AgNO}_3$  e  $\text{CH}_3\text{COONa}$  aq. <sup>(24)</sup>: un precipitato ROSSO MATTONE ( $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ ) conferma la presenza di **Arsenico**.

#### **CENTRIFUGATO:** $\text{SbCl}_4^-$ , $\text{SnCl}_6^{2-}$

Dividere in due porzioni:

PORZIONE 1) Evaporare a piccolo volume ed aggiungere  $\text{NH}_4\text{OH}$  aq. fino ad alcalinità. Acidificare con  $\text{CH}_3\text{COOH}$  aq. aggiungendone un lieve eccesso. Scaldare all'ebollizione ed aggiungere alla soluzione calda un po' di  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  solido. Lasciare riposare. Un precipitato ROSSO-ARANCIO ( $\text{SbOS}_2$ ) <sup>(25)</sup> conferma la presenza dello ione **Antimonio**.

PORZIONE 2) Scaldare all'ebollizione fino ad eliminazione di  $\text{H}_2\text{S}$  <sup>(26)</sup>. Aggiungere un pezzetto di filo di alluminio e scaldare fino a dissoluzione completa dell'alluminio <sup>(27)</sup>. Filtrare rapidamente <sup>(28)</sup> raccogliendo in un tubo da saggio contenente 1 mL di soluzione satura di  $\text{HgCl}_2$  <sup>(29)</sup>. Un precipitato BIANCO ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) che eventualmente **vira al NERO ( $\text{Hg}^0$ )** conferma la presenza dello ione **Stagno**.

## **NOTE ALLA TABELLA 3**

## TABELLA 4

### SCHEMA PER L'IDENTIFICAZIONE E L'ELIMINAZIONE DELLO IONE ORTOFOSFATO <sup>(30)</sup>

Portare a secchezza la soluzione derivante dalla precipitazione dei cationi del secondo gruppo e riprendere con HNO<sub>3</sub> diluito. Portare nuovamente a secco e riprendere con HNO<sub>3</sub> 1N <sup>(31)</sup>.

Prelevare un'aliquota di questa soluzione, aggiungere poche gocce di HNO<sub>3</sub> concentrato e aggiungere miscela molibdica [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> + NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>]. Scaldare a 40°C (leggermente caldo al tatto), se necessario (vedi nota 32). Un precipitato GIALLO [(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 12MoO<sub>3</sub>] conferma la presenza dello **ione ortofosfato**.<sup>(32)</sup>

SE l'esito di tale operazione è positivo, prima di procedere alla precipitazione dei cationi del III GRUPPO vanno effettuate le operazioni sottoriportate.

Sul resto della soluzione si aggiunge goccia a goccia una soluzione di nitrato di zirconile [(ZrO)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], agitando, finché la precipitazione appare completa. Scaldare all'ebollizione e centrifugare. Aggiungere una goccia di (ZrO)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> acquoso alla soluzione limpida sovrastante il precipitato per controllare che la precipitazione sia stata completa <sup>(33)</sup>. Lavare il precipitato con 2 mL di H<sub>2</sub>O calda, aggiungere le acque di lavaggio al centrifugato precedentemente ottenuto.

**PRECIPITATO:**  $(ZrO)3(PO_4)_2$  BIANCO  
Si scarta

**CENTRIFUGATO:** Cationi dei GRUPPI III, IV, V, VI  
Si prosegue come descritto in Tabella 5

### NOTE ALLA TABELLA 4

## TABELLA 5

### SCHEMA DI ANALISI DEL III GRUPPO (in ASSENZA di IONI ORTOFOSFATO)

Aggiungere 0.5 mL di HCl diluito (2M) al centrifugato proveniente dalla precipitazione dei solfuri del II GRUPPO e far bollire fino a completa eliminazione di H<sub>2</sub>S (si veda nota 26). Aggiungere 1 mL di HNO<sub>3</sub> concentrato e portare a secchezza. Riprendere il residuo con pochissima H<sub>2</sub>O, aggiungere 1 mL di HNO<sub>3</sub> concentrato e circa 0.5g di potassio clorato (KClO<sub>3</sub>) solido <sup>(34)</sup>. Far bollire con cautela e concentrare a 1 mL circa. Diluire con poca H<sub>2</sub>O e centrifugare.

**PRECIPITATO:** **MnO<sub>2</sub>** **CENTRIFUGATO:** **Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, Cationi dei GRUPPI IV, V, VI**  
<sup>(35)</sup>

Lavare con 1 mL di H<sub>2</sub>O, unendo le acque di lavaggio al centrifugato precedente. Aggiungere al residuo HNO<sub>3</sub> concentrato ed un po' di NaBiO<sub>3</sub> <sup>(36)</sup>.

Scaldare all'ebollizione: una **colorazione rosa - violetta (presenza in soluzione dello ione permanganato, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>)** conferma la presenza dello ione **Manganese**.

Aggiungere alcool etilico (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) e scaldare a b.m. <sup>(37)</sup>. Aggiungere 0.2g di nitrato di ammonio (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) e NH<sub>4</sub>OH acquoso agitando vigorosamente, fino a netta alcalinità della sospensione <sup>(38)</sup>. Centrifugare e lavare il precipitato due volte, unendo le acque di lavaggio al centrifugato.

**PRECIPITATO:** **Fe(OH)<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub>**

Disperdere il precipitato in un bicchierino contenente 2 mL H<sub>2</sub>O e aggiungere, agitando, NaOH aq. in eccesso. Aggiungere 1 mL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> <sup>(39)</sup> al 3%, scaldare cautamente fino all'ebollizione e far bollire fin quasi a secchezza <sup>(40)</sup>. Raffreddare, centrifugare e lavare il residuo con 1 mL di H<sub>2</sub>O.

**CENTRIFUG**  
 $\therefore$   
**GRUPPI IV, V, VI**  
 Vedi Tabella 6

**RESIDUO:** **Fe(OH)<sub>3</sub>**

Sciogliere in HCl dil. e suddividere in due porzioni:

- a) aggiungere esacianoferrato(II) di potassio; un **precipitato blu intenso [FeKFe(CN)<sub>6</sub>]** indica la presenza dello ione **Ferro**;
- b) aggiungere potassio tiocianato (KNCS); una **colorazione rossa [Fe(NCS)<sup>2+</sup>]** conferma la presenza dello ione **Ferro**.

**SOLUZIONE:** **AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>**

Aggiungere all'ebollizione ammonio cloruro (NH<sub>4</sub>Cl) solido finché cessa lo svolgimento di NH<sub>3</sub> <sup>(41)</sup>. Centrifugare.

**PRECIP** **CENTRIFUGATO:**  
 $\therefore$  **Al** **CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>**  
**(OH)<sub>3</sub>**  
**Bianco**

Acidificare con poche gocce di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dil. Aggiungere 1 mL di etere etilico (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O e poche gocce di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3%. Agitare bene: **se lo stato etero si colora in azzurro (CrO<sub>5</sub>)** è presente

lo ione **Cromo.**

## **NOTE ALLA TABELLA 5**

## TABELLA 6 SCHEMA DI ANALISI DEI GRUPPI IV, V, VI

Si aggiunge un lieve eccesso di tioacetammide alla soluzione ammoniacale proveniente dalla separazione dei cationi del III GRUPPO; si scalda a b.m. la soluzione per almeno 10 minuti e si centrifuga.

**PRECIPITATO:** CoS, NiS, ZnS

Lavare due volte con H<sub>2</sub>O fredda, trattare con 0.5 mL di HCl concentrato e far bollire. Se resta un residuo, aggiungere poche gocce di HNO<sub>3</sub> concentrato e far bollire cautamente fino ad ottenere una soluzione limpida <sup>(43)</sup>. Diluire e centrifugare.

**CENTRIFUGATO:** V e VI GRUPPO <sup>(42)</sup>

Acidificare con CH<sub>3</sub>COOH e svaporare a 2 mL <sup>(46)</sup>. Centrifugare e riunire ogni precipitato colorato così ottenuto al precipitato dei solfuri del IV GRUPPO. Travasare la soluzione in crogiolo, aggiungere 1 mL di HNO<sub>3</sub> concentrato e portare cautamente a secchezza. *Calcinare infine a fiamma aperta fino a scomparsa di fumi bianchi. Raffreddare e saggiare alla fiamma per l'identificazione dei cationi Calcio, Stronzio e Bario* (questa parte viene generalmente saltata, VEDI NOTA 42).

Sciogliere il residuo con HCl 1:1, aggiungere alla soluzione una o poche gocce di MAGNESON I e di NaOH 2N fino a reazione alcalina. Un **precipitato BLU brillante** indica la presenza di ione **Magnesio**.

**RESIDU** **SOLUZIONE:** Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>

**O:**

**S°**

Si trascura

T trattare con NaOH 2N fino a netta alcalinità; aggiungere qualche goccia di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3% <sup>(44)</sup>, agitare vigorosamente e scaldare facendo bollire per 1 minuto circa. Centrifugare.

**PRECIPITATO:** Co(OH)<sub>3</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub>

Lavare con H<sub>2</sub>O calda, aggiungere 0.5 mL di HCl conc. e scaldare fino a discioglimento del precipitato. Dividere la soluzione in due aliquote:  
A) tamponare con CH<sub>3</sub>COONa aq., aggiungere qualche goccia di tetratiocianomercurato di potassio [K<sub>2</sub>Hg(NCS)<sub>4</sub>] e qualche goccia di ZnCl<sub>2</sub>: un precipitato azzurro [CoHg(NCS)<sub>4</sub> + ZnHg(NCS)<sub>4</sub>] conferma la presenza dello ione **Cobalto** <sup>(45)</sup>;

B) aggiungere NH<sub>4</sub>OH con cautela e qualche goccia di DIMETILGLIOSSIMA: un precipitato ROSSO (ciliegia)

**CENTRIFUGATO:** ZnO<sub>2</sub><sup>2-</sup>

Svaporare a 2mL e dividere in due porzioni:

a) tamponare con CH<sub>3</sub>COOH ed aggiungere (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S: un precipitato BIANCO (ZnS), solubile in HCl dil. conferma la presenza dello ione **Zinco**;

b) tamponare con CH<sub>3</sub>COOH ed aggiungere qualche goccia di soluzione satura di CoHg(NCS)<sub>4</sub>.

Un precipitato azzurro [CoHg(NCS)<sub>4</sub> + ZnHg(NCS)<sub>4</sub>] conferma la presenza dello ione **Zinco**.

conferma la presenza dello ione  
**Nichel.**

## **NOTE ALLA TABELLA 6**

## TABELLA 7

### SAGGI SULLA SOSTANZA INIZIALE (V e VI GRUPPO, NH<sub>3</sub> e VARI ANIONI)

La sostanza iniziale viene trattata con i seguenti reagenti (ad eccezione dei primi tre, gli altri saggi vengono eseguiti ponendo una piccola aliquota della sostanza iniziale in una provetta ed aggiungendo il relativo reagente):

| <u>REAGENTI</u>   | <u>IDENTIFICAZIONE</u>  |   |
|---|---|---|
| Analisi alla fiamma   | <b>Na, K, Li</b><br><b>Sr, Ba</b><br><b>Cu, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b> | - <b>Ca</b> , <sup>(47)</sup>   |
| Sostanza nel mortaio pestata con solfato acido di potassio (KHSO <sub>4</sub> )                                 | <b>CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup></b>  | Si forma CH <sub>3</sub> COOH dall'odore caratteristico   |
| Sostanza iniziale (S.I.) in capsula + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc. + CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH | <b>BO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>   | Dando fuoco nel crogiolo all'alcool, la fiamma <b>si colora di verde (borato di etile)</b> <sup>(48)</sup>  |
| S.I. + NaOH   | <b>NH<sub>3</sub></b>   | La cartina indicatrice posta sulla provetta <b>si colora di blu</b>   |
| S.I. + NaOH + Lega di Devarda   | <b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>   | <sup>(49)</sup> La cartina indicatrice posta sulla provetta <b>si colora di blu</b>   |
| S.I. + HCl conc. 1:1 e Ba(OH) <sub>2</sub> nel tubo da sviluppo   | <b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>  | In ambiente acido il carbonato libera CO <sub>2</sub> , che nel tubo da sviluppo reagisce con Ba(OH) <sub>2</sub> a dare un precipitato bianco di BaCO <sub>3</sub>   |
| S.I. + HCl conc. 1:1 e KMnO <sub>4</sub> nel tubo da sviluppo   | <b>SO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>  | In ambiente acido il solfito libera SO <sub>2</sub> , che nel tubo da sviluppo reagisce con permanganato che lo ossida a SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mentre MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> passa a Mn <sup>2+</sup> : si ha decolorazione della soluzione nel tubo da sviluppo |
| S.I. + HCl conc. 1:1 e Pb(OAc) <sub>2</sub> su di una carta da filtro in cima alla provetta                     | <b>S<sup>2-</sup></b>   | In ambiente acido si libera H <sub>2</sub> S che sulla cartina reagisce con Pb <sup>2+</sup> : la carta <b>si colora di nero per PbS</b> .  |
| S.I. + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc.   | <b>F<sup>-</sup></b>  | Si sviluppa HF gassoso che reagisce col silicio del vetro (SiF <sub>4</sub> ) per cui si formano delle smerigliature nel vetro <sup>(50)</sup> .  |

## **NOTE ALLA TABELLA 7**

## TABELLA 8 SAGGI SULLA SOLUZIONE ALCALINA

**PREPARAZIONE DELLA SOLUZIONE ALCALINA:** Far bollire per circa 20 minuti la soluzione ottenuta aggiungendo acqua alla sostanza iniziale solida ed un eccesso di carbonato sodico ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) <sup>(51)</sup>. La soluzione è pronta se è trasparente, incolore o solo debolmente colorata. In caso contrario, aggiungere altro carbonato e procedere con l'ebollizione. Nota bene: fare attenzione perché l'ebollizione è tumultuosa. Raffreddare e centrifugare. Su di una aliquota della soluzione ottenuta, trasferita in una provetta, si compiono i seguenti saggi:

| <u>ACIDIFICARE LA SOLUZIONE CON</u> | <u>AGGIUNGERE (REAGENTI)</u>   | <u>IDENTIFICAZIONE</u>   |   |
|-------------------------------------|--|--|---|
| $\text{HNO}_3$ diluito              | $\text{AgNO}_3$ 0.1M   | <b><math>\text{Cl}^-</math>, <math>\text{Br}^-</math>, <math>\text{I}^-</math></b> | Precipitano gli alogenuri di argento dove $\text{AgCl}$ è bianco, $\text{AgBr}$ è avorio, $\text{AgI}$ è giallo tenue.  |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$ (dil.)      | $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{AgNO}_3$<br>0.1M                             | <b><math>\text{Cl}^-</math></b>  | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ossida velocemente ioduro e bromuro, ma molto più lentamente il cloruro. Se facciamo bollire sotto cappa per 10 minuti iodio e bromo si allontanano: aggiungiamo $\text{AgNO}_3$ e se si ha un precipitato bianco è $\text{AgCl}$ .   |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$ (dil.)      | $\text{CCl}_4$ (o $\text{CHCl}_3$ )<br>+ acqua di cloro<br>( $\text{NaClO}$ acquoso) | <b><math>\text{Br}^-</math>, <math>\text{I}^-</math></b>                           | Una <b>colorazione violacea (<math>\text{I}_2</math>)</b> assunta dal tetracloruro di carbonio conferma la presenza di <b>ioduro</b> . Una <b>colorazione arancio (<math>\text{Br}_2</math>)</b> conferma invece la presenza dell'anione <b>bromuro</b> <sup>(52)</sup> .   |
| $\text{CH}_3\text{COOH}$            | $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$<br>conc.                                     | <b><math>\text{NO}_2^-</math></b>  | L'acido concentrato, denso, si stratifica sul fondo della provetta. Il solfato di ferro si ferma sulla superficie di separazione tra i due strati; lì avviene la reazione $\text{NO}_3^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NO}$ e si forma un anello scuro.   |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$ (dil.)      | $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$<br>conc.                                     | <b><math>\text{NO}_3^-</math> (<math>\text{NO}_2^-</math>)</b>                     | Come sopra. <u>NOTA BENE:</u> se sono stati trovati i nitriti questi interagiscono e quindi vanno eliminati. L'eliminazione di $\text{NO}_2^-$ si esegue aggiungendo UREA ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ) alla soluzione alcalina prima dell'acidificazione (sviluppo di gas per la formazione di $\text{CO}_2$ ed $\text{N}_2$ ). |
| $\text{HNO}_3$ (dil.)               | $\text{BaCl}_2$ 0.1M   | <b><math>\text{SO}_4^{2-}</math></b>   | <sup>(53)</sup> Precipita il <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">solfato di bario (<math>\text{BaSO}_4</math>), bianco.</span>   |
| $\text{CH}_3\text{COOH}$            | $\text{BaCl}_2$ 0.1M   | <b><math>\text{CrO}_4^{2-}</math></b>  | Precipita il <b>cromato di bario (<math>\text{BaCrO}_4</math>), GIALLO.</b>   |

(Errore: sorgente del riferimento non trovata)

**RICERCA ARSENIATI-ARSENITI - FOSFATI SULLA SOLUZIONE ALCALINA:** Acidificare con HCl diluito ed alcalinizzare con  $\text{NH}_4\text{OH}$  aq. Centrifugare, se necessario, e trascurare il precipitato. Aggiungere alla soluzione limpida MISCELA MAGNESIACA ( $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ), poco per volta, agitando con una bacchetta di vetro. Lasciare a riposo per 10 minuti, agitando frequentemente, e centrifugare. Lavare il precipitato formatosi con  $\text{NH}_4\text{OH}$  aq.

**PRECIPITATO:**  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$  ,  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4$

Sciogliere il precipitato con HCl dil., scaldare la soluzione così ottenuta all'ebollizione e saturare con tioacetammide. Centrifugare e controllare che la precipitazione sia stata completa.

**SOLUZIONE:**  $\text{AsO}_2^-$

Acidificare con HCl diluito e saturare la soluzione con tioacetammide. Scaldare a b.m. Un **precipitato GIALLO** conferma la presenza dello ione Metarsenito.

**RESIDUO:**  $\text{As}_2\text{S}_5$  ,  $\text{As}_2\text{S}_3$

La presenza di un **residuo giallo** conferma la presenza dello ione Arseniato.

**SOLUZIONE:**  $\text{H}_3\text{PO}_4$  <sup>(54)</sup>

Evaporare a secchezza in capsulina, aggiungere 0.5 mL di  $\text{HNO}_3$  conc. e portare nuovamente a secco. Riprendere il residuo con  $\text{HNO}_3$  conc. 1:1. Rimuovere ogni residuo di zolfo con una bacchetta ed aggiungere MISCELA MOLIBDICA. Un **precipitato GIALLO** conferma la presenza dello ione Ortofosfato.

## NOTE ALLA TABELLA 8

## TABELLA 9 SAGGI SUL RESIDUO INSOLUBILE

NOTA: Una volta eseguito il primo dei saggi sotto elencati (analisi alla fiamma) suddividere il residuo in tre parti.

### REAGENTI

### IDENTIFICAZIONE

Analisi alla fiamma, previa riduzione in fiamma riducente (CO)

**BaSO<sub>4</sub>**, **SrSO<sub>4</sub>**

La fiamma riducente (chiudere il passaggio dell'aria nel bunsen) trasforma i solfati in solfuri, solubili. L'HCl conc. presente sul filo dell'analisi alla fiamma (vedi NOTA 47) li porta poi a cloruri.

Fusione (eventualmente alla soffieria) con KHSO<sub>4</sub> solido sul coccio, sciogliere in HCl, eseguire la precipitazione del III GRUPPO.

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Procedere con la conferma di alluminio come secondo relativa Tabella.

Trattamento con CaF<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. (in crogiolo di piombo + lastra verniciata)

**SiO<sub>2</sub>**

La reazione produce SiF<sub>4</sub> volatile, che a contatto con H<sub>2</sub>O forma a sua volta HF ed H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Quest'ultimo a contatto con l'acqua tende a solidificare: una goccia d'acqua posta sulla lastra appoggiata al crogiolo si scurisce e raggrinzisce.

Fusione con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + S sul coccio. Riprendere con acqua, centrifugare ed acidificare la soluzione con HCl.

**SnO<sub>2</sub>**

Si ha dapprima la trasformazione a SnS<sub>3</sub><sup>2-</sup> che, in presenza di acido cloridrico dà un precipitato GIALLO (SnS<sub>2</sub>).

<sup>1</sup> Se viene aggiunto troppo HNO<sub>3</sub> l'ambiente potrebbe rimanere troppo ossidante anche dopo aver portato a secco e, quando successivamente ha luogo il trattamento con tioacetammide si ha la reazione S<sup>2-</sup> → S<sup>0</sup> e lo zolfo appare come un solido giallo/grigiastro che complica se particolarmente consistente le successive operazioni di precipitazione. La presenza dell'acido nitrico (HNO<sub>3</sub>) provoca l'ossidazione di Sn(II), As(III), Sb(III) ed Hg<sub>2</sub>(II). Si evita così la formazione di AsCl<sub>3</sub> volatile. Stagno ed antimonio precipiteranno così al II GRUPPO come SnS<sub>2</sub> e Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub> che, a differenza di SnS e Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, sono solubili in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S ed inoltre tutto il mercurio sarà precipitato come solfuro.

<sup>2</sup> Il portare a secco è necessario per eliminare 1°) l'eccesso di HNO<sub>3</sub> che durante il successivo trattamento della soluzione con tioacetammide ossida S<sup>2-</sup> ad S<sup>0</sup>; 2°) acidi quali H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, HF, ecc. che precipitano sali dei metalli alcalino terrosi al III GRUPPO.

<sup>3</sup> E' necessario che la soluzione rimanga acida per prevenire l'idrolisi di ioni come Bi<sup>3+</sup>, Sb<sup>5+</sup> o Sn<sup>4+</sup> con formazione di sali basici (ossicloruri) insolubili. AgCl e PbCl<sub>2</sub> sono precipitati cristallini mentre gli ossicloruri sono opalescenti. Nel dubbio è possibile aggiungere nuovamente un po' di HCl 2M e scaldare: se il precipitato tende a diminuire/scompare non si trattava in realtà di cationi del I GRUPPO.

<sup>4</sup> Se rimane un po' di PbCl<sub>2</sub>, questo verrà convertito dalla soluzione ammoniacale in un sale basico finemente suddiviso. Ciò dà luogo ad una soluzione torbida che rende molto difficoltoso il successivo saggio dell'argento.

<sup>5</sup> E' necessario tamponare la soluzione per permettere la precipitazione di PbCrO<sub>4</sub>, che (a differenza di BaCrO<sub>4</sub>) è solubile in acidi minerali o alcali.

<sup>6</sup> La soluzione di tioacetammide in H<sub>2</sub>O si idrolizza molto lentamente. In soluzione acida o alcalina ed in H<sub>2</sub>O calda la velocità di idrolisi aumenta notevolmente. La reazione di idrolisi è più spinta in soluzione alcalina che in soluz. acida e può essere formulata come segue a seconda del mezzo:



La tioacetammide ha il vantaggio di alterare la concentrazione di ione solfuro lentamente, uniformemente ed omogeneamente in seno alla soluzione, creando le condizioni più favorevoli per la formazione di precipitati granulari più facilmente separabili dei precipitati gelatinosi che si sarebbero ottenuti se avessimo usato direttamente H<sub>2</sub>S gassoso.

<sup>7</sup> Certi solfuri, ad esempio quelli di As o di Hg precipitano meglio a caldo da soluzioni contenenti una elevata concentrazione di H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

<sup>8</sup> La diluizione è necessaria per rendere completa la precipitazione dei solfuri relativamente più solubili (quali PbS e CdS). L'acidità deve essere 0.3N: per questo è necessario diluire opportunamente la soluzione che inizialmente era 2N. Per il controllo dell'acidità: mettere 10gocce della soluzione in esame nell'apposito vassoio ed aggiungere 1-2 gocce di METILARANCIO. L'acidità giusta si ha quando il viraggio del metilarancio avviene alla 3° goccia di NaOH 2N aggiunta. Se l'acidità della soluzione non è corretta, aggiungere HCl dil. (se vira prima della 3°); NH<sub>4</sub>OH (se vira alla 4°) oppure 1-2 gocce di NaOH, qualora la soluzione risultasse particolarmente acida.

<sup>9</sup> L'acqua epatica è una soluzione 1N di NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> saturata con H<sub>2</sub>S (ovvero tioacetammide). NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ha lo scopo di evitare che i solfuri passino nel filtrato in soluzione colloidale, mentre la presenza di H<sub>2</sub>S nel liquido di lavaggio impedisce che alcuni solfuri (CuS, PbS) all'aria ed in presenza di umidità si ossidino (a CuSO<sub>4</sub> e PbSO<sub>4</sub>). Specialmente pericoloso è il rame, perché CuSO<sub>4</sub> è solubile in H<sub>2</sub>O e passa nel filtrato. SE IL PRECIPITATO DI SOLFURI NON PUO' ESSERE ANALIZZATO SUBITO CONSERVARLO SOTTO H<sub>2</sub>O CONTENENTE H<sub>2</sub>S.

<sup>10</sup> La separazione si fonda sull'insolubilità di HgS in HNO<sub>3</sub> 1:1 bollente che invece scioglie gli altri solfuri. Il solfuro di mercurio è nero, se il residuo di questa separazione appare invece chiaro è ugualmente necessario cercare il mercurio perché HgS

potrebbe essere stato convertito, in seguito al trattamento con  $\text{HNO}_3$ , in composti chiari del tipo  $\text{Hg}(\text{HNO}_3)_2 \cdot \text{HgS}$ .

<sup>11</sup> L'ebollizione può disciogliere in parte  $\text{HgS}$ .

<sup>12</sup> Lo ione  $\text{Cu}^{2+}$  eventualmente presente potrebbe essere ridotto a  $\text{CuCl}$  BIANCO, per cui occorre avere la conversione ad **Hg metallico NERO**. E' necessaria anche la presenza di un eccesso di cloruro stannoso a causa dell'ossidazione dello ione  $\text{Sn}^{2+}$  da parte di acqua regia eventualmente rimasta.

<sup>13</sup> Questi fumi, se dovuti ad  $\text{SO}_3$ , devono essere persistenti e densi. Se ciò non è potrebbe trattarsi semplicemente di vapore acqueo. Eventuali vapori di colore arancio-marrone potrebbero essere dovuti alla riduzione  $\text{S}^{2-} + \text{NO}_3^- \Rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{S}^0$ . La formazione di  $\text{SO}_3$  gassoso, derivante dalla decomposizione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , serve ad indicare la completa scomparsa di  $\text{HNO}_3$ , più volatile.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato solubilizza  $\text{PbSO}_4$  in seguito a formazione di  $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_4^{2-}$  per cui si rende necessaria la diluizione con  $\text{H}_2\text{O}$ . **ATTENZIONE:** si raccomanda di aggiungere  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato all'acqua e NON VICEVERSA.

<sup>14</sup> Grandi quantità di  $\text{BiO}^+$  possono dar luogo a precipitato BIANCO di  $(\text{BiO})_2\text{SO}_4$ . In  $\text{NaOH}$  aq. il  $\text{PbSO}_4$  si scioglie con formazione di piombito, mentre si forma  $\text{BiOOH}$  insolubile.

<sup>15</sup> Il reattivo deve essere preparato di fresco, aggiungendo  $\text{NaOH}$  acquoso ad 1 mL di soluzione di  $\text{SnCl}_2$  fino a di scioglimento del precipitato che in un primo momento si forma.

<sup>16</sup> La riduzione del Bismuto e' ISTANTANEA. Ogni annerimento che si verifichi dopo 1 o 2 minuti è dovuto alla riduzione di altri idrati o alla decomposizione del reagente stesso.

<sup>17</sup> In assenza di ione  $\text{Cu}^{2+}$ , precipita il sale di  $\text{Cd}$  giallastro. Il sale di rame è meno solubile di quello di cadmio ed il colore è sufficientemente intenso da permettere l'identificazione di piccole quantità di  $\text{Cu}^{2+}$  anche in presenza di un eccesso di cadmio.

<sup>18</sup> In teoria, prima di saggiare con tioacetammide, il rame eventualmente presente (soluzione colorata di blu) va allontanato aggiungendo goccia a goccia  $\text{KCN}$  acquoso 1N fino a decolorazione della soluzione blu/azzurra del complesso ammoniacale del rame. E' necessario accertarsi bene che la soluzione sia basica allo scopo di prevenire la formazione di  $\text{HCN}$  e di permettere l'assorbimento del cianogeno  $[(\text{CN})_2]$  che si libera nel corso della reazione. Lo ione cianuro riduce il il complesso ammoniacale di  $\text{Cu}(\text{II})$  a  $\text{Cu}(\text{I})$  ciano complesso  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \Rightarrow \text{Cu}(\text{CN})_2^-$  che è in equilibrio con una concentrazione di  $\text{Cu}(\text{I})$  acquo-ione troppo bassa perché si abbia un precipitato con  $\text{H}_2\text{S}$ . Il cadmio fornisce un ciano-complesso meno stabile di quello del  $\text{Cu}(\text{I})$ . Data la pericolosità del trattamento con cianuri in questo laboratorio non è previsto alcun trattamento con  $\text{KCN}$  e la miscela salina di partenza non conterrà mai contemporaneamente rame e cadmio.

<sup>19</sup> Se il precipitato è **giallo** o **aranciato** sono sicuramente presenti i membri di questo sottogruppo. Un precipitato BIANCO o comunque molto chiaro è dovuto a zolfo elementare.

<sup>20</sup> La separazione si basa sulla solubilità dei solfuri di antimonio e stagno in  $\text{HCl}$  1N, prolungando il trattamento e portando la soluzione all'ebollizione si possono sciogliere apprezzabili quantità anche del solfuro di arsenico.

<sup>21</sup> Bisogna eliminare il cloro ione dalla soluzione allo scopo di evitare la precipitazione di  $\text{AgCl}$  nel successivo saggio con  $\text{AgNO}_3$ .

<sup>22</sup> L'alluminio riduce l'arsenico ad  $\text{As}^{3-}$ : si libera ARSINA ( $\text{AsH}_3$ ) gassosa, che a sua volta riduce  $\text{Ag}^+$  ad  $\text{Ag}^0$ . Il saggio, se condotto in soluzione alcalina, è specifico per l' $\text{As}(\text{III})$ . In soluzione acida sia  $\text{As}(\text{V})$  che  $\text{Sb}(\text{III})$  danno un risultato simile. Evitare la vicinanza di sorgenti di  $\text{H}_2\text{S}$ .

<sup>23</sup> Il trattamento con  $\text{HNO}_3$  concentrato provoca l'ossidazione di  $\text{As}(\text{III})$  ad  $\text{As}(\text{V})$ .

<sup>24</sup> L'ortoarseniato di argento è solubile in acidi minerali ed in  $\text{NH}_3$ . Trattato con alcali si trasforma in  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Mediante aggiunta di acetato sodico si tampona l'acidità della soluzione in un intervallo di pH compreso tra 4 e 6.

<sup>25</sup> La piccola concentrazione di ione solfuro prodotta nell'idrolisi dello ione tiosolfato è sufficiente a precipitare l'ossisolfuro di antimonio. Non interferiscono As(III) e Sn(IV), in assenza di antimonio si può notare una precipitazione biancastra di zolfo.

<sup>26</sup> Una carta da filtro umettata con acetato di piombo ( $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ ) in presenza di ioni solfuro si colorerà di **marrone-nero (formazione di PbS)**. La scomparsa di vapori di  $\text{H}_2\text{S}$  coincide con la fine della comparsa di colorazioni sulla carta.

<sup>27</sup> L'alluminio riduce lo Sn(IV) ad  $\text{Sn}^0$  metallico. Quest'ultimo si scioglie poi in acido con  $\text{Sn}^{2+}$ , ma la sua dissoluzione non avviene finché tutto l'alluminio non si è sciolto. Sb(III) e As(III) sono pure ridotti ad elementi, ma tali depositi neri non si sciolgono e vengono allontanati nella successiva filtrazione.

<sup>28</sup> La filtrazione immediata evita l'ossidazione di Sn(II).

<sup>29</sup> Poiché Hg(II) è normalmente in eccesso, il prodotto è generalmente BIANCO ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ).

<sup>30</sup> L'eliminazione dell'acido ortofosforico si rende necessaria per evitare la precipitazione di fosfati degli elementi dei tre gruppi successivi.

<sup>31</sup> E' necessaria una acidità 1N perché siano ottimali le condizioni di precipitazione del fosfato di zirconile. In queste condizioni, il fosfato viene allontanato completamente senza precipitazione di sali dei metalli alcalino terrosi. Una insufficiente acidità può provocare la precipitazione di questi sali; un eccesso di acido rende incompleta la precipitazione del composto di zirconile.

<sup>32</sup> Lo ione ortoarseniato dà una reazione simile. L'interferenza da parte di questo anione è resa minima stando attenti a che la temperatura non oltrepassi  $40^\circ\text{C}$ . E' quindi preferibile fare avvenire la reazione a freddo, aspettando dieci minuti prima di decidere sull'esito della reazione.

<sup>33</sup> Un eccesso di ione zirconile rende meno sensibile la ricerca successiva del Fe(III), infatti l'idrato di zirconile precipita con gli idrati del terzo gruppo e, non essendo solubile in NaOH, rimarrà nel residuo contenente  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

<sup>34</sup> Circa 0.5g = una buona spatolata. Notare che la precipitazione del manganese è un processo delicato e talvolta la colorazione marrone del precipitato si confonde con la colorazione giallina della soluzione ( $\text{HNO}_3 + \text{KClO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2$  che colora di giallo la soluzione). Se si vedono nella capsulina striature marroncine occorre perseverare aggiungendo ulteriore potassio clorato.

<sup>35</sup> Il colore di questo precipitato di manganese è unicamente marrone. Colorazioni bianche sono dovute a precipitazione di  $\text{KClO}_3$ .

<sup>36</sup> Il forte agente ossidante è necessario a portare il manganese dalle sue forme  $\text{Mn}^{4+}$  ed  $\text{Mn}^{2+}$  allo stato di ossidazione più elevato, +7 in  $\text{MnO}_4^-$ .

<sup>37</sup> L'alcool etilico riduce lo ione bicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), precedentemente formatosi durante il trattamento della soluzione con clorato ( $\text{ClO}_3^-$ ), a  $\text{Cr}^{3+}$ .

<sup>38</sup> Precipitano gli idrati di ferro, alluminio e cromo; nichel, cobalto e zinco formano i rispettivi complessi ammoniacali, mentre la presenza di nitrato ammonico insieme all'ammoniaca non permette di raggiungere un'alcalinità tale da precipitare l'idrossido di magnesio.

<sup>39</sup> L'ossidazione tramite acqua ossigenata dello ione cromito a cromato è essenziale per impedire l'idrolisi irreversibile del cromito ad idrato di Cr(III) e prevenire quindi perdite di cromo e contaminazione del precipitato di idrossido di ferro.

<sup>40</sup> E' necessario scacciare completamente l'eccesso di  $\text{H}_2\text{O}_2$  perché, nel trattamento successivo per la ricerca del cromo, l'acqua ossigenata aggiunta deve essere controllata.

<sup>41</sup> Con questa preparazione si riduce gradualmente la basicità ( $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) fino a raggiungere valori di pH leggermente acidi (acidità dovuta all'idrolisi di  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) e permettere di nuovo la precipitazione di  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

<sup>42</sup> In realtà questo procedimento è essenziale esclusivamente per la ricerca del magnesio; gli altri cationi del V e VI GRUPPO possono essere identificati tramite analisi alla fiamma direttamente sulla sostanza iniziale.

<sup>43</sup>  $\text{ZnS}$  si scioglie facilmente in HCl ma  $\text{NiS}$  e  $\text{CoS}$  si sciolgono difficilmente o non si sciolgono affatto; è necessario quindi per la loro dissoluzione anche l'effetto ossidante di  $\text{HNO}_3$ , che ossida lo ione solfuro a zolfo elementare.

<sup>44</sup> L'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produce l'idrato di Co(III) insolubile.

<sup>45</sup> A volte l'aggiunta eccessiva di acetato di sodio provoca, al momento dell'aggiunta del tetratiocianomercurato, la formazione di un **precipitato giallo dovuto alla formazione di HgO**. E' allora necessario ridisciogliere tale precipitato in acido acetico.

<sup>46</sup> Lo ione ammonio formatosi ed il processo di evaporazione favoriscono la flocculazione di solfuri colloidali e di zolfo.

## **FINE DELL'ANALISI SISTEMATICA DEI CATIONI**

<sup>47</sup> Gli elementi alcalino-terrosi richiedono, per essere eccitati, una energia superiore a quella dei metalli alcalini. Per i primi la colorazione della fiamma non è persistente come nel caso dei metalli alcalini, ma si hanno colorazioni brevi, delle lingue di colore all'interno del cono della fiamma. Per il saggio usare un filo perfettamente pulito (nessuna colorazione alla fiamma) di Nickel-Cromo, bagnato con HCl concentrato; metterlo in contatto con la sostanza iniziale in modo che POCHI GRANELLI vi rimangano attaccati.

<sup>48</sup> Bario e rame danno risultati simili e dunque interferiscono in questo saggio.

<sup>49</sup> La lega di Devarda è una lega metallica riducente che riduce nitriti e nitrati ad NH<sub>3</sub>. Questa prova si può fare direttamente a seguito della prova precedente: una volta cessato l'eventuale sviluppo di vapori di NH<sub>3</sub> (riscaldare a b.m.) aggiungere la lega ed osservare la colorazione della cartina. Se la cartina si colora a seguito dell'aggiunta di lega di Devarda si ha la conferma della presenza di nitrati o nitriti.

<sup>50</sup> Per rendere tali smerigliature più evidenti si può utilizzare, al posto dell'acido solforico, una **miscela di acido solforico e bicromato K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (MISCELA CROMICA)**. Aggiunta la sostanza iniziale si bagnano le pareti della provetta e si osserva se la soluzione colorata scende verso il basso in modo uniforme.

<sup>51</sup> I cationi precipitano sotto forma di carbonati basici, quasi tutti fortemente insolubili.

<sup>52</sup> L'acqua di cloro è una fonte di Cl<sub>2</sub> che ossida I<sup>-</sup> ad I<sub>2</sub>, quest'ultimo si discioglie preferenzialmente nel tetracloruro di carbonio e gli conferisce la caratteristica colorazione. Aggiungendo ulteriore Cl<sub>2</sub> si formano HIO ed HIO<sub>3</sub>, incolori. Se sono presenti sia ioduro che bromuro si ha, al procedere dell'aggiunta di acqua di cloro, prima la colorazione dovuta a I<sub>2</sub>, poi una decolorazione, infine appare il colore di Br<sub>2</sub>.

<sup>53</sup> Questa prova con BaCl<sub>2</sub> è cineticamente molto lenta. Per essere sicuri sul suo esito occorre aspettare pazientemente e/o sbacchettare. L'aggiunta di acido forte porta il cromato a bicromato, evitando così che questo precipiti come cromato di bario.

<sup>54</sup> Attenzione: l'arsenico influisce in questo saggio a dare falsi positivi.