

LABORATORIO CHIMICA ANALITICA IA

Laurea Triennale in Chimica

e Laurea Triennale in Chimica dei Materiali

GENERALITÀ SUL CORSO

Requisiti di formazione richiesti

- Conoscenze di base di chimica generale e chimica inorganica
- Concetti di equilibrio chimico semplice
- Basi di calcolo stechiometrico e bilanciamento delle reazioni
- Basi pratiche e manualità a livello di laboratorio di chimica generale

Obbiettivi del corso

- Trattazione quantitativa degli equilibri chimici simultanei di interesse analitico
- Reazioni in chimica inorganica e periodicità di comportamento chimico dei principali cationi ed anioni
- Applicazione delle nozioni acquisite al riconoscimento analitico qualitativo di cationi ed anioni
- Confronto tra metodi di analisi qualitativa: periodale, frazionato, cromatografico ed applicazione pratica ad analisi incognite

LABORATORIO CHIMICA ANALITICA IA
Laurea Triennale in Chimica
e Laurea Triennale in Chimica dei Materiali

GENERALITÀ SUL CORSO

Basi teoriche da utilizzare:

- Costanti di equilibrio acido/base
- Prodotti di solubilità
- Potenziali redox e loro dipendenza dal pH

Grafici e tabelle da utilizzare

- Tavola periodica e periodicità delle proprietà
- Curve di solubilità degli idrossidi in funzione del pH
- Tabelle delle costanti dei complessi e dei prodotti di solubilità
- Diagrammi potenziale/pH

TESTO DI RIFERIMENTO:

G. CHARLOT,
Analisi Chimica Qualitativa - Equilibri in Soluzione,
Piccin Editore, Padova (1977)

Riferimenti per la parte generale:

- **Ossidanti e Riducenti (p. 6)**
- **Acidi e basi (p.22)**
- **Complessi (p. 43)**
- **Equilibri acido-base e complessazione (p. 57)**
- **Equilibri redox e complessazione (p. 69)**
- **Equilibri acido-base e redox (p. 75)**
- **Equilibri acido-base e precipitazione (p. 93)**
- **Equilibri di precipitazione e complessazione (p. 111)**
- **Equilibri di precipitazione e redox (p. 119)**
- **Cromatografia su carta (PC) (dispense)**

TESTO DI RIFERIMENTO:

G. CHARLOT,
Analisi Chimica Qualitativa - Equilibri in Soluzione,
Piccin Editore, Padova (1977)

Riferimenti per la parte inorganica-analitica:

- **Tavola periodica proprietà chimiche degli elementi**
(p. 200)
- **Metalli Alcalini** (p. 211)
- **Metalli Alcalino-Terrosi** (p. 218)
- **Gruppo dell'Ammoniaca** (Al, Fe, Cr) (p.227, p.235, p.243)
- **Gruppo dello Zinco** (Mn, Ni, Co, Zn, Cd, Cu) (p. 269)
- **Alogenuri insolubili** (Pb, Bi, Hg, Ag) (p. 297, p. 309)
- **Gruppo dell'Arsenico** (As, Sb, Sn) (p. 316)
- **Gli Alogeni** (p. 351)
- **Anioni dello Zolfo** (solfiti, solfati) (p. 390, p. 392)
- **Anioni dell'Azoto** (nitriti, nitrati) (p. 404, p. 405)
- **Anioni del Fosforo** (Fosfati) (p. 410)
- **Anioni del Carbonio** (ossalati, carbonati) (p. 415, p. 418)

PROGRAMMA LEZIONI ED ESERCITAZIONI

Lezioni (1 ora ciascuna)

<i>n°</i>	<i>Argomenti di Inorganica-Analitica</i>	<i>Argomenti di Teoria degli Equilibri</i>
1	Presentazione del corso, Gruppo Alcalini, Gruppo Alcalino-terrosi	Def. di pH, def. di acido, cost. di dissociazione acida e basica, impostazione generale del calcolo di concentrazioni in soluzione
2	Gruppo Ammoniacca: Al, Fe, Cr	pH vs. $-\log c$ per acidi e basi forti
3	Gruppo Zinco: Mn, Ni, Co	pH vs. $-\log c$ per acidi e basi deboli, grado di dissociazione
4	Gruppo Zinco: Zn, Cd, Cu	Dismutazione e riproporzionamento rame. Equilibri acido-base: idrolisi, sali di acido e base deboli
5	Gruppo Alogenuri Insolubili: Pb, Bi, Hg, Ag	Curve di titolazione acido forte-base forte
6	Gruppo Arsenico: As, Sb, Sn	Soluzioni tampone. Curve di titolazione acido debole -base forte
7	Anioni: Alogenuri, Zolfo	Curve di titolazione di precipitazione
8	Anioni: Azoto, Fosforo, Carbonio	Curve E/pH (=Pourbaix), curve di titolazione redox.
9	Cromatografia su carta Coppie interferenti	Regole di solubilità.
10	Indicazioni sulle prove incognite	Acidi poliprotici (solforico, fosforico, carbonico) e amminoacidi.
11	Discussione delle prove incognite	Esempi di equilibri simultanei

Esercitazioni (4 ore ciascuna)

<i>n°</i>	<i>argomenti</i>
1	Norme di sicurezza in laboratorio. Gruppo alcalino-terrosi, separazione.
2	Gruppo Ammoniacca: Al, Fe, Cr, separazione.
3	Gruppo Zinco: Mn, Ni, Co,
4	Gruppo Zinco: Zn, Cd, Cu, separazione
5	Gruppo Alogenuri Insolubili: Bi, Hg, Ag, Pb, separazione
6	Gruppo Arsenico: As, Sb, Sn
7	Anioni: Alogenuri, Zolfo, separazione.
8	Anioni: Azoto, Fosforo, Carbonio
9	Cromatografia su carta
10	Analisi Incognite
11	Analisi Incognite

SVOLGIMENTO DELL'ESAME

Esame

Si articolerà in tre parti:

- 1) Prove incognite in laboratorio (nell'ultima giornata di esperienze di laboratorio)
- 2) Presentazione di relazioni sulle prove incognite (almeno una settimana prima dell'esame)
- 3) Esame orale: discussione delle relazioni, dei test analitici qualitativi e dei principi teorici in essi utilizzati.

METALLI ALCALINI

Litio, Sodio, Potassio, Rubidio, Cesio (Ia, IIa) e Ammonio

- **Proprietà redox:** Unico stato di ossidazione I, cationi incolore

Potenziali normali:

$$E = E^0 + 0.06 \log [M^+]$$

Ricordiamo che per una semireazione scritta nel senso della riduzione: $Ox + n e^- \rightarrow Rid$, si ha:

$$E = E^0 + \frac{R T}{n F} \ln \frac{[Ox]}{[Rid]}$$

- La reazione è spontanea se il potenziale di ossidoriduzione è positivo
- Il potenziale normale E^0 indica se una specie si comporta preferenzialmente da ossidante o da riducente
- La concentrazione delle specie (o le attività) influenza il valore di potenziale

Peri i metalli alcalini: $E^0 = -2.7 \div -3.0$ V; sono metalli estremamente riducenti, l'acqua viene ridotta anche in ambiente



- **Idrossidi:** Sono tutti basi molto forti, molto solubili
- **Complessi:** Non esistono complessi stabili

Potassio

Riconoscimento alla fiamma: colore violetto

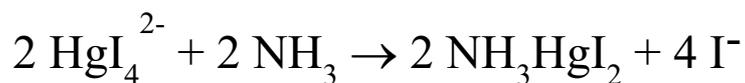
Sodio

Riconoscimento alla fiamma: giallo, troppo intenso

Ammonio

Lo ione ammonio assomiglia chimicamente al potassio per quanto riguarda la solubilità dei suoi sali. L'ammonio ha proprietà di acido debole.

Ricerca dello ione ammonio: Reattivo di Nessler: Per riscaldamento in ambiente basico si libera ammoniaca che reagisce con il reattivo di Nessler per dare un composto arancio



La reazione è specifica, 1 ppm LoD, l'aggiunta di un eccesso di NaOH provoca la precipitazione di molti idrossidi.

METALLI ALCALINO-TERROSI

Magnesio, Calcio, Stronzio, Bario (IIa)

- **Proprietà redox:** Unico stato di ossidazione II

$E^\circ = -2.7 \div -3.0$ V: sono metalli **estremamente riducenti** in grado di ridurre l'idrogeno dell'acqua

- **Idrossidi:** Sono basi forti soprattutto nella prima dissociazione e relativamente poco solubili.

- **Complessi:** Pochi i complessi stabili. Il principale complessante è il sale sodico dell'acido etilendiamminotetracetico (EDTA).

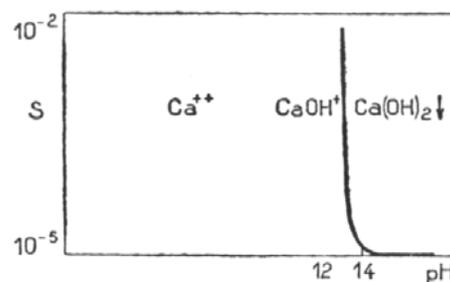


FIG. 58. – Solubilità apparente dell'idrossido di calcio in funzione del pH.

- **Composti poco solubili:** Carbonati, ossalati, cromati, solfati e fosfati.
- **Carbonati:** La velocità di precipitazione è bassa a freddo: la precipitazione dei carbonati alcalino-terrosi si compie a caldo.
- **Ossalati:** Il meno solubile è quello di calcio, si sciolgono tutti in ambiente acido (HC_2O_4^- è un acido debole).
- **Cromati:** HCrO_4^- è un acido debole e quindi i cromati sono solubili negli acidi.
- **Solfati:** CaSO_4 è il più solubile.

Calcio

Ricerca: Precipitazione con ossalato. Si precipita l'ossalato di calcio a pH circa 4.0 e si complessano gli altri elementi con EDTA, 300 ppm LoD

Stronzio

Ricerca: Precipitazione con solfato

Bario

Ricerca: Precipitazione con cromato. Il cromato di bario (giallo) si precipita in tampone acetico. Gli elementi che precipiterebbero come idrossidi si complessano con EDTA in eccesso di Mg^{2+} .

Magnesio

Il magnesio ha proprietà simili allo zinco

- **Proprietà redox:** $E^{\circ} = -2.37 \text{ V}$. Il magnesio è un **fortissimo riducente** e riduce l'acqua in ambiente acido
- **Idrossidi:** $Mg(OH)_2$ è una base piuttosto forte e precipita da pH 10.6.

NaOH e NH_3 concentrata precipitano l'idrossido. In tampone ammoniacale (pH=9.2) $Mg(OH)_2$ non precipita mentre possono precipitare altri idrossidi.

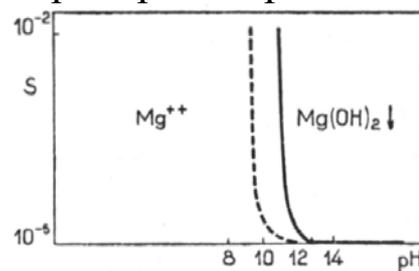


FIG. 60. — Solubilità apparente dell'idrossido di magnesio in funzione del pH.

- **Complessi:** Pochi e poco stabili. Si distingue il complesso con EDTA.

Ricerca: Giallo tiazolo. $Mg(OH)_2$ adsorbe numerosi coloranti tra cui il giallo tiazolo che passa da giallo a rosso. 20 ppm LoD.

GRUPPO DELL'AMMONIACA

Alluminio, Ferro, Cromo

Fanno parte del gruppo perché gli **idrossidi precipitano in tampone ammoniacale**.

Alluminio

- **Proprietà redox:** Stato di ossidazione III.
- E° : **-1.66V**. Metallo riducente **ma si passiva** (formazione di ossido).
- **Idrossidi e pH:** Al(III) è incolore. Al(OH)₃ è bianco, anfotero e si ridiscioglie a pH 12 (Fig. 61).
- Idrossidi anfoteri, con andamenti analoghi a Fig. 61: Al(OH)₃; Cr(OH)₃; Cr(OH)₂; Zn(OH)₂; Pb(OH)₂; Sb(OH)₃; Sn(OH)₂; Sn(OH)₄; Cu(OH)₂
- **Complessi di Al³⁺**: Numerosi (particolare quello con EDTA).
- **Ricerca:** Reazione con l'Aluminon. Il sale triammonico dell'acido aurintricarbossilico (Aluminon) in presenza di Al(III) dà un composto colloidale rosso (lacca). La reazione si fa avvenire in tampone acetico. 3 ppm LoD. Gli ioni interferenti si eliminano precipitandoli come idrossidi.

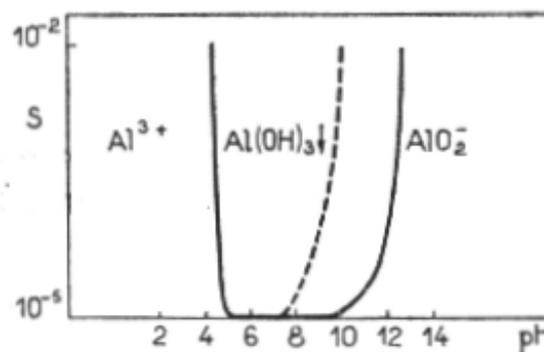


FIG. 61. — Solubilità apparente dell'idrossido di alluminio in funzione del pH.

Ferro

- Stati di ossidazione: sali ferrosi (II) e ferrici (III), ferrati (VI).

Fe(II)

- **Idrossidi e pH:** Fe^{+2} in acqua è verde pallido. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ verde chiaro precipita attorno a $\text{pH}=7.5$. Si ossida all'aria dando alla fine $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (rosso mattone).

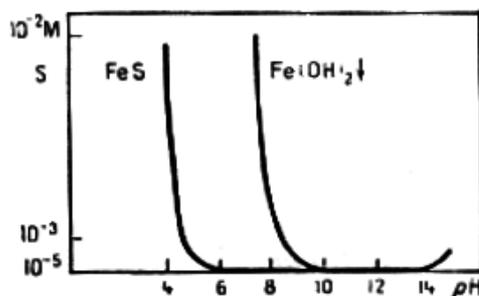


FIG. 63. – Solubilità apparente dell'idrossido e del solfuro di ferro(II) in funzione del pH.

- **Complessi:** Complessi con NH_3 (come Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} del gruppo dello zinco).
- **Composti poco solubili:** Moltissimi. Si ricordano carbonato, cianuro, ossalato, fosfato, solfuro.

Fe(III)

- **Idrossidi e pH:** $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipita già a pH pari a 2 ma resta allo stato colloidale fino ad ambiente neutro. In ambiente cloridrico si formano complessi gialli.

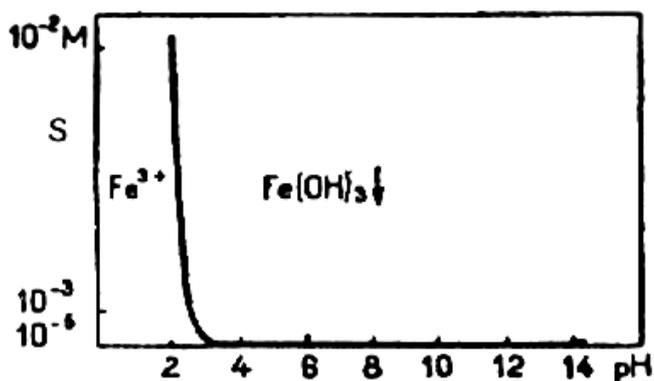


FIG. 64. – Solubilità apparente dell'idrossido di ferro(III) in funzione del pH.

- **Complessi:** Numerosi. Con cloruri (gialli), con solfato (gialli) con tiocianato (rosso sangue), con fluoruro (FeF^{2+} ; incolori).

PROPRIETÀ REDOX del ferro

1. Il ferro riduce l'acqua in ambiente acido e in ambiente basico a caldo.

Fe^{3+} è un ossidante, Fe^{2+} è un riducente.

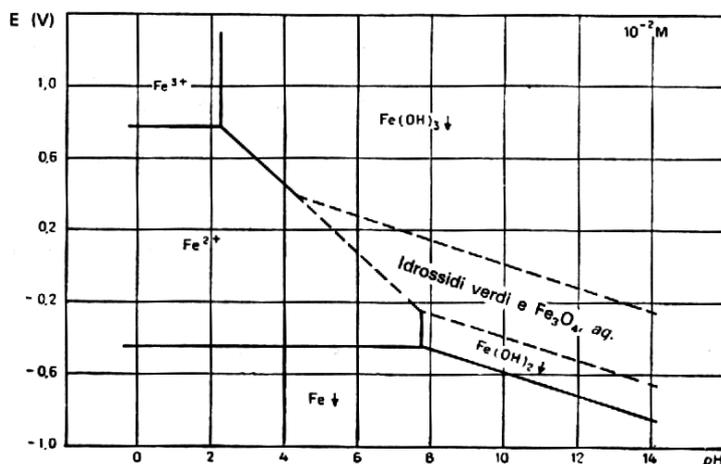
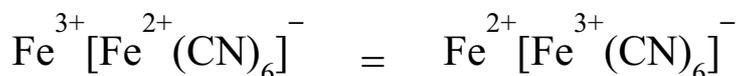
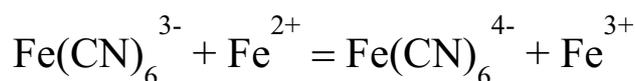


FIG. 65. – Diagramma potenziale-pH del ferro.

- **Ricerca** Fe(III) [e Co(II)]. Reazione con tiocianato. Si è visto che Fe^{3+} dà in ambiente acido con SCN^- una colorazione rossa per la formazione di complessi. Questi si estraggono in esone. I sali di Co(II) danno analogamente complessi con SCN^- di colorazione azzurra. Il ferro ed altri ioni interferenti possono essere mascherati complessando con F^- .
- **Ricerca** Reazione del Blu di Prussia: Il ferrocianuro [esacianoferrato(II)] forma con Fe(III) un complesso blu di ferrocianuro di ferro(III). Analogamente il ferricianuro [esacianoferrato(III)] forma con i sali di Fe(II) un precipitato blu di ferricianuro di ferro (II) (blu di Turnbull). I due composti sono in equilibrio redox:



Blu di Prussia

Blu di Turnbull

Cromo

- Stati di ossidazione: Sali cromosi II, sali cromici (III), cromati e bicromati (VI).

Cr(II)

- **Proprietà redox:** Cr^{2+} è talmente riducente da incontrarsi di rado in chimica analitica.
- **Idrossidi e pH:** Gli ioni Cr(II) danno soluzioni azzurre. A pH 6.5 precipitano sali basici (bianco-azzurri). L'idrossido invecchia rapidamente (nero).
- **Complessi:** Con NH_3 (azzurri) e con SCN^- (azzurri). Entrambi poco stabili.

Cr(III)

- **Idrossidi e pH:** Lo ione Cr(III) è verde (o violetto) ed è anfotero. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ è grigio, precipita a pH 5 spesso in forma colloidale e si scioglie a pH=12.5 dando il cromito (verde).

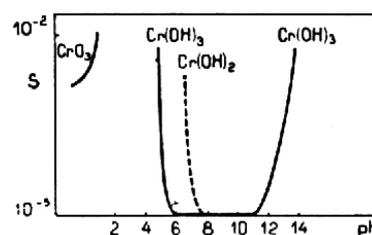


FIG. 66. – Solubilità apparenti degli idrossidi di Cr(VI), di Cr(III) e di Cr(II).

- **Composti poco solubili:** Pochi, come il fosfato.

- **Complessi:** Con il cloruro: CrCl_2^+ e CrCl^{2+} (verdi), con il solfato, acetato e con NH_3 (rosa-violetto), stabili i complessi con ossalato, cianuro, fluoruro e tiocianato.

Cr(VI)

- **Acidi e pH:** Cr(VI) non esiste come catione. L'anidride cromica CrO_3 (rosso scuro) è molto solubile in acqua e l'acido cromatico H_2CrO_4 è un acido molto forte. Lo ione cromato CrO_4^{2-} (giallo cromo) esiste in ambiente basico mentre in ambiente acido abbiamo l'anione condensato bicromato (o dicromato) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (arancione).
- **Composti poco solubili:** I cromati sono quasi tutti poco solubili. Sono solubili i cromati dei metalli alcalini, di Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} . Sono pochissimo solubili: BaCrO_4 , Hg_2CrO_4 (rosso mattone), PbCrO_4 (giallo).

PROPRIETÀ REDOX

1. Il cromo metallico **sarebbe un forte riducente ma si passiva** per formazione di ossido. È quindi attaccato in ambiente acido.

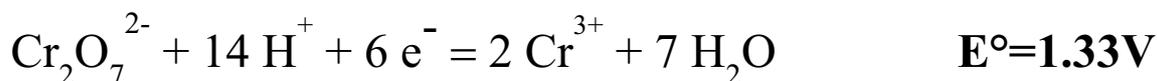
2. I sali di **Cr(II) sono dei fortissimi riducenti** in ambiente acido e si

ossidano rapidamente all'aria. A $\text{pH} > 1.3$ lo iodato è ridotto a iodio dai sali di Cr(III).



3. Il **Cr(VI) è un forte ossidante**.

Il dicromato in ambiente acido ha una azione ossidante molto rapida. A $\text{pH} < 1.3$ lo iodio viene ossidato a iodato.



I cromati in ambiente basico sono ridotti solo da riducenti molto energici.

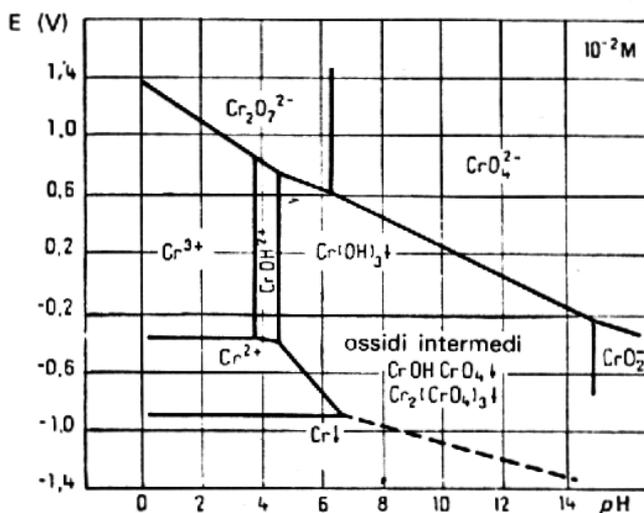


FIG. 67. – Diagramma potenziale-pH del cromo.

GRUPPO DELLO ZINCO

Manganese, Nichel, Cobalto, Zinco, Cadmio, Rame

Al contrario del gruppo dell'ammoniaca questi elementi allo stato di ossidazione (II) danno idrossidi solubili in tampone ammoniacale per formazione di complessi.

I solfuri sono insolubili in ambiente ammoniacale.

Manganese

- Stati di ossidazione: Tutti da I a VII

Mn(II)

I composti manganosi hanno proprietà simili a quelli del Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} .

- **Idrossidi e pH:** Il catione Mn^{+2} è rosa. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (bianco) precipita attorno a pH 8.5, si ridiscioglie minimamente a pH 14 e si ossida all'aria (bruno).

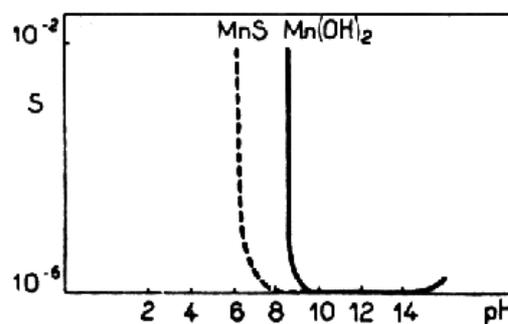


FIG. 71. – Solubilità apparente del solfuro e dell'idrossido di Mn(II) in funzione del pH.

- **Complessi:** Numerosi. Oltre a quelli con NH_3 si ricordano quelli con CN^- (verdi) e F^- .
- **Composti poco solubili:** Numerosi mediamente solubili. Il meno solubile è MnS (rosa) che si ossida all'aria a MnO_2 .

Mn(III)

Composti come Mn_2O_3 (bruno-nero) dismutano in ambiente acido a Mn^{2+} e MnO_2 .

- **Complessi:** Numerosi. Con cloruro (bruno-neri), fosfato (violetti), solfato (rosso scuri), con ossalato (rosso cupo), con fluoruro (MnF_5^{2-} rosso scuro)

Mn(IV)

È un acido molto forte e quindi il catione non esiste libero. Il composto principale è il biossido di manganese MnO_2 (nero o bruno).

- **Complessi:** Con cloruro fino a MnCl_6^{2-} (rosso scuro) e con fluoruro fino a MnF_6^{2-} (gialli).

Mn(VI)

Ha proprietà simili al cromo. Esiste solo come ione manganato MnO_4^{2-} (verde) stabile solo in ambiente molto basico. In ambiente neutro o debolmente acido dismuta a permanganato MnO_4^- e biossido MnO_2 .

Mn(VII)

L'acido permanganico HMnO_4 è un acido forte come HClO_4 . L'ossido Mn_2O_7 si ottiene in forma di vapori esplosivi per azione disidratante sull'acido permanganico. Esiste in soluzione quindi solo come ione permanganato MnO_4^- (violetto).

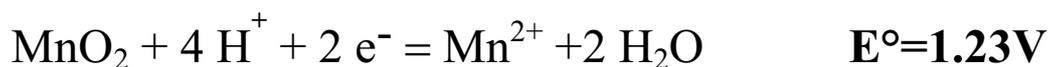
PROPRIETÀ REDOX

1. Il metallo è **molto riducente** e riduce l'acqua

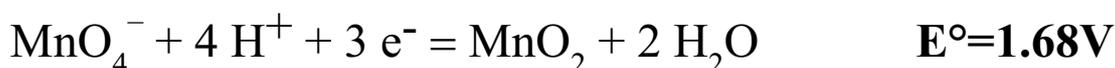


2. Mn(III) è un ossidante ma tende a dismutare.

3. In ambiente acido Mn(IV) è un buon ossidante



4. Il permanganato è un **forte ossidante**. In ambiente acido si ha:



I permanganati sono forti ossidanti anche aumentando il pH. In ambiente acido MnO_4^{-} è ridotto a Mn^{2+} . In ambiente acido ossida: Fe^{2+} , Cl^{-} (a caldo), Sn^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (a caldo), H_2O_2 , As(III). In tampone acetico ossida Br^{-} e I^{-} ma non Cl^{-} . In ambiente

neutro o basico la riduzione si arresta di solito a MnO_2 . A pH 14 la riduzione dà come intermedio il MnO_4^{2-} .

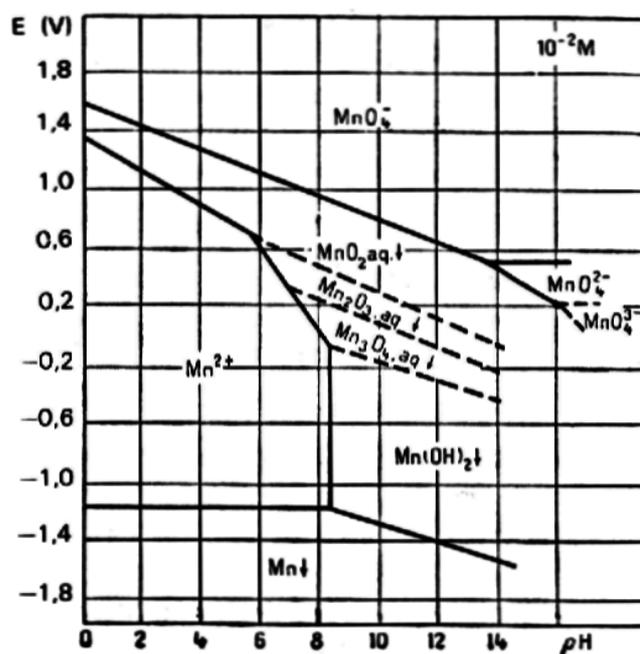
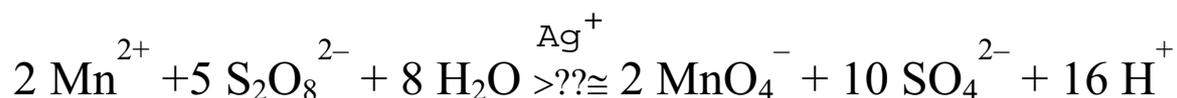


FIG. 72. — Diagramma potenziale-pH del manganese.

- **Ricerca di Mn (II):** Reazione con persolfato. In ambiente acido i sali di Mn(II) vengono ossidati a MnO_4^- dal persolfato in presenza di Ag^+ che agisce da catalizzatore. 3 ppm LoD. Ag^+ in eccesso per precipitare gli eventuali cloruri presenti.



Nichel

- **Stati di ossidazione:** In soluzione acquosa solo II.
- **Idrossidi e pH:** Il catione Ni^{2+} è verde. A pH 7 dovrebbe precipitare $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (verde chiaro) ma si formano in realtà sali basici.
- **Complessi:** poco stabili con Cl^- e NH_3 (blu), stabili con il CN^- .
- **Composti poco solubili:** Numerosi. In particolare si ricorda il solfuro (nero) e il bis(dimetilglossimato)nicel(II) (rosso).

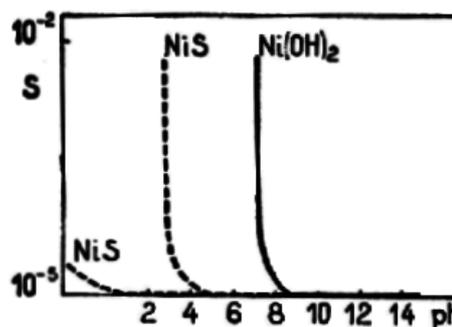


FIG. 73. – Solubilità apparente del solfuro e dell'idrossido di Ni(II) in funzione del pH.

PROPRIETÀ REDOX

1. Il nichel è un **debole riducente**: $E^\circ = -0.23V$ ed è quindi attaccabile solo da acidi ossidanti.
2. In ambiente basico (pH=14) NiO_2 ossida rapidamente l'acqua quindi non esiste in ambiente acquoso.

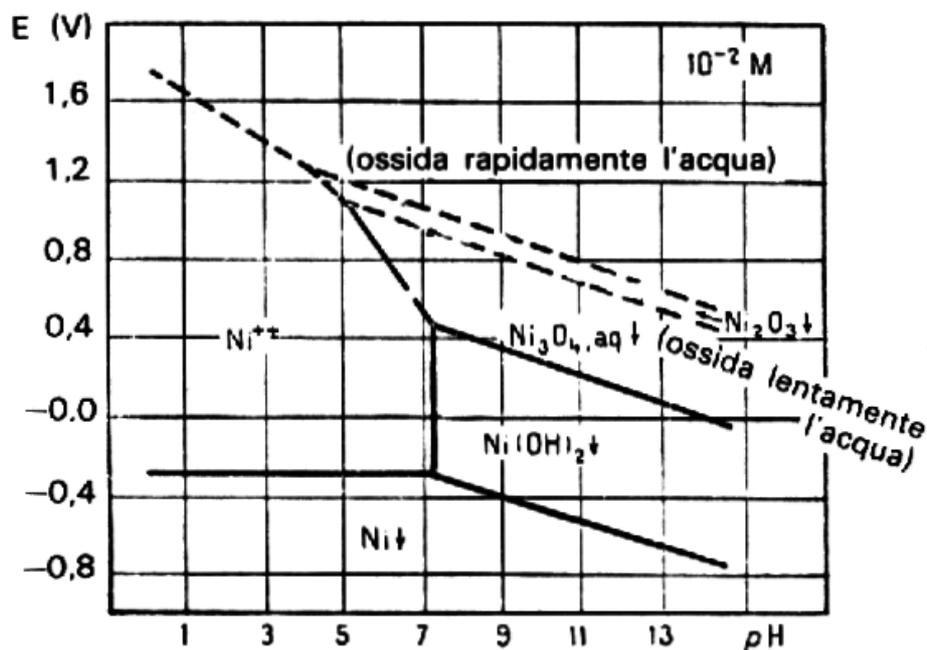


FIG. 74. – Diagramma potenziale-pH del nichel.

- **Ricerca: SPOT TEST** Reazione con DMG. In ambiente neutro, in tampone acetico o ammoniacale dà con i sali di nichel un precipitato rosso. 3 ppm LoD.

Cobalto

- **Stati di ossidazione:** Normalmente II e in forma di complessi III.
- **Idrossidi e pH:** Le soluzioni di Co^{2+} sono rosa. A pH 7.5 dovrebbe precipitare $\text{Co}(\text{OH})_2$ (rosa) ma in pratica precipitano sali basici.

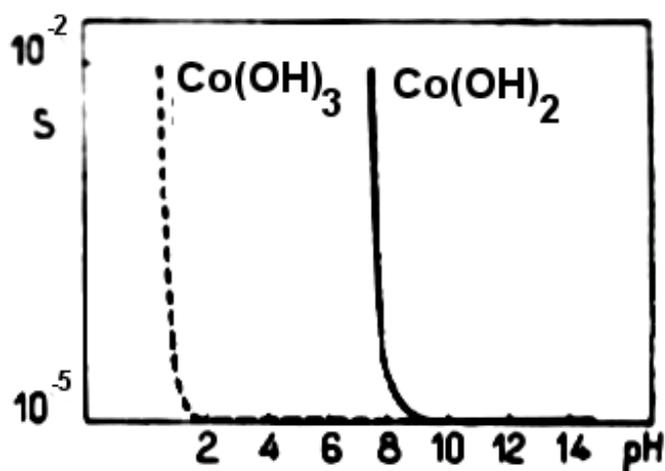


FIG. 75. – Solubilità apparente degli idrossidi di Co(III) e di Co(II) in funzione del pH.

- **Complessi:** Analogamente agli altri elementi del gruppo, $\text{Co}(\text{OH})_2$ si scioglie in ambiente ammoniacale per formazione di complessi. Sono poco stabili i complessi con Cl^- del tipo CoCl_3^- (azzurri). Si ricorda il complesso con SCN^- (azzurro).

PROPRIETA REDOX

1. Il cobalto è più riducente del nichel $E^\circ = -0.29$ ed è attaccabile da acidi non ossidanti.
2. L'ossido CoO_2 ossida rapidamente l'acqua.
3. I sali di Co (III) dismutano a Co^{2+} e CoO_2 ma lo stato III si stabilizza complessando con CN^- a formare $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$. In presenza di CN^- , quindi, Co(II) diventa molto più riducente.

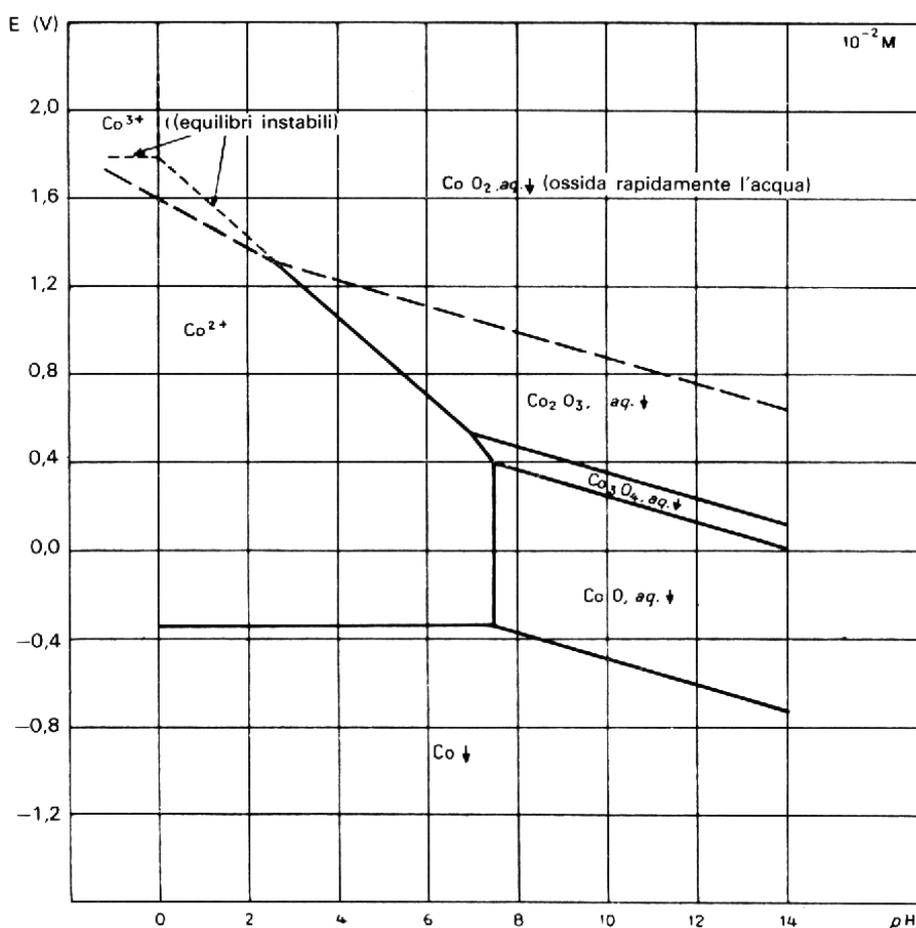


FIG. 76. – Diagramma potenziale-pH del cobalto.

- **Ricerca:** Reazione con tiocianato (vedi ferro e mascheramento con F^-).

Zinco

- **Stati di ossidazione:** II. Proprietà molto simili al Cd (II).

- **Idrossidi e pH:** Il

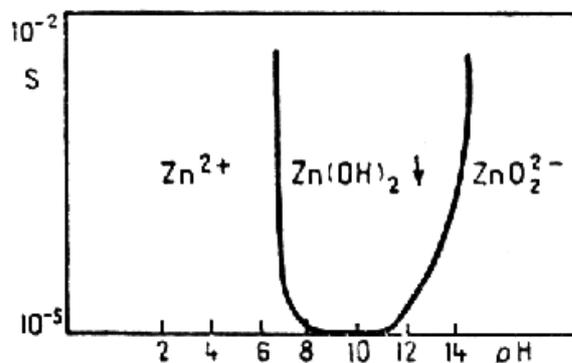
catione Zn^{2+} è incolore.

L'idrossido $Zn(OH)_2$

(bianco) precipita a pH

6.5 ed è anfotero; si

scioglie a pH 14 dando lo zinco ZnO_2^{2-} .



- **Complessi:** NH_3 scioglie l'idrossido; poco stabili i cloruri.
- **Composti poco solubili:** Il solfuro bianco ZnS

PROPRIETÀ REDOX

1. Lo zinco è molto

riducente: $E^\circ = -$

0.76. È attaccato

anche in ambiente

basico ($E^\circ = -1.22$). Si

passiva nella zona di

precipitazione di

$Zn(OH)_2$.

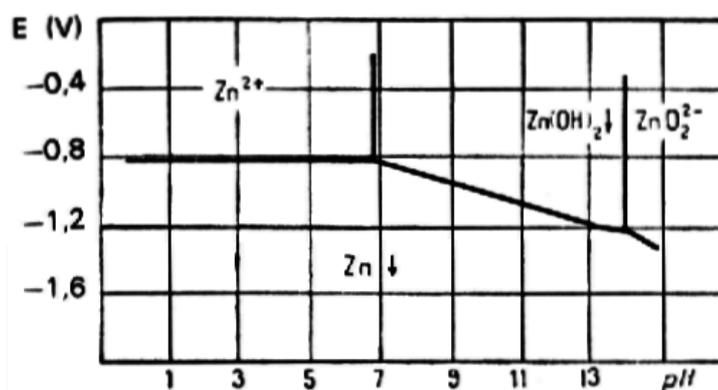


FIG. 78. – Diagramma potenziale-pH dello zinco.

2. Le sue proprietà riducenti lo fanno usare in amalgama o disperso (Ni-Raney) come energico riducente anche in Chimica Organica. Riduce As° a AsH_3 .

Cadmio

- **Stato di ossidazione:** II; proprietà simili allo zinco
- **Idrossidi e pH:** il catione Cd^{2+} è incolore. L'idrossido $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (bianco) dovrebbe precipitare a pH 8 ma fino a pH ca. 11 precipitano sali basici.
- **Composti poco solubili:** Molto numerosi (carbonati, cianuri, fosfato ecc.). Il meno solubile è il solfuro (giallo aranciato).
- **Complessi:** NH_3 ridiscioglie solo parzialmente l'idrossido per formazione del complesso ammoniacale. Cd^{2+} forma complessi con la maggior parte degli anioni: con cloruri, SCN^- , Br^- , I^- (poco stabili).

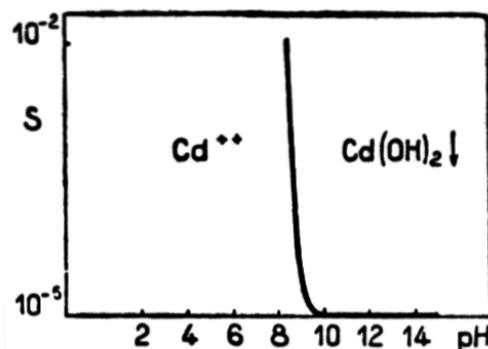


FIG. 79. — Solubilità apparente dell'idrossido di cadmio in funzione del pH.

PROPRIETÀ REDOX

Il cadmio è molto meno riducente dello zinco $E^\circ = -0.40\text{V}$. Viene quindi attaccato dagli acidi ossidanti.

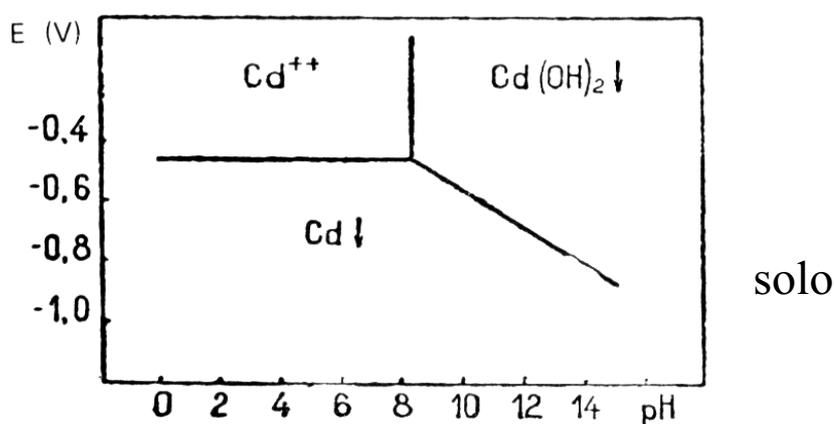


FIG. 80. — Diagramma potenziale-pH per il cadmio.

Rame

- **Stati di ossidazione:** I (proprietà simili ad Ag^+) e II (proprietà simili a Zn^{2+}).

Cu(I)

- **Idrossidi e pH:** Cu^+ dismuta e quindi Cu(I) esiste solo come complesso o sale poco solubile. L'idrossido $\text{Cu}(\text{OH})$ (giallo arancio) precipita già a pH 2 e si forma l'ossido Cu_2O . A pH 1 $\text{Cu}(\text{OH})$ dismuta.

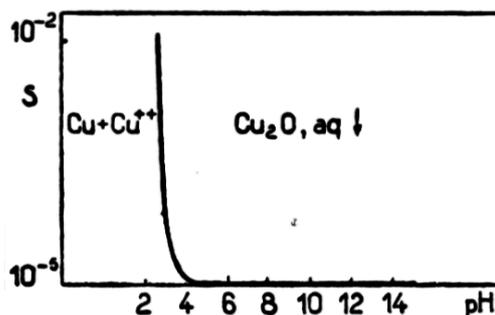


FIG. 81. – Solubilità apparente dell'idrossido di rame(I) in funzione del pH.

- **Composti poco solubili:** La maggior parte dei sali rameosi è poco solubile.

Cu(II)

- **Idrossidi e pH:** il catione Cu^{2+} è azzurro chiaro. A pH 5 precipitano sali basici che danno successivamente $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (azzurro chiaro) che è anfotero.

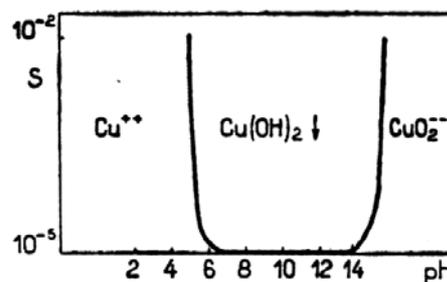


FIG. 82. – Solubilità apparente dell'idrossido di Cu(II) in funzione del pH.

- **Complessi:** Numerosi e colorati. Con il Cl^- si hanno CuCl^+ e CuCl_2 (gialli), con NH_3 (blu indaco).
- **Composti poco solubili:** Numerosi. I meno solubili sono il solfuro (nero) e il ferrocianuro (rosso-bruno)

GRUPPO DEGLI ALOGENURI INSOLUBILI

Piombo, Bismuto, Mercurio, Argento

Piombo

- **Stati di ossidazione:** II e IV.

Pb(II)

- **Idrossidi e pH:** Il catione Pb^{2+} è incolore. L'idrossido $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (bianco) precipita a ca. pH 5 ed è anfotero: si scioglie in NaOH 6M per dare i piombiti.

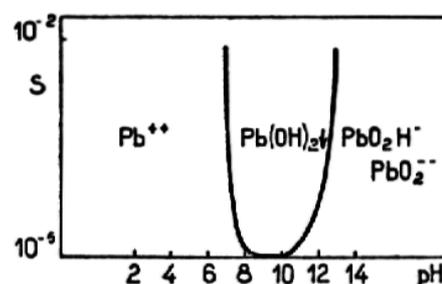


FIG. 84. — Solubilità apparente dell'idrossido di Pb(II) in funzione del pH.

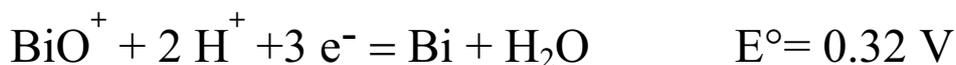
- **Complessi:** Pochi e poco stabili
- **Composti poco solubili:** La maggior parte dei sali sono poco solubili. Gli alogenuri, es. PbCl_2 sono solubili a caldo e danno precipitati aghiformi raffreddando. PbSO_4 si scioglie in grande eccesso di acetato. I sali meno solubili sono il cromato (giallo), il fosfato (bianco) e il solfuro (nero).

Bismuto

- **Stati di ossidazione:** III in soluzione.
- **Idrossidi e pH:** Già a pH 1-2 precipitano sali basici come BiOCl_2 (cloruro di bismutite). L'idrossido $\text{Bi}(\text{OH})_3$ (bianco) precipita in ambiente basico ed è anfotero. Invecchia a Bi_2O_3 (idrossido \rightarrow ossido) (giallo-bruno).
- **Complessi:** Complessi poco stabili. Con il Cl^- , con ossalato. Non forma complessi con NH_3 . I complessi con I^- (BiI_5^{2-} e BiI_6^{3-} arancioni) sono solubili in solventi organici.
- **Composti poco solubili:** Il fosfato BiPO_4 (bianco), il solfuro Bi_2S_3 (bruno), cromato e bicromato (arancione), ossalato.

PROPRIETÀ REDOX

1. Il bismuto non ha proprietà riducenti e quindi viene attaccato solo da acidi ossidanti concentrati.
2. Per quanto riguarda le proprietà ossidanti:



- **Ricerca** del bismuto:
 - A. - Riduzione con stannito. In ambiente basico si ottiene la riduzione del bismuto in forma di ppt. nero. 100 ppm LoD
 - B. - Estrazione del complesso con ioduro. In eccesso di I^- si forma un complesso arancione estraibile in esone. 10 ppm LoD.

Mercurio

- **Stati di ossidazione:** I che lo rende simile a Cu(I) e Ag(I); II che lo rende simile a Cu(II) e Pb(II).

Hg(I)

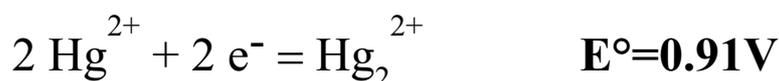
- **Effetto del pH:** Lo ione Hg_2^{2+} è incolore ed è noto che dismuta a Hg^0 e HgO . Quindi non è noto l'idrossido.
- **Composti poco solubili:** Molti. Gli alogenuri sono insolubili; il cloruro Hg_2Cl_2 è bianco come la maggior parte dei sali, lo ioduro Hg_2I_2 è rosso . Il cromato è rosso, il solfuro nero. Sono solubili il nitrato, il perclorato e l'acetato.

Hg(II)

- **Effetto del pH:** Il catione Hg^{2+} è incolore. A pH 2.4 precipita HgO (giallo). Aumentando il pH precipitano sali basici.
- **Complessi:** Numerosi e stabili. Con solfato, tiosolfato, CN^- , SCN^- , Br^- e I^- (HgI_4^{2-}).
- **Composti poco solubili:** Con lo I^- si ottiene HgI_2 (rosso), con SCN^- si ha $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ (bianco). Con Cl^- non si ha HgCl_2 in presenza di NH_3 ; precipita infatti HgNH_2Cl (bianco) praticamente insolubile. Il solfuro HgS in forma di cinabro (rosso) è tra le specie meno dissociate che si conoscano ($\text{pK}_s=53$).

PROPRIETÀ REDOX

1. Hg(II) è un ossidante e quindi i sali mercurici vengono ridotti a Hg(I) e Hg⁰ dai metalli e da note sostanze riducenti.



2. Fenomeni di dismutazione:

- a) L'ossido Hg₂O non esiste poiché a

pH > ca. 2 Hg₂²⁺ dismuta a HgO e Hg⁰.

- b) È noto che Hg₂Cl₂ dismuta con NH₃

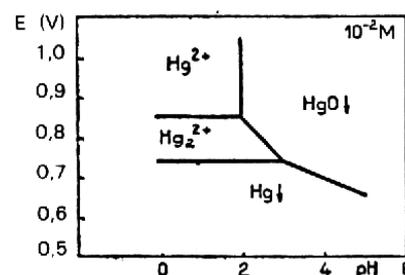


FIG. 86. – Diagramma potenziale-pH per il mercurio.



- **Ricerca di Hg(II):** Riduzione mediante rame (Test frazionata). La soluzione acida viene ridotta ponendola a contatto con una lamina di Cu metallico. Si ottiene la riduzione di Hg(II) e si forma l'amalgama bianco-brillante che scompare per riscaldamento. 100 ppm LoD.
- **Ricerca di Hg(I):** Reazione del calomelano. Rispetto agli altri alogenuri insolubili (es. AgCl), Hg₂Cl₂ dismuta con ammoniaca dando un precipitato nero di Hg⁰. 200 ppm LoD.

Argento

- **Stati di ossidazione:** I e, in misura minore II.

Ag(I)

- **Idrossidi e pH:** Il catione Ag^+ è incolore. L'idrossido (bianco) precipita a pH 8.5 e si disidrata spontaneamente all'ossido Ag_2O (bruno).

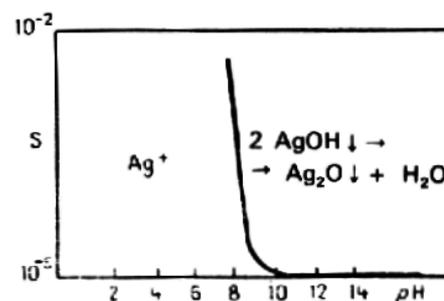


FIG. 87. — Solubilità apparente dell'idrossido di argento in funzione del pH.

- **Complessi:** Numerosi. In presenza di NH_3 si forma il complesso che impedisce la precipitazione di $\text{Ag}(\text{OH})$ e ridiscioglie AgCl .
- **Composti poco solubili:** Sono poco solubili quasi tutti tranne nitrato, perclorato, fluoruro, acetato e clorato. Il più insolubile è Ag_2S (nero). Si ricordano ioduro (giallo chiaro), fosfato, arsenito (giallo), cromato, bicromato, arseniato (rosso-bruni); gli altri sono generalmente bianchi o giallastri.

Ag(II)

- È un acido talmente forte che esiste solo allo stato di complesso. A pH 1 precipita AgO (nero).

PROPRIETÀ REDOX

1. Il catione Ag^+ è un **discreto ossidante**, quindi il metallo è attaccato solo dagli acidi ossidanti.



2. Le **proprietà riducenti** vengono messe in risalto dalla formazione di composti poco solubili come AgCl ($E^\circ=0.22 \text{ V}$) o Ag_2S .
3. Il catione Ag^{2+} è un **forte ossidante** e ossida l'acqua da cui l'instabilità di Ag(II) .



4. **Ricerca**: Argento cloruro. Reazione. Si precipita AgCl e si porta l'argento in soluzione come complesso ammoniacale. Si conferma precipitando come AgI (giallo). 10 ppm LoD.

GRUPPO DELL'ARSENICO

Arsenico, Antimonio, Stagno

I solfuri di questo gruppo si sciolgono in ambiente basico.

Arsenico

- **Stati di ossidazione:** -III, III, V. Somiglianza con Sb.

As(-III)

- **Arsina AsH_3 .** È un gas dall'odore agliaceo poco dissociato (As^{3-} è una base forte), **fortemente riducente**.

As(III)

- **Effetto del pH:** In ambiente acido si forma l'acido arsenioso H_3AsO_3 . L'anidride arseniosa As_2O_3 (bianco) si scioglie in ambiente acido e basico.
- **Composti poco solubili:** As_2S_3 (giallo), Ag_3AsO_3 (giallo).

As(V)

- Il catione As^{5+} è un acido fortissimo e in pratica non esiste in soluzione. In ambiente acido prevale l'acido arsenico H_3AsO_4 (proprietà simili a H_3PO_4).
- **Composti poco solubili:** Gli arseniati sono simili ai fosfati e sono solubili solo quelli alcalini. As_2S_5 (giallo) ha proprietà simili a quelle di As_2S_3 .

PROPRIETÀ REDOX

1. L'arsenico si riduce ad arsina per effetto di un riducente molto energico quale lo zinco metallico ($E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0.76 V$)



2. I sali arseniosi vengono ridotti ad arsenico colloidale in ambiente di HCl conc. da Sn(II) e l'arsenico elementare viene ossidato da HNO₃ a dare ossido di arsina:



3. As(V) è un debole ossidante che agisce lentamente solo in ambiente molto acido



- **Ricerca arseniati**

- 1) Riduzione ad arsina. Si riduce As(V) ad As(III) in ambiente acido, per es. con bisolfito. Poi si riduce As(III) con alluminio metallico in ambiente basico ad arsina AsH_3 che viene evidenziata con AgNO_3 dalla riduzione ad Ag° .
- 2) AgNO_3 . In ambiente neutro o acido per HAc precipita Ag_3AsO_4 (marrone mattone). Solubile in NH_3 e HNO_3 .
- 3) Miscela magnesiacca. Si ottiene il ppt. di arseniato di magnesio e ammonio (bianco cristallino). Il ppt. centrifugato e lavato con acqua si tratta con 1 goccia di AgNO_3 (vedi caso 2)
- 4) Reattivo molibdico. In ambiente fortemente acido per HNO_3 e con eccesso di reattivo si ottiene scaldando a 100°C un ppt. Si ottiene un ppt. di molibdoarseniato di ammonio, solubile in NH_3 ma non in $(\text{NH})_4\text{Ac}$.

Antimonio

- **Stati di ossidazione:** Come As, al quale somiglia: -III, III, V

Sb(-III)

- **Stibina SbH_3 :** proprietà simili a AsH_3 .

Sb(III)

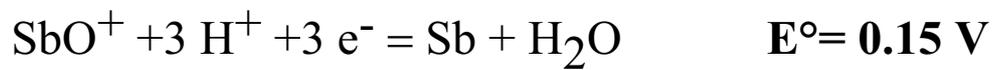
- **Effetto del pH:** L'acido antimonioso HSbO_2 o meglio anidride Sb_2O_3 (bianco) è pochissimo solubile anche in ambiente molto acido. In ambiente diluito si forma il sale basico cloruro di antimonile (analogamente al cloruro di bismutite) SbOCl . A pH 9 si ha l'antimonito SbO_2^- .
- **Composti poco solubili:** Il solfuro Sb_2S_3 (giallo-arancione) si scioglie in ambiente basico. SbI_3 (rosso) precipita in ambiente acido.
- **Complessi:** Con Cl^- e F^- , con ossalato e tartrato.

Sb(V)

- **Effetto del pH:** L'acido antimonico H_3SbO_4 è anch'esso poco solubile anche in ambiente di HNO_3 conc.
- **Composti poco solubili:** Sale basico SbO_2Cl (bianco) precipita già in ambiente molto acido, AgSbO_3 (bianco), Sb_2S_5 (arancione).
- **Complessi:** Con Cl^- , F^- e SO_4^{2-} .

PROPRIETÀ REDOX

1. Benché il potenziale di riduzione ($E^\circ = -0.51 \text{ V}$) sia poco diverso dal caso di As (-III) la riduzione a stibina è lenta.
2. L'antimonio, a differenza dello stagno, non è sufficientemente riducente da essere attaccato dal HCl



- **Ricerca:** RodaminaB. In ambiente acido si ottiene con Sb(V) un composto viola che si estrae in benzene.

Stagno

- **Stati di ossidazione:** II e IV. I cationi sono meno acidi di quelli di arsenico ed antimonio e i sistemi redox sono più riducenti.

Sn(II)

- **Idrossidi e pH:** Sn^{2+} è incolore ed esiste in ambiente acido. L'idrossido precipita già in ambiente molto acido ed è **anfotero**: si scioglie a pH 13 dando lo ione stannito. Abbassando il pH si possono formare sali basici.

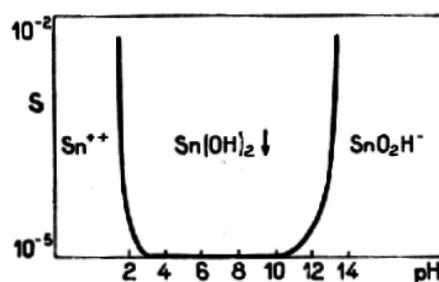


FIG. 92. — Solubilità apparente dell'idrossido di Sn(II) in funzione del pH.

- **Complessi:** Pochi: con il Cl^- e con l'ossalato.
- **Composti poco solubili:** SnS (bruno).

Sn(IV)

- **Idrossidi e pH:** L'idrossido precipita già a pH 0.5 ed è **anfotero**: si scioglie a pH 9 dando gli stannati. $\text{Sn}(\text{OH})_4$ invecchia però rapidamente diventando pochissimo solubile.

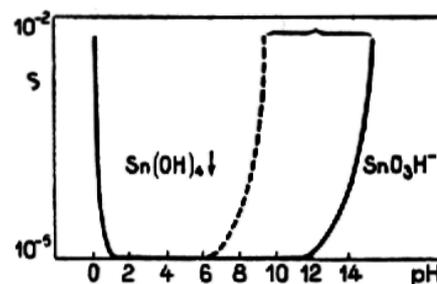


FIG. 93. — Solubilità apparente dell'idrossido di Sn(IV) in funzione del pH.

- **Complessi:** Numerosi. Con ossalato, tarttrato e fluoruro. Il complesso con F^- è talmente stabile da abbassare molto il potenziale redox e da non avere riduzione né con Zn né con Al.
- **Composti poco solubili:** SnS_2 (giallo).

PROPRIETÀ REDOX

1. Lo stagno è un **debole riducente** che viene quindi attaccato lentamente da HCl. Zinco e Alluminio possono dare la riduzione a Sn⁰.



2. Lo **Sn(IV)** è un **debole ossidante** mentre i **sali stannosi** in ambiente acido per HCl **sono dei noti riducenti** e riducono Hg(II), Au(III) e As(III) allo stato metallico.

3. In ambiente basico lo **stannito** è un **forte riducente**



4. **Sn(II)** è un **forte riducente in ambiente basico**, si ossida all'aria e riduce Bi(III) (vedi reazione di ricerca del bismuto).

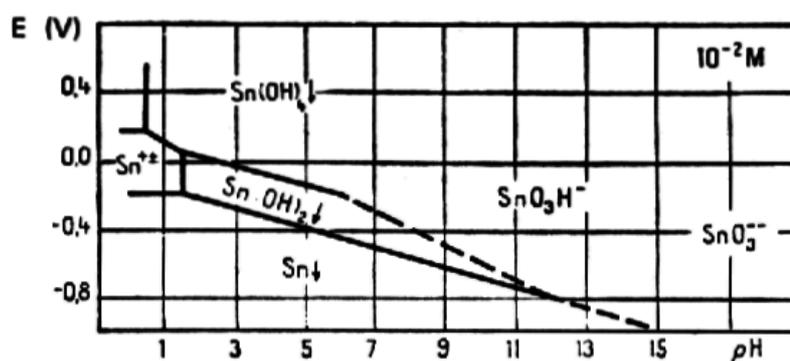


FIG. 94. – Diagramma potenziale-pH per lo stagno.

Ricerca dello stagno. Riduzione di iodio a ioduro. Si riduce Sn(IV) a Sn(II) con polvere di ferro. L'azione riducente di Sn(II) si evidenzia con la riduzione a ioduro e decolorazione del complesso iodio-salda d'amido (blu). 50 ppm LoD.

ALOGENI

Fluoro, Cloro, Bromo, Iodio

Appartengono al VII Gruppo del Sistema Periodico

- **Stati di ossidazione:** da -I a VII
- **Proprietà redox:** sono tutti **forti ossidanti**

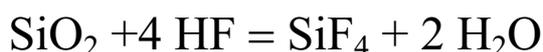
Fluoro

- **Stato di ossidazione:** -I

Effetto del pH: H_2F_2 è un acido forte ma poco stabile. In soluzione diluita si ha:



HF è un liquido che bolle a 19°C, tossico, corrosivo, miscibile con acqua fino alla concentrazione azeotropica di ca. 12 M. Attacca il vetro (silice):



- **Composti poco solubili:** La maggior parte è poco solubile se non in ambiente molto acido.
- **Complessi:** Numerosissimi con gli ioni III, IV, VI. Notissimi ed utilizzati in analisi qualitativa quelli con Al(III) e Fe(III).
- **proprietà redox**

Il fluoro è il più forte ossidante conosciuto: $E^\circ=2.87\text{V}$ e ossida l'acqua.

Cloro, Bromo, Iodio

- **Stati di ossidazione:** in teoria tutti da -I a VII. In pratica sappiamo che si hanno dismutazioni.
- **Proprietà delle sostanze elementari**
 - ✓ Cloro: gas giallo-verde, solubile in acqua 0.1 M.
 - ✓ Bromo: liquido rosso con vapori rosso-bruni.
 - ✓ Iodio: solido grigio-nero, vapori violetti, bassa solubilità in acqua che viene aumentata per formazione di I_3^- .
- **Proprietà degli acidi binari.**

HI, HBr e HCl sono acidi forti molto solubili in acqua (ca. 20 M)
- **Composti insolubili:** La maggior parte è *solubile*: i meno solubili sono gli ioduri poi i bromuri ed infine i cloruri. Sono *poco solubili* gli alogenuri di, Ag(I) Cu(I) e Hg(I) e Pb(II) (a freddo).
- **Complessi:** Numerosi e poco stabili tranne alcuni iodocomplessi. I cationi (III), (IV), (V), (VI) danno complessi con Cl^- stabili in ambiente acido.

- **proprietà redox**

1. Il cloro è un **forte ossidante**: $E^\circ=1.36\text{ V}$ in soluzione satura. Il Bromo è un po' più debole: $E^\circ=1.07\text{V}$. Per entrambi il potere ossidante diminuisce con il pH. Lo iodio è il **meno ossidante**: $E^\circ=0.62\text{V}$ ma è indipendente dal pH quindi può essere in determinati casi tra i sistemi più ossidanti.
2. Cl_2/Cl^- : i cloruri vengono ossidati da forti ossidanti quali il MnO_4^- e lo IO_3^- ; il cloro viene ridotto dai Br^- , I^-
3. Br_2/Br^- : i bromuri vengono ossidati da MnO_4^- , ClO^- e da $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
4. $\text{I}_3^-/3\text{I}^-$: gli ioduri vengono inoltre ossidati anche da **Fe(III)**.

COMPOSTI DELLO ZOLFO

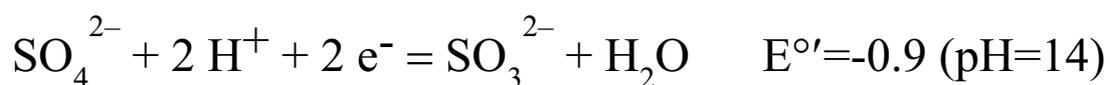
Anioni	n° ox (S)	Reazione (a pH=0)	E° (V)
Persolfato	7	$S_2O_8^{2-} + 2 H^+ + 2 e^- = 2 HSO_4^-$	2.1
Solfato	6	$2 HSO_4^- + 4 H^+ + 2 e^- = H_2S_2O_6 + 2 H_2O$	-0.2
Ditionato	5	$H_2S_2O_6 + 2 H^+ + 2 e^- = 2 H_2SO_3$	0.5
Solfito	4	$2 H_2SO_3 + 2 H^+ + 2 e^- = H_2S_2O_4 + 2 H_2O$	-0.1
Ditionito	3	$2 H_2S_2O_4 + 2 e^- = S_4O_6^{2-} + 2 H_2O$	≈1.5
Tetrationato	2.5	$S_4O_6^{2-} + 4 H^+ + 2 e^- = 2 H_2S_2O_3$	0.2
Tiosolfato	2	$H_2S_2O_3 + 4 H^+ + 4 e^- = 2 S + 3 H_2O$	0.5
Solfuro	-2	$S + 2 H^+ + 2 e^- = H_2S$	0.14

Solfiti

- Proprietà: L'anidride solforosa SO_2 è solubile in acqua per dare H_2SO_3 .
- Composti poco solubili: Numerosi solfiti poco solubili sono solubilizzati in ambiente debolmente acido: Ag_2SO_3 (bianco), BaSO_3 .
- Complessi: Pochi. Si ricorda quello con Ag^+ e con altri metalli nobili.

- **proprietà redox**

1. I solfiti sono riducenti soprattutto in ambiente basico, si ossidano all'aria e riducono H_2O_2 , MnO_4^- , I_2 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dando $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ e SO_4^{2-}



2. I solfiti possono essere ridotti in ambiente acido a ditionito



Solfati

- Proprietà: L'acido solforico H_2SO_4 è un acido forte in prima dissociazione. I solfati acidi come KHSO_4 riscaldati danno i piosolfati come $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$.
- Composti poco solubili: Sono poco solubili gli alcalino-terrosi, PbSO_4 , il solfato di cromo e di Fe(III)
- Complessi: Pochi. Si ricordano quelli con Fe(III), Mn(IV), Sn(IV) e Al(III)

COMPOSTI DELL'AZOTO

SPECIE	REAZIONI	E°(pH=0)
N(-III)/N(-II)	$\text{NH}_4^+ = \text{N}_2\text{H}_5^+$	0.1
N(-II)/N(-I)	$\text{N}_2\text{H}_5^+ = \text{NH}_3\text{OH}^+$	0.73
N(-I)/N(0)	$\text{NH}_3\text{OH}^+ = \text{N}_2$	-3.04
N(0)/N(I)	$\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	1.52
N(I)/N(II)	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 = \text{NO}$	-0.18
N(II)/N(III)	$\text{NO} = \text{HNO}_2$	-0.46
N(III)/N(IV)	$\text{HNO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$	--
N(IV)/N(V)	$\text{N}_2\text{O}_4 = \text{NO}_3^-$	0.01

Si dovrebbe avere dismutazione ed avere solo ammonio e nitrato. Esistono invece tutti i composti intermedi in equilibrio metastabile. Solo i sistemi N(I)/N(II) e N(III)/N(V) hanno interesse pratico

Nitriti

- Proprietà: HNO_2 (sol. azzurra) è instabile e dismuta a nitrati e monossido di azoto (NO) che si ossida all'aria per dare ossido di azoto (NO_2) (rosso bruno).
- Composti poco solubili: tutti i nitriti sono solubili, solo AgNO_2 (giallo chiaro) è parzialmente solubile.
- Complessi: Abbastanza numerosi, in particolare con Co(III)

Nitrati

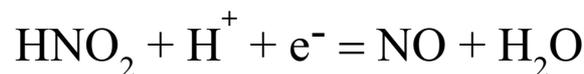
- **Proprietà:** HNO₃ è un acido forte con proprietà ossidanti.
- **Composti poco solubili:** Solo qualche nitrato bianco di Hg(II) e Bi(III) solubili in acidi.
- **Complessi:** Pochissimi e poco stabili.

- **proprietà redox**

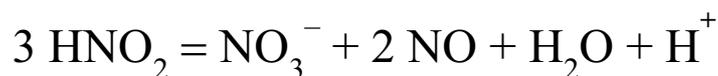
1. I nitrati sono buoni ossidanti solo in ambiente molto acido, la ossidazione da nitriti a nitrati ha velocità apprezzabile solo in ambiente basico.



2. I nitriti vengono ridotti a ipoazotide in ambiente acido



3. L'acido nitroso dismuta lentamente



4. Il biossido di azoto si riduce ad ammoniaca in ambiente acido:



COMPOSTI DEL FOSFORO

Fosfati

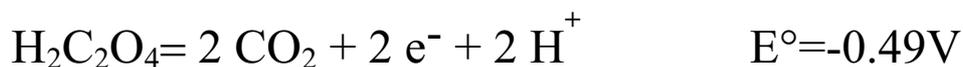
- **Proprietà:** L'anidride fosforica P_2O_5 (bianca) in soluzione dà luogo a diversi acidi tra cui orto- H_3PO_4 , piro- $H_4P_2O_7$, meta- $(HPO_3)_m$ e polifosforico. La forma stabile è l'acido ortofosforico: $pK_{a1}= 2.2$; $pK_{a2}=7.2$; $pK_{a3}= 12.3$. In pratica quindi è un acido biprotico.
- **Composti poco solubili:** Sono solubili solo i fosfati dei metalli alcalini; gli altri sono mediamente solubili in ambiente acido.
- **Complessi:** Numerosi. In particolare con il gruppo di Al(III), Mo(VI) e con Cr(VI). Si ricorda il molibdofosfato di ammonio (giallo) (vedi Ricerca).

COMPOSTI DEL CARBONIO

Ossalati, Carbonati, Acetati (anioni del IV gruppo del SP)

Ossalati

- **Proprietà:** L'acido ossalico $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ è un acido diprotico con $pK_{a1}= 1.25$; $pK_{a2}= 4.1$. Gli ossalati si decompongono a caldo dando CO e CO_2 .
- **Composti poco solubili:** Sono solubili quelli dei metalli alcalini, mentre negli altri casi sono solubili negli acidi.
- **Complessi:** Numerosi con Sn(IV), Mo(VI), V(IV), W(VI), Fe(III), Al(III), Cr(III)
- **proprietà redox** $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ è un riducente; riduce MnO_4^- a caldo in ambiente acido.



Carbonati

- **Proprietà:** L'anidride carbonica CO_2 è un gas solubile in acqua. L'acido carbonico H_2CO_3 è un acido molto debole con $pK_{a1}=6.35$; $pK_{a2}= 10.3$.
- **Complessi:** Pochi e poco stabili.

Acetati

- L'acido acetico CH_3COOH è un acido debole $pK_a=4.74$. Gli acetati sono quasi tutti solubili. È relativamente poco solubile l'acetato di argento (bianco).

LA CROMATOGRAFIA SU CARTA NELL'ANALISI DEI CATIONI

- **PERCHÉ SI USA LA CROMATOGRAFIA SU CARTA (PC)**

- a) L'analisi sistematica classica permette di analizzare i cationi gruppo per gruppo. Si aggirano i problemi di interferenza mediante le separazioni in gruppi e reazioni specifiche opportune. Tuttavia la sistematica è molto dispendiosa in termini di tempo e reagenti chimici.
- b) L'analisi frazionata riduce i problemi di tempo e numero di reazioni puntando al riconoscimento diretto di ciascun catione dalla soluzione di partenza. Per fare ciò sono necessarie delle reazioni fortemente specifiche e bisogna studiare attentamente le possibili interferenze.
- c) Per risolvere in parte i problemi alla base sia dell'analisi frazionata che della sistematica classica si può ricorrere ad un metodo fisico, la cromatografia su carta (PC).

- **CHE COSA È LA PC?**

- (i) La PC è una tecnica di separazione ed identificazione di sostanze chimiche che si ottiene attraverso la migrazione per capillarità di un solvente su fogli di carta.
- (ii) Un goccia della soluzione costituente la miscela da analizzare viene depositata alla base del foglio di carta da PC e lasciata asciugare.
- (iii) La carta viene poi immessa in una camera di sviluppo contenente un solvente, dal lato sui cui è stata depositata la sostanza, con la linea di galleggiamento posta al di sotto della linea di deposizione della sostanza.

- (iv) Il solvente viene fatto salire (*cromatografia ascendente*) per capillarità per un tempo necessario affinché la linea di avanzamento del solvente (*fronte del solvente*) raggiunga circa i 3/4 della lunghezza della carta.
- (v) La carta viene tolta dalla camera, asciugata ed eventualmente le sostanze separate vengono fatte reagire con un colorante.

DA UNA MISCELA DI SOSTANZE APPLICATA ALLA BASE DEL FOGLIO DI CARTA SI AVRÀ LA SEPARAZIONE DEI VARI ANALITI COME MACCHIE DI COLORE DIVERSO LUNGO L'ASSE DI MIGRAZIONE DEL SOLVENTE: L'INSIEME DI QUESTE MACCHIE SEPARATE E' DETTO **CROMATOGRAMMA**.

- **La PC è una risultante di forze**

- (i) Mano a mano che il solvente migra lungo il foglio di carta da PC si sviluppano due forze che agiscono rispetto alla separazione delle sostanze

forze di dislocamento: agiscono nella direzione di migrazione del solvente e sono responsabili del movimento delle sostanze stesse

forze di ritardo: tendono ad opporsi al movimento delle sostanze trattenendole sulla carta.

- (ii) La risultante dell'azione di queste forze determina la posizione finale delle sostanze separate sulla carta.

Forze di dislocamento

1. ***Migrazione del solvente***
2. ***Solubilità***

Forze di ritardo

1. ***Adsorbimento.*** La cellulosa, che costituisce la carta da PC, ha proprietà di adsorbimento e le sostanze che si trovano a contatto con la carta da PC possono venire adsorbite da essa. L'adsorbimento è un processo reversibile all'equilibrio.
2. ***Partizione.*** Benché la PC sembri avere a che fare con il passaggio di un solvente liquido sulla superficie di un solido costituito da fibre di cellulosa, in realtà il meccanismo di questo tipo di cromatografia è legato soprattutto alla presenza di due fasi liquide non miscibili: il solvente e l'acqua presente nelle fibre della cellulosa stessa. Un foglio di carta da PC, apparentemente secco, contiene il 6-12% di acqua. Una sostanza si solubilizza quindi in modo differenziato (*partizione*) tra le due fasi liquide.

Dopo che la macchia è stata “essicata” alla base della carta da PC, i soluti si disciolgono nell’acqua delle “celle”. Quando il solvente sale per capillarità scorre in realtà sopra queste “celle” e si realizzano degli equilibri di partizione, cioè parte del soluto viene raccolto dal solvente che sale ed estratto dall’acqua che è contenuta nella “cella”, ridepositandolo nella fase stazionaria presente nelle successive “celle”. Se si considera che tali “celle” sono in realtà di dimensioni microscopiche, si capisce che su di un foglio di carta da PC si possono realizzare migliaia di estrazioni. Per questo motivo piccole differenze di solubilità nelle due fasi possono dare luogo a separazioni sufficienti alla identificazione (*analisi qualitativa*).

- **La scelta del solvente opportuno**

- (i) È necessario avere qualche indicazione sulle proprietà della famiglia di analiti da separare.
- (ii) Il principio generale è che il solvente in cui si immerge la PC deve essere **meno polare** dell’acqua. Quindi è solitamente una miscela di acqua e solventi organici.
- (iii) La scelta finale del migliore solvente è sempre il risultato di un approccio semiempirico.

- **Analisi qualitativa dei cationi**

La rivelazione è sempre associata all’uso di opportuni reagenti organici che possano dare risposte selettive (es. colore diverso) per i diversi cationi separati.

CROMATOGRAFIA SU CARTA (PC) E ANALISI FRAZIONATA DEI CATIONI

Soluzioni da analizzare

Vengono analizzate le seguenti soluzioni:

- A) Mn, Co, Ni
- B) Mn, Co, Fe
- C) Mn, Cu, Fe

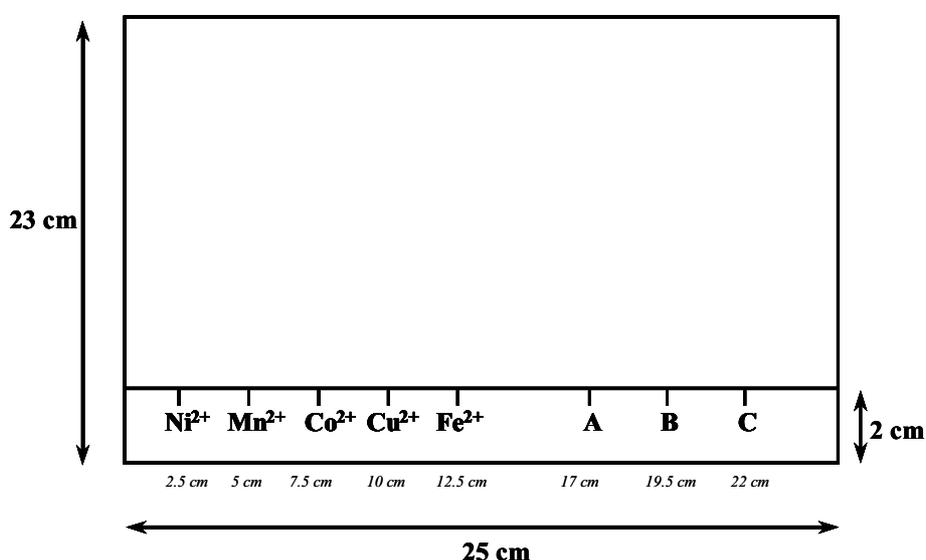
Ciascuna soluzione viene sottoposta sia a cromatografia su carta che ai saggi (in provetta o spot). Ogni bancone esegue i saggi solo UNA miscela (A per il bancone coi numeri di banco più bassi, B per il bancone centrale, C per il restante bancone), mentre sottopone a PC tutte e tre le soluzioni A, B, C.

Scelta della fase mobile e reagente di rivelazione

- Dobbiamo scegliere un solvente ottimizzato per separare i vari clorocomplessi, cioè un solvente che dia come risultato una solubilità intermedia dei clorocomplessi in esso rispetto alla solubilità su carta.
- Si può giocare sulla diversa risposta chimica degli analiti rispetto ad un certo reagente di rivelazione: si usa un solo reagente non specifico: **ditizone in esone**.

Procedura per PC dei cationi

- a) Si taglia in 4 un foglio di carta Watmann da PC in modo da ottenere dei fogli di circa 26 x 23 cm.
- b) Si traccia una riga a matita per lo spotting, ad una distanza da 2 cm dal basso. Si segnano i punti di spotting con la matita ad una distanza di almeno 20 mm ciascuno e almeno 30 mm dai lati verticali.



- c) Si prepara la fase mobile in cilindro graduato: 80 ml di una soluzione così composta:

Acetone 86% v/v

HCl 12 M 6% v/v

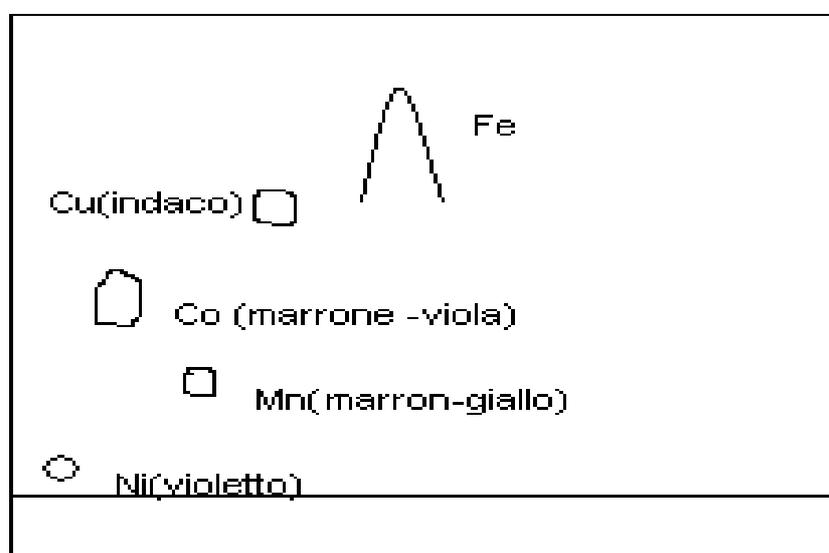
H₂O 8% v/v

e si pone nella vasca cilindrica di sviluppo. La fase mobile va preparata all'istante.

- 1) Si comincia l'esperienza col depositare le soluzioni standard e le tre miscele sui fogli di carta, che saranno disponibili già pronti. Su di una piastra da spot test si preparano le soluzioni standard ed incognite: su una piastra da 12 possono essere posti i 5 standard e le 3 miscele proposte. Si pongono 6-8 gocce di ciascuna in ciascun pozzetto della piastra. Per depositare le soluzioni sulla carta si fa uso di capillari tarati da 1 μl . Di ognuna delle 8 soluzioni da depositare, viene posta una piccola goccia sulla linea a matita disegnata a 2 cm dal bordo inferiore, ottenendo macchie da 2 mm per Co, Cu, Fe, da 3-4 mm per Ni e Mn e da 3 mm per le soluzioni A, B, C. Si faccia attenzione che la carta NON tocchi il tavolo!
- 2) Si lascia asciugare bene, si arrotola, si lega con filo da cucito, si pone con molta cautela in vasca da eluizione, facendo attenzione che la fase mobile stia molto al di sotto della riga in matita. Si chiude la vasca. La vasca sarà già stata preparata prima, in modo che sia satura di vapori di eluente. Si osservano subito i colori degli standard assorbiti su carta: il cobalto è blu, il rame è giallo, il ferro è giallo e migra rapidamente con il fronte del solvente.
- 3) Si lascia migrare per 60-75 min. Durante l'eluizione si eseguono i saggi (spot o provetta).
- 4) Trascorsi 60-75 min, si estrae la carta dalla vasca di eluizione, si lascia asciugare 15 min, poi si pone in vasca da fissaggio, che contiene un becherino di NH_3 conc. al centro, i cui vapori saturano la vasca. L'ammoniaca serve a neutralizzare l'HCl dell'eluente. Si attendono 15 min. Dopo il trattamento con ammoniaca si possono già osservare molte delle macchie. Il trattamento dura almeno 15 minuti.
- 5) Si sviluppa in ditone/esone. Precisamente, si provvede alla colorazione con ditone facendo passare il foglio PC in una vaschetta contenente ditone in esone: si può usare anche una pirofila per pasta al forno. Si preparano circa 250 ml di esone con disciolta una quantità di ditone per dare una colorazione

verde smeraldo scuro, facendo attenzione che non si formino grumi.

- 6) Si lascia asciugare **MANTENENDO IL FOGLIO ORIZZONTALE**. Si osservano tutte le macchie eccetto quella di Mn^{2+} . Si circolettano le macchie visibili con una matita sottile.
- 7) Si pone nuovamente in camera di ammoniaca per **POCHI SECONDI**, fino a comparsa della macchia del manganese, poi si estrae subito. Con questo trattamento la macchia del nichel tende a cancellarsi, ma se si lavora bene la macchia del nichel non scompare.



REAGENTI COMPLESSIVAMENTE RICHIESTI

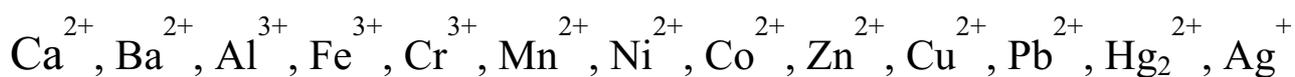
(oltre a quelli presenti sui banconi)

- soluzioni in HCl 6 M di Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , concentrazione ca. 4000 ppm, Fe^{3+} 8000 ppm
- HCl 12 M e 6M
- HNO_3 conc.
- NaOH 2 M e 6 M
- NH_3 conc., 2 M e 6 M
- H_2O_2 3%
- K_2CrO_4 1 M
- metil isobutilchetone (esone)
- acetone
- ditizone in esone

INDICAZIONI SULLE ANALISI INCOGNITE

- Ogni studente troverà nel banco quattro provette tappate, in ciascuna delle quali è presente una soluzione di un sale solubile di solo analita incognito. In due delle provette c'è un catione incognito, nelle altre due c'è un anione incognito. Su ciascuna provetta sono scritti: nome dello studente, numero di banco, “catione 1(o 2)” o “anione 1(o 2)”
- Lo studente deve identificare i due cationi e i due anioni.
- Eseguito il riconoscimento dei cationi, lo studente deve miscelare le soluzioni incognite dei cationi ed impostare ed eseguire un procedimento di separazione. In alcuni casi il miscelamento può dare precipitato: in tal caso tale precipitazione deve essere considerata il passo numero 1 della separazione.
- Sulle prove eseguite è richiesta relazione da consegnare almeno 7 giorni prima dell'esame

- Tra i cationi possono essere presenti:



- Tra gli anioni possono essere presenti:



Elenco standard cationi	Elenco standard anioni
CaCl_2	NaF
BaCl_2	NaCl
AlCl_3	NaBr
FeCl_3	KI
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	Na_2SO_3
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	Na_2SO_4
NiCl_2	NaNO_3
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	Na_2HPO_4
ZnSO_4	Na_2CO_3
CuSO_4	
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	
AgNO_3	

ANALISI FRAZIONATA DEI CATIONI

L'analisi sistematica classica permette di analizzare i cationi gruppo per gruppo. Si aggirano i problemi di interferenza mediante le separazioni in gruppi e reazioni specifiche opportune. Tuttavia la sistematica è molto dispendiosa in termini di tempo e reagenti chimici.

L'analisi frazionata riduce i problemi di tempo e numero di reazioni puntando al riconoscimento diretto di ciascun catione dalla soluzione di partenza. Per fare ciò sono necessarie delle reazioni fortemente specifiche e bisogna studiare attentamente le possibili interferenze. Le reazioni devono essere il più possibile caratteristiche dell'elemento ma purtroppo non sono quasi mai perfettamente specifiche. Le reazioni possono però essere rese specifiche agendo a livello di pH, precipitazione, reazioni di complessazione, ossidoriduzione o agendo sulla concentrazione.

Applicheremo l'analisi frazionata a soluzioni contenenti alcuni dei cationi degli elementi seguenti: Fe, Mn, Co, Ni, Zn, Cu, Bi, Hg.

1) **Al-Fe**. **NaOH** → anfoterismo. Fe(II) in ambiente alcalino è molto riducente e tende a trasformarsi in idrossido ferrico, via ossidi inferiori, tra cui molto importante la magnetite. La produzione industriale della magnetite per i nastri magnetici viene fatta per ossidazione controllata stechiometrica di Fe(II). Senza controllo l'ossigeno dell'aria porta all'idrossido ferrico (non anfotero) che è caratteristico, ma che può essere sciolto per una successiva conferma di Fe(III) con SCN. $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ può essere tamponato per la conferma di Al con Aluminon (v. tabella Al).

2) **Ni-Co**.

a) **HAc+KNO₂** → redox-complessi+pH. Viene stabilizzato Co(III) a partire da Co(II). Il nitrito è in grado di compiere l'ossidazione poiché si forma $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ poco solubile. Ni è solubile. Ni può essere confermato con dimetilgliosima. Effetto di pH: si lavora in (pseudo)tampone acetico. Se il pH è troppo acido HNO_2 dismuta a HNO_3 e NO. Se il pH è troppo alcalino precipita $\text{Co}(\text{OH})_3$ in cui viene altrettanto stabilizzato Co(III) in un composto molto poco solubile.

b) Su un pezzetto di carta da PC si pone una goccia di soluzione, una goccia di NH_3 conc. e una goccia di **dimetilgliossima** (DMG). Si ottiene un ppt. insolubile in ammoniaca. In presenza di forti quantità di Co si forma il complesso Co-DMG di colore bruno che può coprire il colore del complesso Ni-DMG. Il complesso del Co-DMG è solubile in ammoniaca e nell'eccesso di DMG. Su carta da filtro quindi si può ripetere il test aggiungendo una goccia di NH_3 conc. e un eccesso di DMG la macchia bruna si trasforma in un anello marrone che migra su carta da filtro all'esterno mentre il complesso Ni-DMG rosso ciliegia (rosa se è in piccola quantità) rimane immobile al centro della macchia.

3) **Ni-Cu**. $\text{NH}_3 \rightarrow$ complessi simili come colore, però: aggiungendo dimetilgliossima precipita solo il complesso di Ni. Il complesso con dimetilgliossima del Ni è insolubile in NH_3 (si formano catene polimeriche di varie molecole di Ni-dimetilgliossima (vedi il testo sui complessi di Graddon) mentre quello del rame è solubile. Il rame può essere confermato come ferrocianuro o come ioduro rameoso (CuI).

4) **Pb-Ag**

- a) **NaOH.** Ag non è anfotero, Pb lo è. Si ottiene un ppt di Ag_2O , solubile in NH_3 . $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ si acidifica con HAc e si precipita come cromato.
- b) **NH_3 .** Ag dà complessi, mentre Pb non dà complessi con NH_3 . Il complesso diamminico di Ag può essere poi distrutto con acido nitrico dil, una volta separato l'idrossido di Pb bianco. La conferma di Pb può essere fatta sciogliendolo in NaOH, acidificando e precipitando con cromato.

- 5) **Cd-Cu.** **Ditionito di sodio** + NH_3 (conc.): redox + complessi+acido-base. Cd forma tetrammino complessi da cui si forma ppt CdS giallo. N.B. BISOGNA AGGIUNGERE UN FORTE ECCESSO DI DITIONITO SOLIDO+ AMMONIACA 15 M E SCALDARE A LUNGO. Se per caso si opera male e precipita anche CuS nero, disciogliere tutto (CuS+CdS) con acido nitrico 6 M, e ripetere il trattamento con ditionito.

- 6) **Bi-Hg. Iposofito** →redox. Precipita solo Hg (Bi estraibile come complesso ioduro in esone). Hg si scioglie in HNO₃ dil. Sul surnatante si esegue complessazione con **ioduro** in eccesso $\text{Bi}^{3+} + 4 \text{I}^- + \text{H}^+ = \text{HBiI}_4$ ← estrazione in esone. In un tubo da centrifuga si aggiungono un goccia di surnatante e un cristallo di **sodio iposofito**. Si scalda e si centrifuga. La soluzione si pone in un tubo da saggio, si aggiungono 4 gocce di soluzione satura di **acido ossalico**, 5 gocce di **KI** (15 g/l) e sotto cappa 5-10 gocce di **esone**. Si agita estraendo in fase organica il complesso di colore arancione. Il sodio iposofito e l'acido ossalico eliminano le interferenze di Hg residuo.
- 7) **Pb-Hg(I). NaOH 6 M** → Hg (I) dismuta a Hg (0) + HgO (s). Il piombito solubile viene acidificato con HAc e ppt con potassio cromato.

8) **Zn-Cu**. Dapprima si prepara la soluzione contenente l'analita. La soluzione acida (ad es. per HCl) viene basificata con forte eccesso di NaOH 6 M, scaldata per alcuni minuti e centrifugata per separare ossidi dei NON-anfoteri precipitati (Hg, ecc.) mentre resta in soluzione Zn(OH)_3^- e Zn(OH)_4^{2-} assieme ai complessi degli elementi anfoteri (Pb, Cu, ecc.). L'aggiunta di un reattivo non specifico come il ditizone non darebbe a questo punto risultati utili. Si opera allora una rapida separazione in cromatografia circolare utilizzando una carta (PC) imbibita di **ditizone**. Appena centrifugata la soluzione alcalina per la ricerca di Zn si imbibisce la PC con una soluzione di ditizone in esone. Si fa una macchia di circa 5 cm di diametro. Si lascia asciugare solo un attimo mantenendo il colore fresco della macchia verde, più o meno scuro a seconda della conc. di ditizone. Si mette al centro della macchia di ~5 cm una goccia molto piccola (1-2 mm) della soluzione surnatante e si pone verticale sulla goccia stessa una pasteur piena d'acqua (completamente asciutta esternamente) e con la sua tettarella per impedire che il liquido scenda per gravità. Si lascia scendere per capillarità l'acqua eseguendo così una vera e propria migrazione cromatografica circolare. Dopo poco tempo si saranno formati, migrando con l'acqua, degli anelli concentrici. L'anello più esterno (presente anche in assenza di Zn) di colore giallo aranciato è il ditizonato solubile. Subito dopo si può notare un anello rosa che è il complesso con lo Zn che è il più solubile di tutti i complessi degli anfoteri con ditizone. Così i complessi con gli anfoteri presenti ancora in soluzione che interferirebbero non migrano e restano al centro.

- 9) Fe(II)-Fe(III). **KSCN** ed estrazione in **esone** di $\text{Fe}(\text{SCN})_3$
Fe(II) si conferma con **ferricianuro** di K
- 10) As(III)-As(V). **Miscela magnesiaca** → ppt. solo $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$, mentre As(III) si trasforma facilmente in AsH_3 in soluzione alcalina per NaOH per riduzione con Al metallico (questa reazione non avviene con As(V). AsH_3 poi, reagendo con AgNO_3 (imbibito su carta da filtro posta sulla bocca della provetta) torna ad As (III) ritornando così allo stato d'ossidazione originale +III.
- 11) Fe-Mn. **KClO₃** + HNO_3 conc. Bollire a lungo → ppt. MnO_2 mentre Fe rimane in soluzione. Questa reazione è molto importante perchè consente di ottenere il biossido di Mn in ambiente acido.
- 12) Fe-Co. Si tratta una piccola quantità di soluzione cloridrica con **tiocianato di potassio** saturo in una provetta da centrifuga. In soluzione acquosa non si vede nulla. Il complesso blu elettrico si estrae con **esone**. Le interferenze sono dovute soprattutto al Fe^{+3} che dà il noto composto rosso scuro. Per eliminare il problema si tratta con una spatola di **NaF**. È

necessario un eccesso di NaF. Tenere presente che NaF deve servire anche a neutralizzare l'eccesso di acido forte (HCl). Si agita per mandare in soluzione il fluoruro che forma con il ferro un complesso più stabile del complesso FeSCN^{+2} . Cioè il pK_c (in termini di costante di stabilità) per il complesso FeSCN^{+2} è molto più alto di quello del complesso FeF^{+2} e quindi il fluoruro sposta la complessazione del ferro con il tiocianato. Quando tutto il ferro è stato complessato ricompare la tipica colorazione blu del complesso con il Co in esone. Tale complesso comunque tende ad essere spostato per effetto di diluizione e con il tempo il Co tende a tornare in soluzione acquosa.

13) **Fe-Cu**: Si esegue su carta da filtro aggiungendo prima KI e formando quindi CuI e I_2 che vengono allontanati in esone. Si ottiene contemporaneamente la riduzione a Fe^{+2} che viene rivelato aggiungendo ferricianuro. Si forma l'alone azzurro Turnbull.

14) **Cu-Hg**

a) $\text{NH}_3 \rightarrow$ complessi (Cu) di colore blu intenso. (Hg dà HgO.

b) KI \rightarrow ppt. CuI bianco + I_2 . Hg forma un complesso tetraiodurato solubile.

c) lamina di Cu (amalgama) \rightarrow Hg ppt. Si utilizza una laminetta di **rame**, si pone una goccia della soluzione cloridrica da esaminare, si lava con acqua di rubinetto, si pulisce con carta da laboratorio bagnata (attorno al dito!), rimane lo specchio argenteo del mercurio che evapora scaldando leggermente su bunsen SOTTO CAPPAA.

15) **Cd-Bi**. **KI** \rightarrow complessi Bi estraibili in **esone**. Il Cd forma un complesso tetraiodurato solubile. Cd può essere confermato come solfuro CdS, giallo, però prima il residuo di Bi che è sempre in quantità sufficiente per interferire come solfuro nero, deve essere eliminato mediante trattamento con **ditionito**, con la stessa procedura per eliminare Cu (vedi sopra).

16) **Mn in presenza di cloruri**: La soluzione si mette a reagire con un eccesso di **bismutato di sodio** solido acidificata per **HNO₃ conc.** Se la soluzione di partenza è cloridrica si ottiene dapprima la liberazione di Cl₂ gassoso per ossidazione dei cloruri in soluzione. Finché non viene ossidato tutto il cloruro non avviene l'ossidazione a permanganato, violetto. Se si ha un grande eccesso di cloruri conviene precipitarli preventivamente con **AgNO₃** (separare AgCl!), prima di aggiungere il bismutato.

TABELLA 1 - Reazioni di Ca²⁺ (Soluz. standard: CaCl₂)

n°	Reagenti	Equazione	Colore	Note
1	(NH ₄) ₂ CO ₃	Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻ = CaCO ₃	bianco	ppt. sol. in acidi forti e HAc
2	H ₂ SO ₄ dil,(NH ₄) ₂ SO ₄	Ca ²⁺ + SO ₄ ²⁻ = CaSO ₄	bianco	ppt. sol. in HCl dil.
3	NaF	Ca ²⁺ + 2F ⁻ = CaF ₂	bianco	ppt. gelatinoso; in amb. neutro o deb. acido
4	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	Ca ²⁺ + C ₂ O ₄ ²⁻ = CaC ₂ O ₄	bianco	ppt. crist.; sol. acidi conc; unico ossalato alcalino-terroso insol. in HAc
5	K ₄ [Fe(CN) ₆]	Ca ²⁺ + 2K ⁺ + [Fe(CN) ₆] ⁻ = K ₂ Ca[Fe(CN) ₆]	bianco	(diff. da Ba ²⁺ e Sr ²⁺)
6	Na ₂ HPO ₄ sol. Sat (ambiente neutro)	Ca ²⁺ + HPO ₄ ²⁻ = CaHPO ₄ (amb. neutro) o Ca ₃ (PO ₄) ₂ (ambiente NH ₃)	bianco	ppt. sol. acidi forti e HAc

Note su tabella 1

- 1) Mescolare i reagenti. Dividere in 2 parti uguali. Scaldare. Centrifugare. Eliminare il surnatante e procedere per i due trattamenti sui ppt.
- 2)
- 3) Si osserva una opalescenza.
- 4) Come 1, senza scaldare
- 5) Scaldare per favorire la precipitazione. Poiché il ferrocianuro è giallo, centrifugare per vedere il colore del ppt.
- 6) Come 4.

TABELLA 2 - Reazioni di Ba²⁺ (Soluz.standard: BaCl₂)

n°	Reagenti	Equazione	Colore	Note
1	(NH ₄) ₂ CO ₃	Ba ²⁺ + CO ₃ ²⁻ = BaCO ₃	bianco	ppt. sol. acidi forti e HAc
2	H ₂ SO ₄ dil,(NH ₄) ₂ SO ₄	Ba ²⁺ + SO ₄ ²⁻ = BaSO ₄	bianco	ppt. insol. anche in acidi conc.
3	K ₂ CrO ₄	Ba ²⁺ + CrO ₄ ²⁻ = BaCrO ₄ (diff. da Ca ²⁺)	giallo	ppt. sol. acidi conc (-> Cr ₂ O ₇ ⁻² ; insol. in HAc (cfr. Sr ²⁺)
4	K ₂ CrO ₄ + HAc dil.	2Ba ²⁺ + Cr ₂ O ₇ ²⁻ + H ₂ O = 2BaCrO ₄ + 2H ⁺ (diff. da Ca ²⁺ e Sr ²⁺)	giallo	vedi sopra
5	Na ₂ HPO ₄	Ba ²⁺ + HPO ₄ ⁻² = BaHPO ₄ (ambiente neutro) o Ba ₃ (PO ₄) ₂ (ambiente NH ₃)	bianco	ppt. sol. acidi forti e HAc

Note su tabella 2

- 1) Come per Tabella 1, punto 1
- 2) Nessuna osservazione
- 3) Come 1, senza scaldare. Lavare il ppt. con acqua prima di trattarlo.
- 4) Mescolare prima i reattivi, poi aggiungere la soluzione standard.
- 5) Come 1, senza scaldare.

TABELLA 3 - Reazioni di Sr²⁺ (Soluz.standard: SrCl₂)

n°	Reagenti	Equazione	Colore	Note
1	(NH ₄) ₂ CO ₃	Sr ²⁺ + CO ₃ ²⁻ = SrCO ₃	bianco	ppt. sol. acidi forti e HAc
2	H ₂ SO ₄ dil	Sr ²⁺ + SO ₄ ²⁻ = SrSO ₄	bianco	ppt. ins. in (NH ₄) ₂ SO ₄
3	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	Sr ²⁺ + C ₂ O ₄ ²⁻ = SrC ₂ O ₄	bianco	ppt. parz. sol. in HAc
4	K ₂ CrO ₄	Sr ²⁺ + CrO ₄ ²⁻ = SrCrO ₄ (diff. da Ca ²⁺)	giallo	ppt. sol. acidi forti e HAc
5	Na ₂ HPO ₄	Sr ²⁺ + HPO ₄ ²⁻ = SrHPO ₄ (ambiente neutro) o Sr ₃ (PO ₄) ₂ (ambiente NH ₃)	bianco	ppt.

Note su tabella 3

- 1) Come per Tabelle 1 e 2, punto 1.
- 2) Nessuna osservazione.
- 3) Lavare il ppt. Aggiungere ammonio solfato e scaldare. Ripetere più volte. Si arriva a soluzione opalescente.
- 4) Scaldare per precipitare. Non lavare il ppt. Scaldare per sciogliere il ppt. in HAc.
- 5) Nessuna osservazione.

TABELLA 4 - Reazioni di Al³⁺ (Soluz. standard: AlCl₃ 0.1 M)

n°	Reagenti	Equazione	Colore	Note
1	NH ₃ 6 M	Al ³⁺ + 3 NH ₃ + 3 H ₂ O = Al(OH) ₃ + 3 NH ₄ ⁺	bianco	ppt. anfotero
2	NaOH dil.	Al ³⁺ + 3 OH ⁻ = Al(OH) ₃	bianco	ppt. anfotero
2a	NaOH 6 M	Al(OH) ₃ + OH ⁻ = [Al(OH) ₄] ⁻		Ridissoluzione del ppt. 2
2b	HCl 6M	Al(OH) ₃ + 3 H ⁺ = Al ³⁺ + 3 H ₂ O		Ridissoluzione del ppt. 2
3	NH ₄ H ₂ PO ₄	Al ³⁺ + H ₂ PO ₄ ⁻ = AlPO ₄ + 2 H ⁺	bianco	
4	Aluminon+Tamp.Ac. (spot test)*			
5	Alizarina S+Tamp.Ac. (spot test)**			

*Si aggiungono a due gocce di soluzione di alluminato in piastra, 2 gocce di tamp. Acetico e 1 goccia di aluminon (sale sodico dell'acido aurintricarbossilico). Dopo qualche minuto si osserva una lacca rossa

** Si aggiungono in piastra a poche gocce di sol. di alluminato 1 o 2 gocce di sol. Alizarina S: si osserva una colorazione violetta. Acidificando leggermente per HAc si forma un ppt. rosso. Interferenze da Fe⁺³, Co²⁺, Cu²⁺

Note su Tabella 4:

1) Aggiungere 1 goccia di NH₃ 6 M. Centrifugare.

2) Aggiungere 1 goccia di NaOH 2 M. Centrifugare.

2a) Sciogliere ppt. 2 in NaOH 6 M (circa 0.5 ml). Conservare la soluzione per test 4 e test 5.

2b) Sciogliere ppt. 2 in HCl 6 M (circa 0.5 ml).

TABELLA 5a - Reazioni di Fe²⁺ (Soluz. standard: FeSO₄ 0.1 M in H₂SO₄ 2 M)

n°	Reagenti	Equazione	Colore	Note
1	K₃[Fe^{III}(CN)₆]] 0.1 M	$\text{Fe}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = \text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{-}$	blu di Turnbull	complessazione
2	KNO₂ + H₂SO₄ 6 M	$2 \text{Fe}^{2+} + \text{NO}_2^{-} + 2 \text{H}^{+} = \text{FeNO}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	bruno	
3	NaOH 6 M	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^{-} = \text{Fe}(\text{OH})_2$	verde chiaro	si ossida all'aria a Fe(OH) ₃
3a	NH₃ 0.1 M	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{NH}_4^{+}$	verde chiaro	
4	Na₂CO₃ 0.1 M	$\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{FeCO}_3$	bianco	si ossida all'aria a Fe(OH) ₃
5	DMG + NH₃ 0.1 M		rosso	complesso solubile (a differenza di Ni ²⁺ DMG)

Note su Tabella 5a:

2) Poca soluzione standard diluita 2 volte. Aggiungere una spatolata di KNO₂ solido. Non agitare. Conservare la provetta ferma e tappata per diversi minuti. Osservare la formazione di un anello bruno alla base della provetta.

3 e 3a) Conservare la provetta in cui si è eseguito il saggio, aperta. Osservare imbrunimento del ppt. inizialmente verde.

4) Poche gocce di soluzione standard diluite 3 volte. Aggiungere NaOH goccia a goccia fino a pH neutro. Poi aggiungere Na₂CO₃.

5) A poca soluzione standard aggiungere 3-4 gocce di DMG, poi ammoniaca goccia a goccia senza agitare. Si osserva colorazione rossa sulla superficie del liquido.

TABELLA 5b - Reazioni di Fe³⁺ (Soluz. standard: FeCl₃ 0.1 M)

n°	Reagenti	Equazione	Colore	Note
1	NaOH, NH ₃ 6 M	$Fe^{3+} + 3 NH_3 + 3 H_2O = Fe(OH)_3 + 3 NH_4^+$	rosso fegato	ppt
2	K ₄ Fe ^{II} (CN) ₆ 0.1 M	$Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-} = Fe[Fe(CN)_6]^-$	blu di Prussia (esacianoferrato (II) di Fe(III))	complesso
3	K ₃ Fe ^{III} (CN) ₆ 0.1 M	$Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{3-} = Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$	bruno (esacianoferrato (III) di Fe(III))	complesso
4	NH ₄ SCN sol.sat (spot test)	$Fe^{3+} + 3 SCN^- = Fe(SCN)_3$	complesso rosso	estraz.in esone
5	NaF eccesso (s.)	$Fe(SCN)_3 + 6 F^- = FeF_6^{3-} + 3 SCN^-$		
6	Ferron (acido 7-iodio-8-idrossichinolin-5-solfonico) (Spot test)*			

* Una goccia della soluzione acida (pH 3-3.5) si pone in piastra e si aggiunge una goccia di sol. acq. di Ferron (0.1%) (reattivo giallo arancio). Compare una colorazione verde.

Note su Tabella 5b:

4) prelevare poca soluzione standard e diluire fino a provetta intera: tenere poco volume di questa soluzione diluita. Aggiungere una goccia PICCOLA di tiocianato. Diluire fino a metà provetta. Tenere poco volume di questa soluzione. Aggiungere 1 ml di esone e sbattere energicamente: la fase organica soprastante si colora di rosso, la fase acquosa sottostante torna giallo-verdina o si decolora. Conservare la fase organica colorata per il test 5.

5) Con un contagocce prelevare metà della soluzione organica ottenuta nel test 4. Aggiungere due punte di spatola di NaF solido: si osserva decolorazione.

TABELLA 6 - Reazioni di Cr³⁺ (Sol. standard: Cr(NO₃)₃ 0.1 M)

n°	Reagenti	Equazione	Colore	Note
1	NH₃ 6 M a freddo	$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{NH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} =$ $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3 \text{NH}_4^+$	verde-grigio	ppt.
1a	NH₃ eccesso	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 6 \text{NH}_3 =$ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 3 \text{OH}^-$	violaceo	complesso
2a	NaOH dil.	$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{OH}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3$	verde-grigio	
2b	NaOH 6 M	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- = \text{Cr}(\text{OH})_4^-$		
3	H₂O₂ 3% +NaOH 6 M	$2 \text{Cr}(\text{OH})_4^- + 3 \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{OH}^- =$ $2 \text{CrO}_4^{2-} + 8 \text{H}_2\text{O}$	giallo	
3a	H₂SO₄/HNO₃ dil	$2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	colorazione da giallo ad arancione	
3b	H₂O₂ 3%+ HNO₃ 3M	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}_2 =$ $2 \text{H}_2\text{CrO}_5 + \text{H}_2\text{O}$	Acido perossicromico blu	estraz. esone

Note su Tabella 6:

- 1) poca soluzione standard + 1 goccia di NH₃ 6 M. Centrifugare.
- 1a) Trattare ppt. 1 con un eccesso di NH₃ 15 M. Agitare con una bacchetta di vetro. Si ha dissoluzione non completa (rimane una opalescenza), ma si osserva complesso violaceo sulla superficie del liquido. Tenere la provetta tappata per osservare il complesso.
- 2a) poca soluzione standard + 1 goccia di NaOH 2 M. Centrifugare.
- 2b) Trattare ppt. 2a con 1 ml di NaOH 6 M → soluzione verdina.
- 3) poca soluzione standard + poca NaOH 6 M → soluzione verdina. Aggiungere H₂O₂ goccia a goccia fino a colorazione gialla. Conservare la soluzione per test 3a.
- 3a) poca soluzione 3 + 2 gocce H₂SO₄ 2 M + 1 goccia HNO₃ 2 M → arancione. Se si eccede con gli acidi compare complesso blu. Conservare la soluzione per test 3b.
2. 3b) Reazione di Barresville: Si aggiungono a 10 gocce di H₂O₂, 2 gocce di H₂SO₄ 2M o HNO₃ 3M e 10 gocce di esone. Si agita. Si aggiungono alcune gocce della soluzione 3a e si agita. La fase organica si colora di azzurro intenso. Tuttavia H₂CrO₅ è poco stabile, si riduce a Cr⁺³ a caldo ed in ambiente troppo acido.

TABELLA 7 - Reazioni di Mn^{2+} (Soluzione standard: $Mn(NO_3)_2$ 0.1 M)

n°	Reagenti	Equazione	Color e	Note
1	NaOH 2 M	$Mn^{2+} + 2 OH^- = Mn(OH)_2$	bianco	ppt. Si ossida all'aria a $Mn(OH)_3$
1a	NH ₃ 15 M	$Mn^{2+} + 2 NH_3 + 2 H_2O = Mn(OH)_2 + 2 NH_4^+$	bianco sporco	ppt. Si ossida all'aria a $Mn(OH)_3$.
1b	NH ₃ 15 M+ O ₂ (aria)	$4 Mn^{2+} + 8 NH_3 + O_2 + 10 H_2O = 4 Mn(OH)_3 + 8 NH_4^+$	bruno	ppt.
1c	H ₂ O ₂ 3%	$Mn(OH)_2 + H_2O_2 = MnO(OH)_2 + H_2O$	bruno	ppt.
2	NaBiO ₃ s. +HNO ₃	$2 Mn^{2+} + 5 NaBiO_3 + 14 H^+ = 2 MnO_4^- + 5 Bi^{3+} + 5 Na^+ + 7 H_2O$	viola	
2a	PbO ₂ + HNO ₃ conc. Reazione di Crums	$2 Mn^{2+} + 5 PbO_2 + 4 H^+ = 5 Pb^{2+} + 2 MnO_4^- + 2 H_2O$	viola	ppt.
3a	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ +HNO ₃	$Mn^{2+} + S_2O_8^{2-} + 2 H_2O =$ non accade nulla		
3b	sol.da 3a)+** Ag ⁺ (spot test)	$2 Mn^{2+} + 5 S_2O_8^{2-} + 8 H_2O = 2 MnO_4^- + 10 SO_4^{2-} + 16 H^+$		

Note su Tabella 7

1 e 1a) Osservare imbrunimento all'aria.

2a) A poca soluzione standard aggiungere 1 ml di HNO₃ conc. e poi una spatola di PbO₂. Scaldare. Lasciare raffreddare. Centrifugare. Versare il surnatante in altra provetta e diluire per vedere bene il colore viola.

3b) In piastra di porcellana (o tubo da saggio) si pongono una goccia di Mn^{2+} ; 1 goccia HNO₃; 1goccia di AgNO₃ 1% e qualche cristallo di (NH₄)₂S₂O₈. È consigliato scaldare.

TABELLA 8 - Reazioni di Ni²⁺ (Soluzione standard: NiCl₂ (verde) 0.1 M)

n°	Reagenti	Equazione	Colore	Note
1	NH ₃ dil.	Ni ²⁺ + 2 NH ₃ + 2 H ₂ O = Ni(OH) ₂ + 2 NH ₄ ⁺	verde	ppt.
1a	NH ₃ 6 M	Ni(OH) ₂ + 6 NH ₃ = Ni(NH ₃) ₆ ²⁺ + 2 OH ⁻	azzurro	complesso poco stabile
2	NaOH 6 M	Ni ²⁺ + 2 OH ⁻ = Ni(OH) ₂	verde	ppt. insolub. in eccesso di reattivo
3	Na ₂ CO ₃	Ni ²⁺ + CO ₃ ²⁻ = NiCO ₃	verde	ppt. sol. in NH ₃ e (NH ₄) ₂ CO ₃
4	Na ₂ HPO ₄	3 Ni ²⁺ + 4 HPO ₄ ²⁻ = Ni ₃ (PO ₄) ₂ + 2 H ₂ PO ₄ ⁻	verde	ppt.
5	DMG (spot test)	Ni ²⁺ + 2 HDMG = Ni(DMG) ₂ + 2 H ⁺	rosso	ppt.

Note su Tabella 8

1 e 1a) A poca soluzione standard aggiungere 2 gocce di NH₃ 2 M. Si osserva ppt. Aggiungere eccesso di NH₃ 6 M: si ottiene una soluzione azzurra.

2) A poca soluzione standard aggiungere 2 gocce di NaOH 6 M. Centrifugare. Trattare ppt. con eccesso di NaOH 6 M.

3) A poca soluzione standard aggiungere un ugual volume di soluzione di Na₂CO₃. Separare in due parti uguali e centrifugarle. Trattare i ppt. con ammoniaca (→ soluzione azzurra) e con un eccesso di (NH₄)₂CO₃ → ridissoluzione.

5) Procedura: In piastra di porcellana si pongono 1 o 2 gocce di soluzione e qualche cristallo di NaAc e 3 gocce di DMG (10 g/l in alcool).

TABELLA 9 - Reazioni di Co^{2+} (Soluzione standard: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (rosa) 0.1 M)

n°	Reagenti	Equazione	Colore	Note
1a	NH_3 dil.	$2 \text{Co}^{2+} + 2 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} = [\text{Co}(\text{OH})_2]\text{SO}_4 + 2 \text{NH}_4^+$	azzurro	ppt.
1b	NH_3 eccesso	$[\text{Co}(\text{OH})_2]\text{SO}_4 + 12 \text{NH}_3 = 2 \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{OH}^-$	azzurro	dissoluzione e complessazione
1c	sol. da 1b] + O_2	$4 \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + 4 \text{OH}^-$	bruno	redox
2	NH_4SCN sol.sat.	$\text{Co}^{2+} + 2 \text{SCN}^- = \text{Co}(\text{SCN})_2$ reazione di Vogel	azzurro	estrazione in esone (v. Fe^{3+})
3	$\text{Fe}^{3+} + \text{NH}_4\text{SCN}$ sat.	$\text{Fe}^{3+} + \text{Co}^{2+} + 5 \text{SCN}^- = \text{Co}(\text{SCN})_2 + \text{Fe}(\text{SCN})_3$	bruno	estraz.in esone
3a	sol.da 3a]+ NaF s.	$\text{Co}(\text{SCN})_2 + \text{Fe}(\text{SCN})_3 + 2 \text{F}^- = \text{Co}(\text{SCN})_2 + \text{FeF}_2^+ + 3 \text{SCN}^-$	rosa (acq.); blu (esone)	mascheramento del Fe^{3+}
4	KNO_2 s.+ HAc 6 M	$\text{Co}^{2+} + 7 \text{NO}_2^- + 2 \text{H}^+ + 3 \text{K}^+ = \text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	giallo (sale di Fisher)	ppt.
5	NaOH 2 M	$\text{Co}^{2+} + 2 \text{OH}^- = \text{Co}(\text{OH})_2$	rosa (a caldo) ← azzurro a freddo	ppt.
6	HCl conc.	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} \rightarrow \text{CoCl}_6^{4-}$	da rosa ad azzurro	
7	$(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ (reatt. di Mantegui)	$(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4] + \text{Co}^{2+} = \text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4] + 2 \text{NH}_4^+$	azzurro chiaro	formazione lenta ppt.

Note su Tabella 9

1a e 1b) A poca soluzione standard aggiungere 2 gocce di NH_3 2 M. Centrifugare. Trattare il ppt. con NH_3 15 M. La soluzione imbrunisce subito.

2) A poca soluzione standard aggiungere NH_4SCN solido fino a comparsa di colorazione blu deciso. Trasferire 2-3 gocce della soluzione così ottenuta in altra provetta e aggiungervi 2 ml di esone. Sbattere energicamente. La fase organica soprastante diventa blu mentre quella acquosa sottostante diviene incolore.

3) A poca soluzione standard aggiungere NH_4SCN solido fino a comparsa di colorazione blu deciso. In altra provetta porre poca soluzione di Fe^{3+} e diluirla fino a provetta intera. Unire le due soluzioni, ciascuna in piccola quantità. Si osserva colore rosso fegato. Aggiungere 2 ml di esone e conservare la provetta.

3a) Al campione bifasico ottenuto in 3 aggiungere NaF solido. La fase organica soprastante si colora di blu, la fase acquosa sottostante diviene incolore.

7) A poca soluzione standard aggiungere un ugual volume di reattivo di Mantegui. Attendere senza agitare ed osservare un ppt. azzurro intenso. In presenza di Zn^{2+} si ottiene rapidamente un ppt. azzurro intenso dovuto alla formazione del sale misto di $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

TABELLA 10 - Reazioni di Zn^{2+} (Soluzione standard: $ZnSO_4$ 0.1 M)

n°	Reagenti	Equazione	Colore	Note
1a	NaOH dil.	$Zn^{2+} + 2 OH^{-} = Zn(OH)_2$	bianco	ppt. a fiocchi solubile in acidi e alcali
1b	NaOH 6 M	$Zn(OH)_2 + 2 OH^{-} = Zn(OH)_4^{2-}$	incolore	anfoterismo
2a	NH ₃ dil.	$Zn^{2+} + 2 OH^{-} = Zn(OH)_2$	bianco	
2b	NH ₃ 6 M	$Zn(OH)_2 + 4 NH_3 =$ $Zn(NH_3)_4^{2+} + 2 OH^{-}$		
3	Na ₂ CO ₃	$Zn^{2+} + CO_3^{2-} =$ carbonati basici	bianco	ppt. composizione variab.
4	Na ₂ HPO ₄	$3 Zn^{2+} + 2 HPO_4^{2-} =$ $Zn_3(PO_4)_2 + 2 H^{+}$	bianco	ppt.
5	(NH ₄) ₂ Hg(SCN) ₄	$Zn^{2+} + (NH_4)_2Hg(SCN)_4 =$ $ZnHg(SCN)_4 + 2 NH_4^{+}$	bianco	ppt. cristallino. Interferenze: Co ²⁺ , Cu ²⁺
6	K ₄ Fe(CN) ₆ 0.1 M	$3 Zn^{2+} + 2K^{+} + 2[Fe(CN)_6^{4-}] =$ $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$	bianco	ppt. Solubile in alcali conc.
7	Ditizone (spot test)	$Zn(OH)_4^{2-} + 2 HDz =$ $Zn(Dz)_2 + 2 OH^{-} + 2 H_2O$		

Note su Tabella 10

1a e 1b) A poca soluzione standard aggiungere una goccia di NaOH 2 M. Si osserva ppt. bianco. Aggiungendo poche gocce di NaOH 6 M si osserva ridissoluzione. Conservare la soluzione per il test 7.

2a e 2b) A poca soluzione standard aggiungere una goccia di NH₃ 2 M.. Si osserva ppt. bianco. Aggiungendo poche gocce di N H₃ 6 M si osserva ridissoluzione.

5) Reattivo di Mantequi: La sensibilità viene aumentata per coppt. Con Cu(II) o Co(II). In piastra di porcellana per spot test si mettono 1 goccia di soluzione, 2 gocce di reattivo e:

a) una goccia di CuSO₄. (10 g/l) Si forma, a seconda della conc. di zinco, un ppt. violetto, verde scuro o nero. Il precipitato con solo Cu(II) è verde-giallo

b) una goccia di CoCl₂ o CoSO₄ (2g/L in HCl 0.5 N). Si forma ppt. blu. LoD 10 ppm.

6) A poca soluzione standard aggiungere una goccia di ferrocianuro. Si osserva ppt. Aggiungendo poche gocce di NaOH 6 M si osserva ridissoluzione.

7) Procedura: Una goccia di soluzione di zincato (ambiente basico) si pone in piastra di porcellana con una goccia di ditizone (sol. in esone). Si nota prima una aureola rossa poi una colorazione rossa generale.

TABELLA 11 - Reazioni di Cd²⁺ (Soluzione standard: CdCl₂ 0.1 M)

n°	Reagenti	Equazione	Colore	Note
1	HCl 6 M	$\text{Cd}^{2+} + 3 \text{Cl}^{-} = \text{CdCl}_3^{-}$		non si apprezza
2	KI 0.1 M	$\text{Cd}^{2+} + 4 \text{I}^{-} = \text{CdI}_4^{2-}$		
3	NH ₃ 6 M	$\text{Cd}^{2+} + 4 \text{NH}_3 = \text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$		non si apprezza. Coperto da ppt. bianco di Cd(OH) ₂ .
4	K ₄ Fe(CN) ₆ 0.1 M	$2 \text{Cd}^{2+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} = \text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	bianco giallino	ppt. a fiocchi
5	NaOH 6 M	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^{-} = \text{Cd}(\text{OH})_2$	bianco	ppt. non anfotero: in eccesso di NaOH 6 M. non accade nulla. Si scioglie in acidi

TABELLA 12 - Reazioni di Cu^{2+} (Soluzione standard: CuSO_4 0.1 M)

n°	Reagenti	Equazione	Colore	Note
1a	HCl 6 M	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^- = \text{CuCl}_4^{2-}$	verde azzurro	complesso
1b	KI 0.1 M	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{I}^- = \text{CuI} + 1/2 \text{I}_2$	bianco	ppt.
2	K_2CrO_4 1 M	$\text{Cu}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{CuCrO}_4$	ruggine	ppt.
3	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0.1M	$2\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} =$ $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	rosso fegato	ppt. a fiocchi
4	NH_3 6 M	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 =$ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	azzurro o nero (CuO) blu indaco	complesso
5	NaOH dil.	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cu}(\text{OH})_2$	Azzurro a freddo, verdino a caldo	ppt. a fiocchi
6	NaOH 6 M	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^- =$ $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	blu indaco	Meno intenso rispetto al complesso con ammoniaca.
7	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ s.+ NH_3 15 M	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4$ $\text{OH}^- =$ $\text{Cu}^0 + 2\text{SO}_3^{2-} + 4\text{NH}_3 + 2$ H_2O	rosso	ppt.

Note su Tabella 12.

1a) Il colore del complesso si distingue difficilmente da quello della soluzione di partenza.

1b) A poca soluzione standard aggiungere una goccia di KI. Centrifugare e osservare ppt. bianco, surnatante giallo.

4) Conservare il complesso blu indaco per test 7.

6) Conservare il complesso blu indaco per test 7.

7) Aggiungere HCl dil. al complesso ottenuto nel test 4 o a quello ottenuto nel test 6, nella quantità minima necessaria per avere scomparsa del colore blu e dissoluzione di tutto $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Aggiungere lentamente il ditionito: deve comparire un ppt. rosso di Cu^0 . Può essere necessario attendere a lungo.

TABELLA 13 - Reazioni di Pb²⁺ (Soluzione standard: Pb(NO₃)₂ 0.1M)

n°	Reagenti	Equazione	Color e	Note
1	HCl 2 M a freddo	$Pb^{2+} + 2 Cl^{-} = PbCl_2$	bianco	ppt. cristallino. Si scioglie completamente a caldo e riprecipita a freddo
1a	HCl 12 M	$PbCl_2 + Cl^{-} = PbCl_3^{-}$	incolore	complesso
2	NaBr	$Pb^{2+} + 2 Br^{-} = PbBr_2$	bianco	ppt. lattiginoso
3	NaF	$Pb^{2+} + 2F^{-} = PbF_2$	bianco	ppt.
4	H ₂ SO ₄ 6 M	$Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4$	bianco	ppt. sol. in (NH ₄ Ac) e parz. in acidi conc. (form. HSO ₄ ⁻)
5	CH ₃ COO NH ₄ 3 M	$PbSO_4 + 3 CH_3COO^{-} = Pb(CH_3COO)_3 + SO_4^{2-}$		
6	KI 0.1 M	$Pb^{2+} + 2 I^{-} = PbI_2$	giallo	ppt. Si scioglie a caldo e riprecipita a freddo in scaglie dorate
6a	KI in eccesso	$PbI_2 + I^{-} = PbI_3^{-}$		complesso
7	NaOH dil.	$Pb^{2+} + 2 OH^{-} = Pb(OH)_2$	bianco	ppt. Anfotero; sol. in eccesso reattivo; form. Pb(OH) ₃ ⁻
8	K ₂ CrO ₄ 1 M	$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} = PbCrO_4$	giallo	ppt. Ambiente acetico. Sol. in HNO ₃ e HCl conc.
9	NaOH 6M	$PbCrO_4 + 3 OH^{-} = Pb(OH)_3^{-} + CrO_4^{2-}$		

Note su Tabella 13.

1) 6 gocce di sol. t. + 3 gocce HCl 2 M. Centrifugare. Aggiungere al ppt. 10 gocce di acqua. Mettere a caldo. Aiutare la ridissoluzione a caldo con una bacchetta di vetro. Ottenuta la dissoluzione, conservare a temperatura ambiente ed osservare riformazione del ppt.

4) Poca sol. st. + 2 gocce H₂SO₄ 6 M. Conservare il ppt. per test 5.

6) Conservare ppt. per test 6a.

6a) poca dispersione ottenuta da 6+ 1 ml KI. Portare a provetta intera con acqua. Poca dispersione così ottenuta+ 1 ml KI, agitando con bacchetta. Si ottiene soluzione incolore. TUTTO A FREDDO.

7) In un tubo da saggio: poca sol. st. + 1 goccia NaOH 2 M→ppt. Aggiungendo 4 gocce di NaOH 6 M si ha dissoluzione.

TABELLA 14 - Reazioni di Bi³⁺ (Soluzione standard: BiCl₃ in HCl 6 M 0.1 M

n°	Reagenti	Equazione	Colore	Note
1	H ₂ O	$\text{BiCl}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{BiOCl} + 2 \text{H}^+ + 3 \text{Cl}^-$	bianco	ppt.
2	NaOH dil. eccesso	$\text{Bi}^{3+} + 3 \text{OH}^- = \text{Bi(OH)}_3$	bianco	ppt. a fiocchi
3	NH ₃ 6 M eccesso	$\text{Bi}^{3+} + \text{Cl}^- + 2 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Bi(OH)}_2\text{Cl} + 2 \text{NH}_4^+$	bianco	ppt. a fiocchi galleggianti.
4	KI 0.1 M eccesso	$\text{Bi}^{3+} + \text{H}^+ + 4 \text{I}^- = \text{HBiI}_4$	Giallo in acqua rosso in esone	Complesso da estrarre in esone. In difetto di ioduro forma BiI ₃ quasi nero.
5	Na ₂ Sn(OH) ₄ (fresco)	$2 \text{Bi(OH)}_3 + 3 \text{Sn(OH)}_4^{2-} = 2\text{Bi} + 3 \text{Sn(OH)}_6^{2-}$	nero	ppt.
6	Spot test: reazione con cinconina.			Una goccia di reagente si deposita su carta dal filtro. Si aggiunge una goccia di HCl dil. e una goccia di cinconina: Macchia arancione.

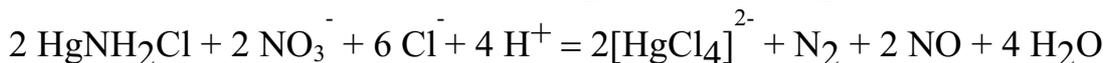
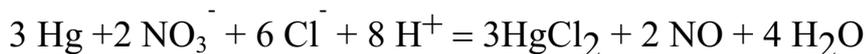
Note su Tabella 14.

- 1) Poca sol. st. diluita a provetta intera. Poca di questa soluzione ancora diluita a provetta intera: ppt. lattiginoso.
- 2) Poca sol. st. + NaOH 2 M goccia a goccia fino a ppt. bianco. Conservare per test 2a.
- 2a) Per sciogliere in eccesso di NaOH 6 M usare bacchetta e scaldare.
- 4) Poca sol. st. + KI → giallo. Poca soluzione in esone → rosso soprastante, giallo sottostante.

TABELLA 15a - Reazioni di dismutazione di Hg_2^{2+} (Soluzione standard: $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 0.1 M)

n°	Reagenti	Equazione	Colore	Note
1	NaOH 6 M	$\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{OH}^- = \text{Hg} + \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$	nero e giallo	ppt. Si vede solo nero.
2	KI in eccesso	$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2 \text{I}^- = \text{Hg} + \text{HgI}_4^{2-}$	Nero e giallo	ppt.
3	NaCl poi NH_3 6M	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{NH}_3 = \text{Hg} + \text{HgNH}_2\text{Cl} + \text{Cl}^- + \text{NH}_4^+$	nero e bianco (grigio)	ppt. Si scioglie in acqua regia*
3a	NH_3 6M	$2\text{Hg}_2^{2+} + \text{NO}_3^- + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = [\text{HgO} \text{HgNH}_2]\text{NO}_3 + 3\text{NH}_4^+ + 2\text{Hg}^0$	bianco e nero	ppt.

*Reazioni di dissoluzione:



Note su Tabella 15a.

3) Poca sol. st. + 2 gocce NaCl: ppt. bianco. Centrifugare. Al ppt. aggiungere 2 gocce di NH_3 6 M: ppt. bianco e grigio. Centrifugare. Aggiungere al ppt. così ottenuto 1 ml di acqua regia (da preparare in provetta a parte). SOTTO CAPP.

TABELLA 15b - Reazioni di Hg_2^{2+} (Soluzione standard: $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 0.1 M)

n°	Reagenti	Equazione	Colore	Note
1	K_2CrO_4 1 M	$\text{Hg}_2^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{Hg}_2\text{CrO}_4$	rosso	ppt.
2	HCl 6 M	$\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{Cl}^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_2$	bianco	ppt. solubile in HNO_3 conc. caldo con ossidazione
3	KBr	$\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{Br}^- = \text{Hg}_2\text{Br}_2$	bianco?	ppt.
4	KI 0.1 M	$\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{I}^- = \text{Hg}_2\text{I}_2$	Giallo-rosso	ppt.; sol. in eccesso di KI
5	NaOH 0.1M	$\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{OH}^- = \text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	nero	ppt.

Note su Tabella 15b.

2) Poca sol. st. + 1 goccia HCl 6 M: ppt. bianco. Al ppt. aggiungere 1 ml di HNO_3 conc. e scaldare: dissoluzione e soluzione limpida e trasparente.

4) 1 ml sol. st. + 1 goccia KI, provetta ferma: ppt. galleggiante. Basta sbattere e tale ppt. si ridiscioglie.

5) In un tubo da saggio diluire 20 volte NaOH 2 M. Aggiungerne poche gocce a poca sol. st.

TABELLA 15c - Reazioni di Hg²⁺ (Soluzione standard: Hg(NO₃)₂ 0.1 M)

n°	Reagenti	Equazione	Colore	Note
1	HCl 6 M	$\text{Hg}^{2+} + 4 \text{Cl}^- = \text{HgCl}_4^{2-}$		Non si apprezza
2	NaOH 6 M	$\text{Hg}^{2+} + 2 \text{OH}^- = \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$	giallo	ppt.
3	KI 0.1 M	$\text{Hg}^{2+} + 2 \text{I}^- = \text{HgI}_2$	rosso geranio	ppt.
3a	KI ecc.+2 H ⁺	$\text{HgI}_2 + 2 \text{I}^- = \text{HgI}_4^{2-}$		complesso
4	SnCl ₂ (fresco)	$2 \text{HgCl}_4^{2-} + \text{SnCl}_4^{2-} = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_6^{2-} + 4 \text{Cl}^-$	bianco	ppt. (redox)
4b	SnCl ₂ eccesso	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_4^{2-} = 2 \text{Hg} + \text{SnCl}_6^{2-}$	nero	ppt. (redox)
5	Lastra Cu	$\text{HgCl}_2 + \text{Cu} = \text{Hg}$ (amalgama) + CuCl ₂	specchi o lucido	Sparisce a caldo

Note su Tabella 15c.

3 e 3a) come 3 di Tabella 15b.

TABELLA 16 - Reazioni di Ag^+ (Soluzione standard: AgNO_3 0.1 M)

n	Reagent i	Equazione	Colore	Note
1	K_2CrO_4 1 M	$2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{CrO}_4$	rosso mattone	ppt. sol. in acidi forti. Insolubile in amb. acetico.
2	NaOH 6 M	$2 \text{Ag}^+ + 2 \text{OH}^- = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$		NaOH in dif. AgOH (giallino). NaOH eccesso Ag_2O (nero).
3	HCl dil.	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$	bianco	ppt. caseoso, parz. sol. in HCl conc. Sol. in NH_3 dil. e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, tiosolfato
3 a	HCl 12 M	$\text{AgCl} + \text{Cl}^- = \text{AgCl}_2^-$		Non si apprezza ad occhio
3 b	NH_3 6M	$\text{AgCl} + 2 \text{NH}_3 = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{Cl}^-$		L'aggiunta di HNO_3 riprecipita AgCl; l'aggiunta di KI precipita AgI (giallo)
4	KBr	$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}$	giallo pallido	Sol. in NH_3 6 M e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Insol. in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
4 a	NH_3 6M	$\text{AgBr} + 2 \text{NH}_3 = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{Br}^-$		
4 b	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{AgBr} + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{Br}^-$		
5	KI 0.1 M	$\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI}$	giallo	Insol. in NH_3 6M e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ Sol. in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
6	Soluz. da 4) + KI	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{I}^- = \text{AgI} + 2 \text{NH}_3$	giallo	
7	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{AgI} + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{I}^-$		

Note su Tabella 16

1) poca sol. st. + 1 goccia K_2CrO_4 : ppt. Al ppt. aggiungere 1 ml di ac. nitrico 6 M: soluzione arancione. Cosa succede in HCl 6 M?

3) Conservate il ppt. per test 3b.

3b) ppt. 3 + 2 ml NH_3 6 M: dissoluzione. Dividere in due parti: alla prima aggiungere HNO_3 e osservare ppt. bianco, alla seconda aggiungere KI e osservare ppt. giallo.

4b e7) Aggiungere qualche cristallo di tiosolfato e verificare ridissoluzione.

TABELLA 17 - Reazioni di As⁵⁺ (Soluzione standard: K₂HAsO₄ 0.1 M)

n°	Reagenti	Equazione	Colore	Note
1a	Miscela magnesiaca	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ = \text{MgNH}_4\text{AsO}_4$	bianco	ppt. cristallino. Sol. in acidi.
2	KI 0.1 M + HCl 6 M	$\text{AsO}_4^{3-} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{I}^- = \text{AsO}_3^{3-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$		Si estrae lo I ₂ in esone
3	(NH ₄) ₂ MoO ₄ + HNO ₃	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 12 (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 21 \text{H}^+ = (\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3 + 12 \text{H}_2\text{O} + 21 \text{NH}_4^+$	giallino	ppt. sol. in NH ₃
4	AgNO ₃	$3 \text{Ag}^+ + \text{AsO}_4^{3-} = \text{Ag}_3\text{AsO}_4$	marron e cioccol ato	ppt. sol. acidi e ammoniacca

Note su tabella 17

2) Poca sol st. + 1 goccia HCl + 2 gocce KI: colorazione gialla. Poca soluz. così ottenuta + 1 ml esone: la soluzione acquosa sottostante si decolora, quella organica si colora di giallo intenso.

4) Quale acido usare per sciogliere il ppt.?

TABELLA 18 - Reazioni di Sb^{3+} (Soluzione standard: SbCl_3 in HCl 6 M (SbCl_4^-))

n°	Reagenti	Equazione	Colore	Note
1	H_2O	$\text{Sb}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- = \text{SbOCl} + 2\text{H}^+$ $\text{SbOCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{HSbO}_2 + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ $2 \text{HSbO}_2 = \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	bianco	ppt. lattiginoso all'ebollizione
1a	NaOH dil. o NH_3	$2 \text{Sb}^{3+} + 6 \text{OH}^- = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$	bianco	Ppt. denso
1b	NaOH 6 M	$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 2 \text{OH}^- = 2 \text{SbO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$		
2	KI eccesso	$\text{Sb}^{3+} + 6 \text{I}^- + 3 \text{H}^+ = \text{H}_3\text{SbI}_6$	giallo aranciato	Complesso. Estrarre in esone. (cfr. con la reaz.4 della Tabella del Bismuto)
3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (solido)+ Tamp.Ac.	$2 \text{Sb}^{3+} + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{OS}_2 + 2 \text{SO}_4^{2-} + 6 \text{H}^+$	rosso arancione	ppt.
4	Fe met.+ HCl 6 M	$2 \text{Sb}^{3+} + 3 \text{Fe} = 2 \text{Sb} + 3 \text{Fe}^{2+}$	nero	ppt.
5	Zn met.+ HCl 6M	$2 \text{Sb}^{3+} + 3 \text{Zn} = 2 \text{Sb} + 3 \text{Zn}^{2+}$	nero	ppt.

Note su Tabella 18.

1) poca sol. st. + 3 ml acqua: ppt. bianco.

1a) poca sol. st. + 2 gocce NaOH dil.: ppt. bianco. Conservare la dispersione per test 1b.

1b) pochissima dispersione ottenuta in 1a + 1 ml NaOH 6 M: soluzione limpida.

2) pochissima sol. st. + 2 gocce KI: soluzione arancione ma limpida (se si forma ppt. aggiungere HCl fino a sua dissoluzione). Pochissima soluz. così ottenuta + 2 ml esone: estrazione in fase organica.

3) Aggiungere il tampone acetico alla sol. di Sb^{3+} (pH debolmente acido), scaldare fino all'ebollizione e aggiungere $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ senza agitare. Si forma un colore rosso-arancione sulla superficie dei cristalli.

4) In un tubo da saggio porre una punta di spatola di limatura di Fe metallico. Aggiungere poca soluz. standard. Si osserva la formazione di scaglette nere che si mescolano colle particelle grigio scuro di limatura.

5) In un tubo da saggio porre una perlina di limatura di Zn metallico. Aggiungere poca sol. standard. Si osserva annerimento.

TABELLA 19a - Reazioni di Sn²⁺ (Soluzione standard: SnCl₂ in HCl)

n°	Reagenti	Equazione	Colore	Note
1	NaOH dil.	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{OH}^- = \text{Sn}(\text{OH})_2$	bianco	ppt. anfotero. Sol. in eccesso di reag. e acidi minerali
1a	NaOH 6 M	$\text{Sn}(\text{OH})_2 + 2 \text{OH}^- = [\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$	incoloro	
1b	Sol. da 1a + calore	$\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-} = \text{SnO} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{OH}^-$	nero	nero all'ebollizione
2	HgCl ₂ + HCl 6 M	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{HgCl}_2 + 2 \text{Cl}^- = \text{SnCl}_4 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$	bianco	Se SnCl ₂ è in eccesso rispetto a HgCl ₂ la riduzione prosegue fino a Hg ⁰ (nero)
3	NH ₃ 6M	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{OH}^- = \text{Sn}(\text{OH})_2$	bianco	ppt. anfotero. Sol. in eccesso di reag. e acidi minerali
4	Zn met.+ HCl 6M	$\text{Sn}^{2+} + \text{Zn}^0 = \text{Sn}^0 + \text{Zn}^{2+}$	nero	ppt.
5	Cacotelina (spot test)			

Note su Tabella 19a

4) In ciascuno di due tubi da saggio porre una perlina di Zn metallico. Nel primo tubo aggiungere poco HCl 6 M, nel secondo aggiungere poca soluz. standard. Nel primo tubo si osserva totale dissoluzione del metallo, nel secondo tubo si osserva ricoprimento della perlina con uno strato nero.

5) Si impregna una striscia di carta da filtro con una sol. acquosa di cacotelina e si lascia asciugare. Sulla carta che si è colorata in giallo si pone un goccia della soluzione: si forma una macchia **rosso-violetta**. Si può eseguire anche su piastra o in tubo da saggio. Nel caso del tubo da saggio: poca cacotelina + poca sol. st. + calore. Per confronto: poca cacotelina + poca acqua + calore. Lasciare raffreddare: nel caso della sol. st. si osserva anello rosso sulla superficie della soluzione, che si è molto schiarita rispetto a quella di confronto.

TABELLA 19b - Reazioni di Sn⁴⁺ (Soluzione standard: SnCl₄ ottenuto ossidando SnCl₂ con H₂O₂)

n°	Reagenti	Equazione	Colore	Note
1	NaOH dil.	$\text{Sn}^{4+} + 4 \text{OH}^- = \text{Sn}(\text{OH})_4$	bianco	ppt. gelatinoso; sol. in acidi e basi
1a	NaOH 6 M	$\text{Sn}(\text{OH})_4 + 2 \text{OH}^- = [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$		
1b	HCl 6M	$\text{Sn}(\text{OH})_4 + 6 \text{HCl} = \text{SnCl}_6^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$		
2	Zn met.+ HCl 6M	$\text{Sn}^{4+} + 2 \text{Zn} = \text{Sn}^0 + 2\text{Zn}^{2+}$	nero	redox

- **Ricerca** dei **FLUORURI (Soluzione standard NaF 1 M)**
 - a) **Precipitazione di CaF_2** con CaCl_2 (bianco, mucillaginoso) scarsamente solubile in acidi. La precipitazione è molto lenta. Scaldare un po'.
 - b) **Saggio di Hagen.** SOTTO CAPPAA, CON GUANTI E OCCHIALI. Procedura: in una provetta pulita e asciutta si prepara una soluzione di dicromato partendo da alcuni cristalli di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e 1-2 mL di H_2SO_4 conc. Si scalda per la dissoluzione. Si bagna uniformemente con la soluzione il tubo da saggio in modo che si formi un velo uniforme. Si aggiunge una piccola porzione della sostanza da esaminare e si scalda con cautela. In presenza di fluoruri si ha l'attacco del vetro che perde le doti di bagnabilità. **GETTARE I CONTENUTI DELLE PROVETTE IN UN GRANDE RECIPIENTE PIENO D'ACQUA, SOTTO CAPPAA.**

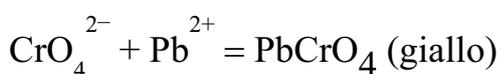
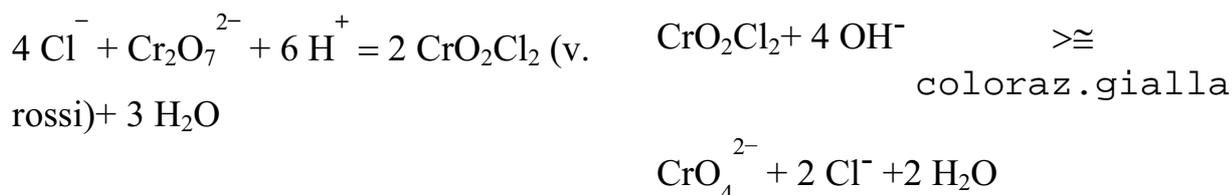
- **Ricerca** dei **CLORURI (Soluzione standard NaCl 0.1 M)**

a) **Precipitazione di AgCl** (bianco) con AgNO_3 . AgCl si scioglie poi in:

(i) NH_3 1M : formazione di $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

(ii) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: formazione di $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ e $\text{Ag}[(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$

b) **Saggio del cloruro di cromile**. Reazioni:



Procedura: SOTTO CAPPAA, CON GUANTI E OCCHIALI. Si prepara un gorgogliatore nel quale si pone NaOH 2 M. In un tubo da saggio pulito si aggiungono in pari quantità (pochi cristalli) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (solido) e la sostanza contenente Cl^- (solido). Si aggiungono 1-2 ml di H_2SO_4 conc. Si chiude il tubo e si collega al gorgogliatore contenente NaOH 2 M. Si scalda lentamente, per breve immersione in acqua di bagno-maria, agitando molto delicatamente. Si formano i vapori rossi di cloruro di cromile che danno nella soluzione basica la colorazione gialla del cromato. Il cromato si conferma precipitando PbCrO_4 con piombo acetato.

GETTARE I CONTENUTI DELLE PROVETTE IN UN GRANDE RECIPIENTE PIENO D'ACQUA, SOTTO CAPPAA.

- **Ricerca dei BROMURI: (Soluzione standard NaBr 0.1 M)**

a) **Precipitazione di AgBr** (giallastro) con AgNO_3 in HNO_3 . AgBr si scioglie in:

(i) NH_3 6 M per formazione di $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

(ii) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: analogamente a AgCl

Contrariamente ad AgCl non si scioglie in carbonato ammonico ed in ammoniaca diluita.

b) **Ossidazione in acqua di cloro e ipoclorito**. In ambiente acido per HCl o H_2SO_4 dil. si ha l'ossidazione a Br_2 che può essere estratto in esone (giallo). Un eccesso di reagente forma BrCl (giallo vinoso). SOTTO CAPPAA. Procedura: poca soluzione standard + 1 goccia H_2SO_4 6 M + 1 ml esone + 1 goccia NaClO 2 M. Sbattere e osservare il colore giallo in fase organica.

c) **Ossidazione con H_2SO_4 conc. caldo**. Per tutti i bromuri allo stato solido si sviluppano vapori bruni di Br_2 . SOTTO CAPPAA.

- **Ricerca degli IODURI: (Soluzione standard KI 0.1 M)**

a) **Precipitazione di AgI** (giallo) per AgNO_3 in ambiente acido per HNO_3 . Si scioglie in:

(i) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ analogamente agli altri alogenuri

(ii) Non si scioglie in NH_3 anche concentrata.

b) **Ossidazione con acqua di cloro ed ipoclorito**: In ambiente acido per HCl o H_2SO_4 dil. si forma I_2 estraibile in esone (arancione). Un eccesso di reagente porta alla ossidazione fino a IO_3^- (incolore) e quindi a decolorazione della fase organica. Procedura: poca sol. st. + 1 goccia H_2SO_4 6 M + 1 ml esone + 1 goccia NaClO 2 M. Si osserva colore bruno in fase acquosa. Sbattendo si osserva il colore arancione in fase organica. Aggiungere poi 4 gocce di NaClO e osservare decolorazione.

c) **Precipitazione di PbI_2** con $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. PbI_2 (giallo) è solubile a caldo e riprecipita a freddo (scaglie dorate).

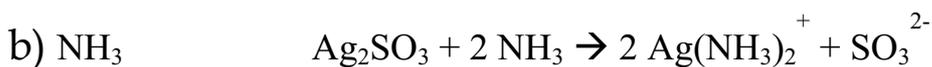
d) **Precipitazione di HgI_2** con HgCl_2 . Lo ioduro di mercurio (rosso geranio) si scioglie in eccesso di reattivo per formazione di tetraiodomercurato $[\text{HgI}_4]^{2-}$ (incolore). Procedura: poca soluzione standard + 2 gocce HgCl_2 : ppt. rosso persistente. A pochissima dispersione così ottenuta aggiungere goccia a goccia HgCl_2 fino a completa dissoluzione.

• **Ricerca** dei **SOLFITI**: (Soluzione standard: Na_2SO_3 0.1 M)

1) BaCl_2 ppt. BaSO_3 in ambiente neutro o deb. acido per HAc.

2) AgNO_3 ppt. Ag_2SO_3 in ambiente neutro.

Viene risolubilizzato in



c) eccesso di solfito formazione di complessi

3) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ si ha la riduzione in ambiente acido per HCl a Cr (III) (verde) con ossidazione a solfati. Procedura: pochi cristalli di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 10 gocce HCl 2 M. Aggiungere 1-2 gocce della soluzione così ottenuta ad 1 ml di sol. st.. Si osserva il colore verde del Cr (III).

4) KMnO_4 si ha la riduzione in ambiente acido per HNO_3 a Mn(II) (decolorazione) con ossidazione a solfati. Procedura: 10 gocce di sol. st. + 5 gocce HCl 6 M + 1 goccia KMnO_4 : si osserva decolorazione.

- **Ricerca** dei **SOLFATI**: (**Soluzione standard: Na₂SO₄ 1 M**)

- 1) Precipitazione del solfato di bario. Si precipita con **BaCl₂** o **Ba(NO₃)₂** in ambiente acido per HCl 6 M, LoD 100 ppm. La soluzione deve essere molto acida per evitare l'ossidazione a solfati di solfuri, solfiti e tiosolfati. BaSO₄ è bianco cristallino, poco solubile anche in HCl conc.
- 2) Precipitazione del solfato di piombo: Si precipita con **Pb(Ac)₂** acido per HAc o HNO₃. PbSO₄ (bianco cristallino) è solubile in
 - a) **H₂SO₄** per formazione del solfato acido (bisolfato).
 - b) **NaOH conc. o KOH conc.** per formazione di idrossipiombati (II).
Procedura: porre il precipitato di PbSO₄ in NaOH 6 M. Scaldare fino a completa dissoluzione.
 - c) **(NH₄)Ac** per formazione di complessi tipo [Pb(Ac)₄]²⁻. Procedura: il precipitato di PbSO₄ si separa per centrifugazione e si aggiunge 1ml di (NH₄)Ac 2 M. Si scalda. In caso di parziale dissoluzione del solfato di piombo, centrifugare nuovamente e ripetere la procedura sul rimanente fino a completa dissoluzione.

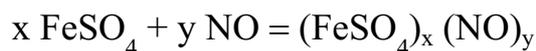
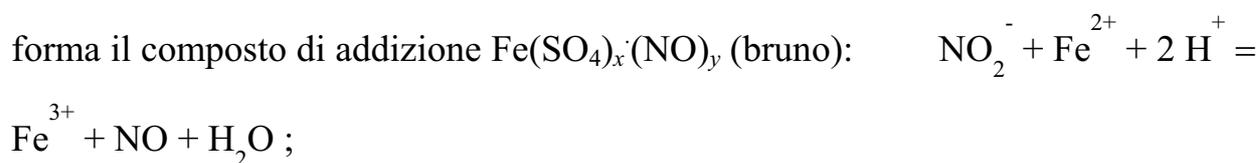
- **Ricerca** dei NITRITI (**Soluzione standard**: da preparare al momento dell'uso: in una provetta, 5 ml H₂O + 4 gocce H₂SO₄ 6 M + una spatola KNO₂ e infine tappare la provetta):

- 1) **H₂SO₄ 6 M.** SOTTO CAPPAA si ottiene la decomposizione dei nitriti con sviluppo di vapori rosso-bruni di ossido di azoto



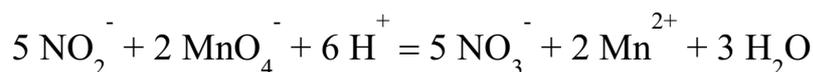
Procedura: 10 gocce sol. st. + 3 gocce H₂SO₄ conc. → vap. rossi

- 2) **FeSO₄ sat.** Si aggiunge alla soluzione di nitriti acida per HAc o H₂SO₄ dil. Si forma il composto di addizione Fe(SO₄)_x(NO)_y (bruno):



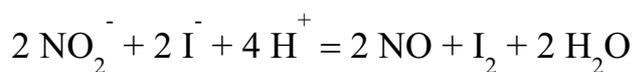
Procedura: 20 gocce sol. st. + pochi granelli di FeSO₄ (s). Non agitare. Tappare e lasciare a riposo → colore bruno.

- 3) **KMnO₄.** Si aggiunge alla soluzione dei nitriti acida per H₂SO₄ dil.: si ottiene l'ossidazione a nitrati



Procedura: 10 gocce sol. st. + 1 goccia KMnO₄ → decolorazione.

- 4) **KI.** Si aggiunge alla soluzione dei nitriti acida per H₂SO₄ dil. e si ottiene l'ossidazione a I₂ che può essere estratto in esone

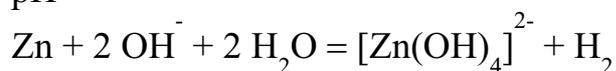


10 gocce sol. st. + 1 ml esone + 1 goccia KI → giallo in esone

- **Ricerca dei NITRATI (Soluzione standard: NaNO₃ 0.1 M).**

I nitrati, come i nitriti, non danno sali insolubili e quindi posso essere identificati solo mediante reazioni cromatiche o redox.

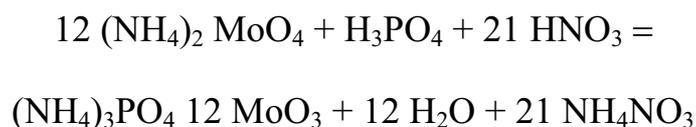
- 1) **Reazione di Griess.** Si riduce il nitrato a nitrito. In ambiente per acido acetico glaciale HNO₂ reagisce con una miscela di acido solfanilico e α-naftilammina (reattivo di Griess) per dare un colorante azoico rosso. 0.5 ppm LoD. Procedura: Sciogliere 0.1 g di α-naftilammina in 70 mL di H₂O e 30 mL di HAc conc. Si prepara separatamente una sol. di 0.5 g di acido solfanilico in 70 mL di H₂O e 30 mL di HAc. Si mescolano le due soluzioni e a 4 gocce di tale reattivo si aggiunge una goccia di soluzione diluita ca. 10 volte. (Non si esegue in laboratorio).
- 2) **FeSO₄ sat.** In ambiente acido per H₂SO₄ si ottiene lo stesso composto di addizione ottenuto per i nitriti. Procedura: 1 ml H₂SO₄ 2 M + 1 spatola FeSO₄ (s), agitare, centrifugare. Prelevare 10 gocce di surnatante ed aggiungerne 10 di sol. st. Poi si fanno scorrere lentamente lungo le pareti del tubo da saggio 8-10 gocce di H₂SO₄ conc. che per la maggiore densità si deposita sul fondo. Alla interfase comparirà un anello bruno. Interferenze possibili da bromuri, ioduri e cromati.
- 3) **Zn o lega di Devarda (Zn, Al, Cu).** In ambiente alcalino per NaOH si ottiene la riduzione dei nitrati a NH₃. Riconoscimento olfattivo e con cartina indicatrice di pH



Procedura: 10 gocce sol. st. + 1 punta di spatola di lega di Devarda + 10 gocce NaOH 6 M, poi tenere presso una fiamma (SOTTO CAPP): si sente odore di ammoniaca ed una cartina universale da pH posta sulla provetta diventa verde.

- **Ricerca dei FOSFATI (Sol. standard: Na₂HPO₄ 0.1 M):**

- 1) **AgNO₃**. Si ottiene in ambiente neutro il ppt. Ag₃PO₄ (giallo). Solubile in HNO₃ e NH₃.
- 2) **Miscela magnesiaca**. In ambiente tamponato a pH≅9 (tampone ammoniacale) si ha ppt. di fosfato di magnesio e ammonio (bianco cristallino). Aggiungendo AgNO₃ al ppt. esso diventa giallo, non istantaneamente a causa della sovrasaturazione (si consiglia di scaldare ed attivare la precipitazione sfregando sulla parete del tubo da saggio). Procedura: 6 gocce tampone ammoniacale + 3 gocce sol. st. + miscela magnesiaca → ppt. bianco.
- 3) **Reattivo molibdico**. In ambiente fortemente acido da HNO₃ si ha ppt. di molibdofosfato di ammonio (giallo). Procedura: 6 gocce sol. st. + 1 goccia HNO₃ conc. + eccesso di reattivo molibdico poi scaldare → ppt. giallo.



Il molibdofosfato di ammonio è solubile in NH₃ e anche in NH₄Ac. Interferenze: Le sostanze riducenti possono ridurre Mo(VI) a Mo(V) (blu), da cui l'acidificazione con HNO₃ conc. Fluoruri e cloruri vengono pure eliminati a con acido nitrico a caldo. LoD 100 ppm.

- **Ricerca degli OSSALATI (Sol. St.: $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.1 M).**

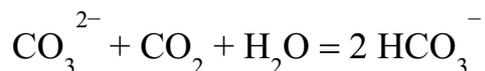
1) **AgNO₃**. Si ottiene ppt. Ag₂C₂O₄ (bianco) solubile in HAc diluito e in HNO₃.

2) **CaCl₂** Si ottiene ppt. di CaC₂O₄ (bianco) solubile in acidi forti ma non in HAc.

Procedura: il ppt. di ossalato di calcio si centrifuga, si lava con acqua, si centrifuga nuovamente e si aggiunge 1 ml HCl 6 M. Si ottiene la solubilizzazione del ppt. Si aggiunge 1 goccia di KMnO₄ e si ha la riduzione a Mn²⁺ (decolorazione) →
scrivere le reazioni

- **Ricerca dei CARBONATI (Sol. St.: Na₂CO₃ 0.1 M)**

1) **H₂SO₄** ed acidi forti. Si sposta l'acido carbonico con sviluppo di CO₂ che rende torbida l'acqua di barite (sol. satura di Ba(OH)₂) per formazione di BaCO₃ (bianco). Procedura: utilizzo dell'apposito gorgogliatore. La CO₂ sviluppata si può riconoscere facendola ancora gorgogliare in una sol. di Na₂CO₃ in presenza di indicatore fenolftaleina. La soluzione rossa si decolora per formazione di HCO₃⁻



Procedura: 10 gocce sol. st. + 2 gocce H₂SO₄ conc. poi tappare con gorgogliatore pieno di Ba(OH)₂ (o Na₂CO₃ + fenolftaleina) poi scaldare presso la fiamma (SOTTO CAPPAA): si sviluppa un gas che rende torbida l'acqua di barite (o decolora l'indicatore).

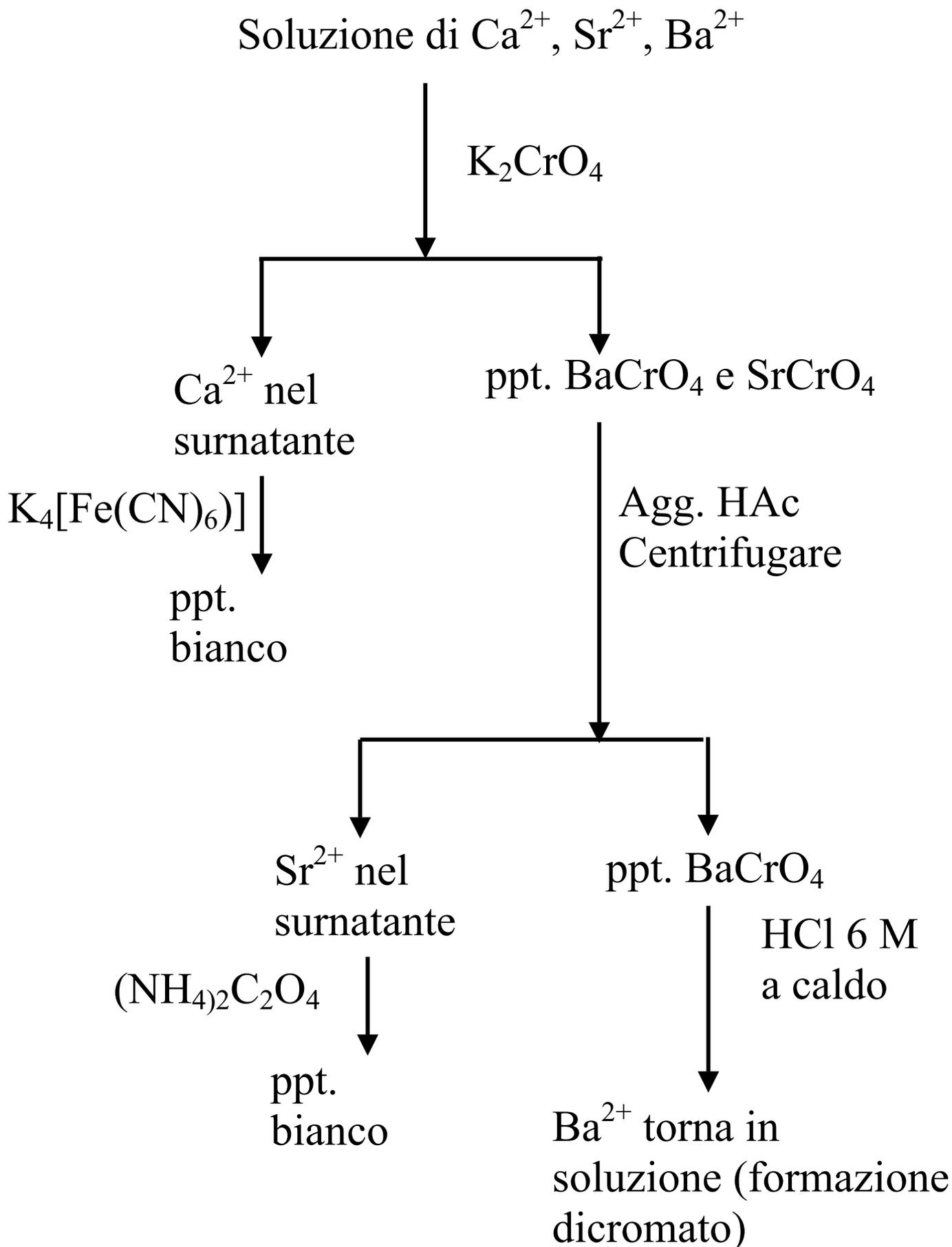
2) **AgNO₃**. In ambiente neutro si ha ppt. di Ag₂CO₃ (bianco) solubile in HNO₃ e NH₃.

3) **BaCl₂**. Si ha ppt. di BaCO₃ (bianco) solubile in acidi forti diluiti e HAc conc. con sviluppo di CO₂.

- **Ricerca degli ACETATI (Soluzione standard da preparare:**

1 spatola di sodio acetato in una provetta d'acqua):

- 1) **AgNO₃**. Si ha in ambiente neutro ppt. di AgAc (bianco). È necessario usare soluzioni piuttosto conc. in quanto è abbastanza solubile (vedi K_{ps}).
- 2) **FeCl₃** Si ha in ambiente neutro la formazione del complesso $[\text{Fe}_3(\text{Ac})_6(\text{OH})_2]^-$ (triferro di-idrossi-acetato) che ha un colore intenso (rosso-bruno). All'ebollizione si separa acetato basico di ferro (fioccoso).
- 3) **KHSO₄**. Aggiunto solido ad acetati solidi provoca lo sviluppo di HAc riconoscibile per via olfattiva. Procedura: 1 spatola CH₃COONa (s) + 1 spatola KHSO₄ (s). Sfregare con una bacchetta: odore d'aceto.



Un'aliquota di una soluzione ottenuta mescolando:
 Fe^{2+} (10 gocce), Fe^{3+} (10 g.), Al^{3+} (20 g.), Cr^{3+} (20 g.)

