

UN SISTEMA RAPIDO PER LA SEPARAZIONE DEI CATIONI DEL «SECONDO GRUPPO»

G. Giacomo Guilizzoni

Rivista: «Professionalità»

11/1989

Le esercitazioni di analisi qualitativa sistematica in scala semimicro, malgrado il chimico disponga di sofisticate apparecchiature, rivestono tuttora grande importanza didattica. Soltanto procedendo alla ricerca dei cationi e degli anioni presenti in una misteriosa quanto improbabile miscela di sostanze consegnatagli, lo studente impara ad usare i reagenti ed è in grado di conoscere, e non dimenticare, l'aspetto fisico, il colore, la solubilità, la pericolosità e tante altre caratteristiche di numerose sostanze che incontrerà e con le quali forse dovrà combattere nel corso della sua attività professionale.

La ricerca dei cationi del II gruppo ha sempre costituito la fase più difficile e sgradevole delle esercitazioni, e ciò per vari motivi: il numero elevato dei cationi, l'uso dell'acido solfidrico (tossico e di odore disgustoso) e dell'inaffidabile ammonio polisolfuro, le difficoltà che si incontrano nella regolazione del pH della soluzione per la precipitazione dei solfuri e altri.

Sono stati proposti vari metodi di analisi qualitativa sistematica senza l'impiego dell'acido solfidrico (*L. Meites, Handbook of analytical chemistry - McGraw-Hill*). Uno di questi, dovuto M.V. Alvarez Querol e C.L. Wilson (*Mikrochemie, XXXVI e XXXVII*) è stato rielaborato da chi scrive usando EDTA come agente complessante e reattivi organici non richiedenti l'uso del microscopio come nel lavoro citato, basato sulla suddivisione dei cationi in tre gruppi. Tali metodi sembrano tuttavia non aver incontrato il favore degli insegnanti per lo scarso valore didattico e la forza della tradizione.

Anche le proposte di sostituire l'acido solfidrico con reattivi organici (tiourea, tioanilide, tioacetammide, etilammonio etilditiocarbammato e altri) non sembra abbiano riscosso molti consensi.

L'acido solfidrico, pur essendo tossico e infiammabile, purchè prelevato con cautela da una piccola bombola posta sotto una cappa di

aspirazione, è tollerabile in un laboratorio ove operano 20-25 studenti. Sono finiti i tempi in cui si preparava l'acido solfidrico da ferro solfuro e acido cloridrico, operando nei rudimentali apparecchi di Kipp: soprattutto nella fase di scarico dei kipp il laboratorio di analisi qualitativa, da antro di streghe quale è rimasto in parte, diventava un girone dantesco.

Nel metodo descritto più avanti, elaborato e rielaborato da di scrive nel corso di più anni scolastici, insieme agli studenti dell' ITIS «Cobianchi» di Verbania (VB), il maleodorante ammonio polisolfuro, usato per la separazione di arsenico, antimonio e stagno dagli altri cationi, è stato sostituito con acido nitrico. Oltre al cattivo odore e alla velenosità, l'ammonio polisolfuro presenta altri inconvenienti. Quando si acidifica la soluzione dei tiosali, ad esempio, insieme ai solfuro di arsenico, antimonio e stagno si verifica un'abbondante, indesiderabile precipitazione di zolfo. Nell'ammonio polisolfuro sono inoltre un poco solubili anche i solfuri di rame e bismuto per cui, quando si acidifica la soluzione dei tiosali, il precipitato può apparire nero o bruno anziché giallo o arancione e le ricerche di As, Sb e Sn sono disturbate.

Abbiamo anche sostituito alcuni reattivi usati tradizionalmente per la ricerca dei cationi del II gruppo.

* Il potassio cianuro, molto tossico, è stato bandito dal laboratorio di analisi qualitativa, frequentato da giovanissimi studenti alle prime armi, con gran sollievo degli insegnanti responsabili delle esercitazioni. La ricerca del cadmio in presenza di rame, senza dover ricorrere a reattivi organici dimostratisi poco adatti, si esegue ancora con il metodo tradizionale ma il rame, anziché essere complessato dal potassio cianuro come tetracianocuprato(I), viene fatto precipitare allo stato metallico mediante riduzione con sodio tetraossodisolfato(III) (sodio ditionito); lo ione cadmio non è ridotto in soluzione basica per ammoniacca.

* La ricerca dell' arsenico si esegue direttamente su un'aliquota della soluzione. Ciò è possibile perché soltanto i solfuri di arsenico sono solubili nell'ammonio carbonato.

* Per la ricerca dello stagno è stato adottato il semplicissimo e infallibile test della fiammella, purtroppo ancora poco noto, in sostituzione di altre reazioni più macchinose e meno sicure.

* Per la ricerca di antimonio e bismuto, tra i numerosi reattivi sperimentati, i più adatti si sono rivelati rispettivamente il verde malachite e la tiourea.

* Le difficoltà che si incontrano nel precipitare i solfuri prima a pH 0 e poi a pH 2,2 sono state risolte immettendo un indicatore direttamente nella soluzione, anzichè ricorrere ai saggi «alla tocca» su cartine indicatrici. L' ammoniaca viene aggiunta mediante una piccola buretta fino al viraggio. Dopo prove con vari indicatori, anche poco comuni, aventi basse zone di viraggio, la scelta è caduta sul blu timolo in soluzione idroalcolica, di colore violetto a pH 0; arancione a pH 2,2; gialla a pH superiori. L'eventuale colorazione delle soluzione non costituisce un ostacolo.

Ma ecco nei dettagli la parte sperimentale dedicata alle ricerche di arsenico, antimonio, stagno, piombo, bismuto, rame e cadmio.

Ricerca dell'arsenico

Si acidifica un'aliquota di soluzione con acido cloridrico conc., si riscalda a 60-70 °C e si immette acido solfidrico. Si centrifuga e si lava il precipitato con acqua fino ad allontanare tutto l'acido cloridrico trattenuto. Il precipitato si diluisce con poca acqua e un grosso aggregato di cristalli di ammonio carbonato. Si centrifuga. Il residuo non interessa. La soluzione si trasporta in una provetta cilindrica. Si preparano un batuffolo di cotone imbevuto di piombo acetato e un quadratino di carta da filtro trattata con qualche goccia di mercurio(II) cloruro. Si acidifica cautamente con acido cloridrico conc.: in presenza di forti quantità di arsenico può formarsi un precipitato giallo. Si aggiunge un granello di zinco, si introduce rapidamente il batuffolo nella provetta e si pone il quadrato di carta da filtro sull'imboccatura: in presenza di **arsenico** si sviluppa arsano e sulla cartina si forma una macchia giallo-bruna. L'acido solfidrico che si sviluppa insieme all'arsano colorerebbe la cartina in nero ma è bloccato dal piombo acetato.

Precipitazione degli altri solfuri

Prima di eseguire la precipitazione è necessario allontanare cloro, bromo, iodio, ossidi di azoto prodotti da cloruri, bromuri, ioduri, nitriti o nitrati eventualmente presenti, mediante prolungato riscaldamento della soluzione. Alla soluzione, contenuta in una provetta conica, si aggiungono 2 gc di blu timolo; se la soluzione non diventa violetta occorre aggiungere qualche goccia di acido cloridrico conc. per portare il pH a 0. Si riscalda a 60-70 °C, si immette acido solfidrico e si lava il precipitato con poca acqua.

Si trasporta la soluzione in un piccolo matraccio conico e si riscalda dolcemente, a lungo, sotto la cappa, fino a completa eliminazione dell'acido solfidrico. Si aggiungono ancora 2 gc di blu timolo e si fa gocciolare nella soluzione, per mezzo di una piccola buretta, ammoniacca molto diluita (preparata al momento dell'uso mescolando 1 vol. di ammoniacca diluita del reagentario con 2 vol. di acqua) fino a colorazione arancione. Se la soluzione diventa gialla il pH è troppo alto, per cui occorre riacidificare agitando nella soluzione una bacchettina di vetro bagnata con acido cloridrico diluito. Quando, per aggiunta di ammoniacca, la soluzione si intorbida, si interrompe l'aggiunta della base anche se la colorazione del blu timolo è ancora viola. Si travasa la soluzione in una provetta conica, si riscalda a 60-70 °C e si immette acido solfidrico per precipitare i solfuri, operando come a pH 0.

Attacco dei solfuri con acido nitrico

I solfuri precipitati a pH 0 e/o a pH 2,2 si introducono in un piccolo crogiolo di porcellana e si trattano con poco acido nitrico conc.: la reazione inizia a freddo e si completa riscaldando il tutto su una piccolissima fiamma, fin quasi a secco, operando sotto la cappa. I solfuri passano in soluzione come nitrati, ad eccezione dei solfuri di antimonio e stagno che vengono ossidati ad acido antimonio e acido stannico bianchi, insolubili (come avviene nell'analisi di bronzi e ottoni). Il solfuro di piombo in parte si ossida a solfato insolubile; i solfuri di arsenico si ossidano ad acido arsenico solubile, che non interferirà nelle ricerche degli altri cationi e così pure le tracce di stagno e antimonio che passano in soluzione. Si riprende con poco acido nitrico diluito, si riscalda leggermente per sciogliere gli eventuali idrossonitrati poco solubili e si travasa la soluzione in una provetta conica. Si centrifuga ottenendo un *residuo I* e una *soluzione I*.

Analisi del residuo I

Si trasporta in un crogiolo di porcellana e si tratta con acido cloridrico conc. e un granello di zinco: in presenza di antimonio si separa antimonio nero; in presenza di stagno, stagno grigio, spugnoso. Prima che termini la reazione, si agita la sospensione con una provetta cilindrica ben pulita esternamente, piena d'acqua, e la si porta alla sommità del dardo della fiamma bunsen: in presenza di **stagno** il fondo della provetta appare avvolto

da caratteristiche fiammelle azzurre. Terminata la reazione, si travasa la sospensione in una provetta conica e si centrifuga, lavando con acqua. La soluzione non interessa mentre il residuo si tratta con acido cloridrico diluito e dopo un certo tempo di centrifuga di nuovo: soltanto lo stagno passa in soluzione. La soluzione non interessa mentre il residuo si tratta con poco acido cloridrico conc. e qualche goccia di acqua ossigenata, riscaldando fino a soluzione completa e ancora fino a scomparsa dell'odore di cloro. Alla soluzione si aggiungono 2-3 gc di verde malachite e circa 0,5 ml di toluene. Si chiude la provetta con un tappo di sughero e si agita energicamente. Lasciando in riposo, lo strato superiore di toluene si colora in blu-verde se presente **antimonio**. Lo strato acquoso è comunque colorato in verde.

Analisi della soluzione I

Si trasporta la soluzione in un crogiolo di porcellana, si aggiungono 2-3 gc di acido solforico conc. e si riscalda su una piccolissima fiamma, sotto la cappa, fino a sviluppo di fumi bianchi. Si lascia raffreddare, si riprende con etanolo-acqua 1:1 (in cui $PbSO_4$ è meno solubile che in acqua) e si centrifuga ottenendo un residuo II e una soluzione II.

<i>Analisi del residuo II</i>	<i>Analisi della soluzione II</i>
<p>Si dibatte con ammonio acetato, si centrifuga e alla soluzione si aggiunge potassio cromato: in presenza di piombo si ottiene un precipitato giallo. In alternativa, anziché centrifugare si filtra e, dopo lavaggio con acqua, si versa direttamente sul filtro qualche goccia del reattivo di Tananaev: in presenza di piombo si</p>	<p>Si aggiunge ammoniaca conc. fino a reazione basica: la formazione di un precipitato bianco gelatinoso può indicare la presenza del bismuto; la comparsa di una colorazione azzurra indica la presenza del rame. Quando si forma un precipitato si centrifuga ottenendo un residuo III e una soluzione III.</p> <p><i>Analisi del residuo III.</i></p> <p>Si scioglie il residuo III in acido nitrico dil., riscaldando leggermente; se necessario, si centrifuga e alla soluzione si aggiunge qualche goccia di tiourea: in presenza di bismuto si manifesta una colorazione gialla.</p>

<p>manifesta una colorazione arancione.</p>	<p><i>Analisi della soluzione III</i></p> <p>In assenza di rame la soluzione è incolore ed in essa si può individuare il cadmio introducendo acido solfidrico: precipitato giallo. In presenza di rame si aggiunge un poco di sodio ditionito e si riscalda nel bagnomaria per almeno 10 minuti, aggiungendo ancora ammoniaca se questa si allontana. Si centrifuga il rame separatosi; se la soluzione è ancora debolmente colorata si ripete il trattamento con sodio ditionito e ammoniaca. Si centrifuga e nella soluzione si immette acido solfidrico: un precipitato giallo indica la presenza del cadmio. L'arsenico, se presente, in soluzione basica non può precipitare come solfuro e quindi non interferisce.</p>
---	--

Reattivi particolari

Blu timolo – Soluzione allo 0,4 % in etanolo-acqua 1:1.

Sodio tetraossodisolfato (III) (sodio ditionito, sodio idrosolfito) in polvere.

Tananaev, rattivo di – Si mescolano al momento dell'uso qualche goccia di stagno(II) cloruro e un ugual numero di gocce di potassio ioduro.

Tiourea – Soluzione acquosa al 5 %.

Toluene.

Verde malachite – Soluzione acquosa al 2 %, poco stabile.