

CORSO DI CHIMICA ANALITICA

Dr. Ing. ADOLFO FERRARI

PROF. DI CHIMICA GENERALE
E DI CHIMICA ANALITICA
NELLA R. UNIVERSITÀ DI PARMA

Dr. Ing. GIULIO NATTA

PROF. DI CHIMICA INDUSTRIALE
NEL R. POLITECNICO DI MILANO

CORSO DI CHIMICA ANALITICA

VOLUME PRIMO

CHIMICA ANALITICA GENERALE E QUALITATIVA

RISTAMPA DALLA PRIMA EDIZIONE



BIBLIOTECA CENTRALE



54020

1943 - XXI
LIBRERIA EDITRICE POLITECNICA
DI CESARE TAMBURINI FU CAMILLO
MILANO
Via G. Pascoli, 55 - Via Manzoni, 50

PROPRIETÀ LETTERARIA RISERVATA

498



POLITECNICO
BIBL. CENTRALI
INGEGNERIA

B I
0594

00V 54020

INDICE

INTRODUZIONE	I
NOZIONI FONDAMENTALI DI CHIMICA	
Molecole, atomi e ioni	2
Valenze e formule chimiche	6
Sulle reazioni chimiche. Equilibrii	8
Proprietà delle soluzioni	10
La dissociazione elettrolitica	10
Dissociazione graduale	16
Idrolisi	18
Azioni reciproche tra gli ioni in soluzione	19
La neutralizzazione e gli indicatori	21
Ossidazione e riduzione	24
LE OPERAZIONI ANALITICHE	29
Operazioni analitiche con separazione di fasi:	
<i>Separazione di un solido da un liquido</i>	30
Filtrazione	30
La decantazione	33
Lavaggio	33
Essiccamento	36
La dialisi	37
<i>Separazione di un liquido da un liquido</i>	37
<i>Separazione di un solido da un solido</i>	38
<i>Separazione di un solido (o di un liquido) da un gas</i>	38
Operazioni analitiche con formazione di nuove fasi:	
La dissoluzione	39
La precipitazione	41
La cristallizzazione (Analisi microchimica)	48
<i>Separazione delle sostanze volatili da quelle che non lo sono o lo sono difficilmente.</i>	
La evaporazione	52
La distillazione	53
La calcinazione	54
La sublimazione	58

ANALISI QUALITATIVA

SAGGI PRELIMINARI PER VIA SECCA	60
Metodi d'esame delle sostanze per via secca	
I. Riscaldamento della sostanza in tubicino chiuso ad una estremità ...	62
II. Riscaldamento in tubicino aperto alle due estremità	65
III. Riscaldamento della sostanza mescolata con ossido di calcio o con carbonato sodico in tubicino chiuso ad una estremità	66
IV. Riscaldamento della sostanza mescolata con tiosolfato sodico (iposolfito) in tubicino chiuso ad una estremità	66
V. Colorazione della fiamma per riscaldamento della sostanza sul filo di platino	67
Analisi spettroscopica	69
VI. Comportamento della sostanza sul carbone al cannello ferruminatorio	76
VII. Comportamento degli ossidi metallici alla perla al sal di fosforo e al borace	81
VIII. Ricerca dei composti solforati e degli acidi dello zolfo	84
IX. Ricerca dei composti fosforati e solforati e degli acidi del fosforo e dello zolfo	84
X. Comportamento della sostanza con acido solforico diluito e con acido solforico concentrato o bisolfato potassico	85

ANALISI PER VIA UMIDA

Dissoluzione della sostanza	87
Caratteri analitici degli ioni e loro classificazioni	92

RICERCA SISTEMATICA DEI CATIONI

I Gruppo. Gruppo del rame. — Ioni i cui solfuri sono insolubili negli acidi e nel solfuro ammonico	95
Argento	95
Mercurio	99
Piombo	106
Separazione degli ioni Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	110
Rame	111
Cadmio	116
Bismuto	118
Separazione degli ioni Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+}	121
II Gruppo. Gruppo dello stagno. — Metalli i cui solfuri sono insolubili negli acidi e solubili nel solfuro ammonico	123
Arsenico	124
Antimonio	130
Stagno	134
Separazione dello stagno, dell'arsenico e dell'antimonio	139
Oro	141
Platino	142
Separazione del secondo gruppo in presenza dell'oro e del platino	143

III Gruppo. Gruppo dell'alluminio. — Ioni che precipitano allo stato di idrati con ammoniaca in presenza di cloruro ammonico	145
Alluminio	145
Cromo	150
Ferro	153
Uranio	159
Separazione degli elementi del III Gruppo	161
IV Gruppo. Gruppo dello zinco. Ioni che non precipitano con eccesso d'ammoniaca in presenza di cloruro ammonico, ma precipitano con solfuro ammonico	167
Zinco	167
Manganese	170
Nichelio	175
Cobalto	179
Separazione degli ioni Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+}	182
V Gruppo. Gruppo del calcio. — Ioni che precipitano con carbonato ammonico in presenza di cloruro ammonico, mentre non precipitano coll'idrogeno solforato, coll'ammoniaca e col solfuro ammonico.	183
Calcio	185
Stronzio	187
Bario	189
Separazione degli ioni Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}	190
VI Gruppo. — Ioni che non sono precipitati da nessuno dei precedenti reattivi di gruppo	192
Magnesio	192
Metalli alcalini	195
Litio	196
Sodio	197
Potassio	199
Ammonio	203
Separazione degli ioni Mg^{2+} , K^+ , Na^+ e Li^+	205

RICERCA DEGLI ANIONI

GLI ALOGENI	208
Ricerca del cloro, bromo e iodio nei non elettroliti	210
Acidi alogenidrici	211
Acido fluoridrico	211
Acido cloridrico	213
Acido bromidrico	216
Acido iodidrico	218
Acidi ossigenati degli alogeni	220
Acido ipocloroso	220
Acido clorico	221
Acido perclorico	223
LO ZOLFO E I SUOI ACIDI	224
Acido solfidrico	225
Acido solforoso	229
Acido tiosolfurico	231
Acido solforico	234

ACIDI DEL CROMO	235
Acido cromico e bicromico	235
L'AZOTO E I SUOI ACIDI	237
Acido nitroso	238
Acido nitrico	241
IL FOSFORO E I SUOI ACIDI	244
Acido ipofosforoso	246
Acido fosforoso	247
Acido fosforico	248
Acido pirofosforico	250
Acido metafosforico	251
ACIDI DELL'ARSENICO	251
Acido arsenioso	251
Acido arsenico	252
IL CARBONIO, I SUOI DERIVATI E I SUOI ACIDI	253
Acido carbonico	256
Acido cianidrico	259
Acido solfocianico	261
Acido ferrocianidrico	263
Acido ferricianidrico	265
IL SILICIO E I SUOI ACIDI	266
Acidi silicici	266
Acido fluosilicico	269
IL BORO E I SUOI ACIDI	271
Acido borico	272
<i>Perossido d'idrogeno</i>	274
Peracidi	275
Acido persolforico	276
Acido monopersolforico	277
Acido percarbonico	278
Acido perborico	278
ACIDI ORGANICI	279
Acido formico	280
Acido acetico	282
Acido ossalico	283
Acido tartarico	285
Acido citrico	287
Acidi aromatici	
Fenolo	289
Acido benzoico	290
Acido salicilico	292
Acido gallico	293
Acido pirogallico o pirogallolo	294
Acido tannico	294
RICONOSCIMENTO DEGLI ANIONI	296
<i>Preparazione della soluzione per la ricerca degli anioni</i>	297
Trattamento del precipitato	298
Trattamento del filtrato	298

SEPARAZIONE DEGLI ANIONI	300
Anioni del primo gruppo	
a) Solfati	302
b) Fluosilicati	305
Anioni del secondo gruppo.	
a) Ossalati	305
b) Fluoruri	307
c) Cromati e bicromati	307
d) Solfiti e tiosolfati	307
e) Solfuri, solfiti e tiosolfati	308
Anioni del terzo gruppo.	
a) Fosfati	309
b) Arseniti e arseniati	309
c) Borati	309
d) Silicati	310
e) Carbonati	310
f) Tartrati	311
Anioni del quarto gruppo.	
a) Cloruri, bromuri e ioduri	312
b) Cloruri accan' i cianuri	315
c) Ricerca dei cianuri	316
d) Ferrocianuri e ferricianuri	317
e) Ipcloriti	318
f) Solfocianati	318
g) Solfuri	318
Anioni del quinto gruppo.	
a) Nitrati	319
b) Nitriti	320
c) Acetati	321
d) Clorati	322
e) Perclorati	323
SEPARAZIONE SISTEMATICA DEGLI ANIONI	323
Separazione degli ioni del I, II e III gruppo	323
Separazione degli ioni del IV gruppo	327
Cenno sulla ricerca di alcuni acidi organici	329
REAZIONI DI ALCUNI ELEMENTI RARI	
Elementi del primo gruppo	330
<i>Metalli del gruppo del platino</i>	330
Rutenio	331
Osmio	332
Rodio	333
Iridio	334
Palladio	335
Separazione dei metalli del gruppo del platino	336

INTRODUZIONE

La chimica analitica è l'applicazione delle reazioni chimiche al riconoscimento ed alla separazione dei componenti (elementi o gruppi atomici) di un composto o di una miscela di composti.

Essa si può suddividere in tre grandi parti:

1° l'**analisi qualitativa** che insegna a individuare i componenti presenti nella sostanza da analizzare;

2° l'**analisi quantitativa** che insegna a separare i componenti stessi e a determinarne le proporzioni;

3° l'**analisi dei prodotti di uso industriale** che in questi prodotti determina la percentuale delle sostanze utili e delle impurezze nocive. Pur valendosi dei metodi generali dell'analisi qualitativa e quantitativa si differenzia da queste perchè, dovendo servire a scopi prevalentemente pratici, viene condotta con metodi rapidi e semplificati.

Elementi del secondo Gruppo	337
Selenio	337
Tellurio	339
Molibdeno	340
Separazione degli elementi del secondo gruppo in presenza di selenio, tellurio e molibdeno	341
Germanio	342
Elementi del terzo Gruppo.	
Indio	343
Berillio	344
Zirconio	345
Torio	347
Ittrio	348
<i>Metalli della cerite.</i>	
Cerio	349
Lantanio	350
Praseodimio e neodimio	351
Metodi di separazione dei metalli della cerite	351
Niobio	352
Tantalio	354
Titanio	355
Ricerca degli elementi rari del III Gruppo	356
Elementi del quarto Gruppo.	
Tallio	360
Gallio	361
Wolframio	362
Vanadio	363
Separazione del molibdeno dal wolframio e dal vanadio	365
Elementi del sesto Gruppo.	
Rubidio e cesio	366
Preparazione dei reattivi secondo Blochmann	367
Tabella di solubilità	370
Tabella dei pesi specifici e del contenuto per cento	374

NOZIONI FONDAMENTALI DI CHIMICA

Per uno studio fruttuoso della chimica analitica è indispensabile la conoscenza delle basi chimiche e chimico-fisiche di questa scienza. Per questo riteniamo utile richiamare le nozioni fondamentali di chimica già svolte in altri corsi.

Molecole, atomi e ioni.

Ogni individuo chimico è formato da molecole, particelle piccolissime, presentanti tutte egual massa, che non si possono frazionare meccanicamente. Le molecole a lor volta sono costituite di particelle ancor più piccole dette atomi. Secondo che le molecole sono costituite di atomi eguali o diversi abbiamo gli elementi od i composti. La molecola può anche essere costituita da un solo atomo.

I pesi atomici sono valutati in modo relativo riferendoli come unità al peso dell'atomo d'ossigeno posto eguale a 16.

Nella seguente tabella sono dati i pesi atomici dei vari elementi in ordine alfabetico dei loro simboli.

TABELLA INTERNAZIONALE DEI PESI ATOMICI
DEGLI ELEMENTI CHIMICI (1930)

Elementi	Simbolo	N. atomico	Peso atomico	Elementi	Simbolo	N. atomico	Peso atomico
Argento	Ag	47	107,880	Molibdeno	Mo	42	96,0
Alluminio	Al	13	26,97	Azoto	N	7	14,008
Argo	Ar	18	39,94	Sodio	Na	11	22,997
Arsenico	As	33	74,96	Niobio	Nb	41	93,5
Oro	Au	79	197,2	Neodimio	Nd	60	144,27
Boro	B	5	10,82	Neo	Ne	10	20,18
Bario	Ba	56	137,36	Nichelio	Ni	28	58,69
Berillio	Be	4	9,02	Ossigeno	O	8	16,0
Bismuto	Bi	83	209,0	Osmio	Os	76	190,9
Bromo	Br	35	79,916	Fosforo	P	15	31,027
Carbonio	C	6	12,0	Piombo	Pb	82	207,21
Calcio	Ca	20	40,07	Palladio	Pd	46	106,7
Cadmio	Cd	48	112,41	Praseodimio	Pr	59	140,92
Cerio	Ce	58	140,13	Platino	Pt	78	195,23
Cloro	Cl	17	35,457	Radio	Ra	88	225,97
Cobalto	Co	27	58,94	Rubidio	Rb	37	85,45
Cromo	Cr	24	52,01	Renio	Re	75	188,71
Cesio	Cs	55	132,81	Rodio	Rh	45	102,91
Rame	Cu	29	63,57	Rutenio	Ru	44	101,7
Disprozio	Dy	66	162,46	Solfo	S	16	32,06
Èmanazione	Em	86	222,0	Antimonio	Sb	51	121,76
Erbio	Er	68	167,64	Scandio	Sc	21	45,10
Europio	Eu	63	152,0	Selenio	Se	34	79,2
Fluoro	F	9	19,0	Silicio	Si	14	28,06
Ferro	Fe	26	55,84	Samario	Sm	62	150,43
Gallio	Ga	31	69,72	Stagno	Sn	50	118,70
Gadolinio	Gd	64	157,3	Stronzio	Sr	38	87,63
Germanio	Ge	32	72,60	Tantalio	Ta	73	181,5
Idrogeno	H	1	1,0078	Terbio	Tb	65	159,2
Elio	He	2	4,002	Tellurio	Te	52	127,5
Hafnio	Hf	72	178,6	Torio	Th	90	232,12
Mercurio	Hg	80	200,61	Titanio	Ti	22	47,90
Olmio	Ho	67	163,5	Tallio	Tl	81	204,39
Indio	In	49	114,8	Tulio	Tu	69	169,4
Iridio	Ir	77	193,1	Uranio	U	92	238,14
Iodio	I	53	126,932	Vanadio	V	23	50,95
Potassio	K	19	39,104	Tungsteno	W	74	184,0
Cripto	Kr	36	82,9	Xeno	X	54	130,2
Lantanio	La	57	138,9	Ittrio	Y	39	88,93
Litio	Li	3	6,940	Itterbio	Yb	70	173,5
Lutezio	Lu	71	175,0	Zinco	Zn	30	65,38
Magnesio	Mg	12	24,32	Zirconio	Zr	40	91,22
Manganese	Mn	25	54,93				

Gli studi chimico-fisici dell'ultimo cinquantennio hanno definitivamente dimostrato che l'atomo non è l'ultimo costituente della materia, ma è costituito di parti assai più piccole. Delle teorie avanzate per spiegarne l'intima struttura ci limitiamo a citare quella di Thomson, avente oggi solo valore storico e quella di Rutherford, oggi ammessa quasi universalmente.

Secondo quest'ultima teoria l'atomo è costituito da un nucleo centrale piccolissimo a carica positiva attorno al quale ruotano dei satelliti a carica negativa detti *elettroni*. Questi satelliti si dispongono attorno al nucleo secondo diverse orbite ellittiche; il numero di queste corrisponde ai periodi del sistema di Mendeleieff e ne chiarisce la geniale concezione spiegando la periodicità degli elementi. Il numero atomico corrisponde al numero di questi elettroni satelliti. I primi di essi costituiscono la prima orbita. Quando con l'aumentare del numero atomico si è raggiunto un determinato numero di elettroni, si inizia una nuova orbita e corrispondentemente si passa da un periodo del sistema di Mendeleieff al successivo. Il numero degli elementi di ogni periodo coincide col numero degli elettroni della corrispondente orbita.

Dal lato chimico ha grande importanza la considerazione del numero di elettroni che formano l'ultima orbita esterna. Questo numero coincide con quello del gruppo nel quale è collocato l'elemento nel sistema periodico e quindi con la sua valenza massima. Il numero di questi elettroni non supera mai otto, per cui anche la valenza massima di un elemento non può superare questo numero.

Nell'atomo neutro la carica del nucleo è in valore assoluto esattamente eguale a quella globale degli elettroni satelliti. L'acquisto o la perdita di elettroni da parte dell'orbita più esterna, porta l'atomo ad assumere una carica negativa o positiva pari al numero degli elettroni acquistati o perduti, ed a trasformarsi quindi allo stato di *ione*. Gli elementi a carattere metallico possono perdere elettroni fino alla scomparsa dell'orbita esterna, per cui possono formare ioni con valenze positive da 1 a n , se n è il numero degli elettroni dell'ultima orbita (ad es. il manganese la cui orbita esterna è formata da 7 elettroni, può presentare valenze da 1 a 7 per quanto alcune non siano conosciute).

Il fenomeno della combinazione chimica tra elementi in genere, si basa appunto sulla cessione di cariche negative da parte dell'elemento positivo (metallo) all'elemento negativo (metalloide). I composti che ne risultano non sono più costituiti dagli atomi allo stato neutro, ma da ioni, che da questi differiscono per un numero in più o in meno di elettroni.

Può un elemento, capace di formare ioni con valenza positiva massima n , anche funzionare da negativo, assumendo degli elettroni fino a

raggiungere il numero di 8 elettroni e potrà quindi al massimo formare ioni negativi con carica $8-n$. Questo ci spiega perchè la somma delle valenze massime positive e negative sia $n + 8 - n$ ossia 8. Quando l'ultima orbita contiene 8 elettroni il sistema atomico presenta una particolare stabilità, per cui gli elementi (gas nobili) che possiedono questo numero massimo di elettroni nell'ultima orbita sono così stabili che non entrano in combinazione con nessun elemento (1).

Esistono molti esempi di elementi che danno origine sia ad ioni positivi che negativi, così il cloro nei noti ioni:

	Cl'	ClO'	ClO ₂ '	ClO ₃ '	ClO ₄ '	
	cloridrico	ipocloroso	cloroso	clorico	perclorico	
è	- 1 ,	+ 1 ,	+ 3 ,	+ 5 ,	+ 7 ,	- valente.

Analogamente l'azoto negli ioni:

	NH ₄ '	NO ₂ '	NO ₃ '	
	ammonio	nitroso	nitrico	
è	- 3 ,	+ 3 ,	+ 5 ,	- valente,

lo zolfo negli ioni:

	S''	SO ₃ ''	SO ₄ ''	
	solfidrico	solforoso	solforico	
è	- 2 ,	+ 4 ,	+ 6 ,	- valente.

Spesso le valenze che un elemento può presentare sono, come appare dagli esempi precedenti, o tutte pari o tutte dispari, soprattutto negli elementi detti *metalloidi*; negli elementi a carattere metallico si possono avere valenze pari e dispari.

Ad esempio il manganese negli ioni:

	Mn''	Mn'''	Mn''''	MnO ₄ ''	MnO ₄ '	
				manganico	permanganico	
è	+ 2 ,	+ 3 ,	+ 4 ,	+ 6 ,	+ 7 ,	- valente.

È interessante rilevare l'esistenza di ioni costituiti dagli stessi atomi:



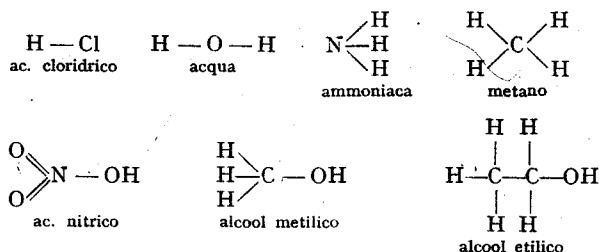
ma aventi diversa carica e quindi proprietà chimiche completamente diverse. Per la chimica analitica ha perciò grande importanza la carica dell'ione, oltre che la sua composizione.

(1) Solo recentemente sono stati descritti alcuni composti di elio, sostanze però molto instabili e di esistenza ancora incerta.

Valenze e formole chimiche

Secondo la valenza gli elementi si uniscono nella molecola in modo diverso e determinato. Le formole che esprimono la struttura interna della molecola sono dette *formole di costituzione*.

Esempi:



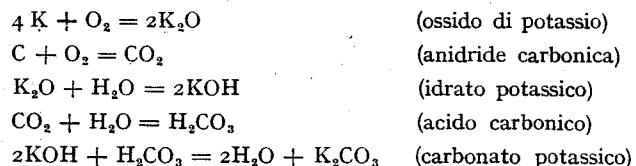
Le sostanze che contengono gli stessi elementi legati in modo diverso si dicono *isomere*.

Le formole di costituzione che sono d'impiego indispensabile in chimica organica si possono spesso omettere nelle reazioni inorganiche.

Una classificazione degli elementi che, pur essendo empirica, ha però una notevole importanza didattica è quella che li distingue in *metalli* e *metalloidi*.

I metalli combinandosi con l'ossigeno danno gli *ossidi*, i metalloidi, le *anidridi*. Questa distinzione non è rigorosa perchè vi sono parecchi elementi (Mn, Cr, As, Sb, ecc.) che possono dare con l'ossigeno composti che hanno carattere di ossidi ed altri che hanno carattere di anidridi.

Gli ossidi con acqua danno gli *idrossidi* a carattere basico, le anidridi gli *acidi*. Una base in presenza di un acido dà un *sale*. Esempi:



Se la neutralizzazione è parziale si ha un *sale acido*:



Le basi possono essere: monovalenti KOH, bivalenti Ba(OH)₂, trivalenti Al(OH)₃, secondo il numero di ossidrili sostituibili dai radicali

acidi; gli acidi: monobasici HCl, bibasici H₂SO₄, tribasici H₃PO₄, secondo il numero d'atomi di idrogeno sostituibili dai metalli. Non sempre tutti gli atomi di idrogeno lo sono, così l'acido ipofosforoso H₃PO₂ è solo monobasico per quanto contenga tre atomi di idrogeno.

Se lo stesso metallo entra in composti con valenze diverse, i nomi dei composti corrispondenti alla valenza minore si terminano in *oso*; quelli corrispondenti alla valenza maggiore in *ico*:

FeCl₂ cloruro ferroso

FeCl₃ cloruro ferrico

I sali corrispondenti ad acidi il cui radicale non contiene ossigeno, terminano con la desinenza *uro*, quelli contenenti ossigeno con la desinenza *ato*:

PbS solfuro di piombo

PbSO₄ solfato di piombo

Se un metalloide forma radicali acidi contenenti ossigeno in quantità diverse, si designa con la desinenza *ato* quello più ricco in ossigeno e con la desinenza *ito* quello più povero:

K₂SO₄ solfato potassico

K₂SO₃ solfito potassico

Nel caso che esistano ancora più varietà di radicali ossigenati, si distingue quello a tenore d'ossigeno massimo col prefisso *per*, quello col tenore più basso col prefisso *ipo*:

es.: KClO ipoclorito potassico

KClO₂ clorito potassico

KClO₃ clorato potassico

KClO₄ perclorato potassico

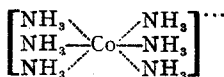
Al di fuori però dei radicali acidi che derivano da elementi del 7° gruppo del sistema periodico, il prefisso *per* si limita a quei composti che contengono un numero di atomi di ossigeno maggiore di quello corrispondente alla valenza massima del metalloide e che quindi contengono delle catene di atomi di ossigeno (tipo acqua ossigenata).

Se un elemento si è combinato per formare un radicale *complesso*

non presenta più in questo le sue reazioni caratteristiche, così il ferro nei radicali ferricianidrico e ferrocianidrico:



il cobalto nel radicale:

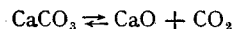


Sulle reazioni chimiche. Equilibrii.

Molte delle reazioni chimiche si possono compiere in due sensi.

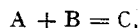
Un esempio noto a tutti è quello del carbonato di calcio. Questa sostanza a temperatura elevata si decompone in ossido di calcio e anidride carbonica, d'altra parte l'ossido di calcio assorbe l'anidride carbonica atmosferica a temperatura ordinaria. Dobbiamo quindi ritenere che le due reazioni avvengano sempre contemporaneamente. In pratica per lo più vanno in un solo senso perchè uno degli effetti è così grande da rendere trascurabile l'altro.

L'equazione a tutto rigore si deve quindi scrivere:



Si chiama *velocità di reazione* la quantità di sostanza trasformata in funzione del tempo. La velocità di reazione dipende: dalla temperatura (raddoppia circa per un aumento di 10°), dalla proporzione delle quantità di sostanze reagenti e da altri fattori. Nel caso dei sistemi omogenei l'andamento della reazione è retto dalla legge della azione di massa.

Così nella reazione:



indichiamo con [A], [B], [C], le concentrazioni dei componenti A, B, C (1), la velocità da destra a sinistra sarà:

$$V_1 = k_1 [C],$$

(1) Normalmente la concentrazione è espressa dal numero di grammi molecole del componente considerato.

quella da sinistra a destra:

$$V_2 = k_2 [A] [B],$$

dove k_1 e k_2 sono due costanti (costanti di reazione) che dipendono dalla temperatura e dalla natura delle sostanze reagenti.

Allorchè le due velocità di trasformazione nei due sensi divengono eguali il sistema non varia più e l'equilibrio è raggiunto.

Si ha allora:

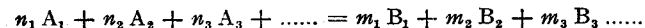
$$k_1 [C] = k_2 [A] [B],$$

da cui:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[A] [B]}{[C]} = K,$$

dove K è detta *costante di equilibrio del sistema*.

Nel caso di una reazione generale:

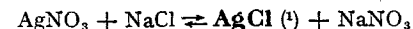


dove $A_1, A_2, \dots, B_1, B_2, \dots$ sono le molecole reagenti e quelle che si formano, mentre $n_1, n_2, n_3, \dots, m_1, m_2, m_3, \dots$ è il numero delle stesse molecole che prendono parte alla reazione, l'espressione dell'equilibrio di massa assume la forma:

$$\frac{[A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} [A_3]^{n_3} \dots}{[B_1]^{m_1} [B_2]^{m_2} [B_3]^{m_3} \dots} = K.$$

Talvolta la velocità di reazione in un senso è infinitamente piccola, per cui la reazione si compie praticamente tutta nel senso opposto. Questo si può ottenere anche eliminando uno dei prodotti della reazione.

Una forma con la quale si può eliminare uno dei prodotti della trasformazione è la separazione di un precipitato insolubile da una soluzione che contiene le sostanze reagenti. Le soluzioni di nitrato d'argento e di cloruro sodico reagiscono fra loro nel senso di formare:



cloruro d'argento e nitrato sodico; ma siccome AgCl è insolubile non rimane nella soluzione che una quantità trascurabile di cloruro d'argento di modo che la reazione da destra a sinistra non può compiersi in proporzione apprezzabile.

(1) Sono scritti qua ed in seguito in carattere grassetto le formole dei composti che nelle reazioni si separano insolubili.

Proprietà delle soluzioni.

Si chiamano in senso lato soluzioni le miscele omogenee di sostanze eterogenee, in senso più ristretto le miscele omogenee di liquidi.

Nelle soluzioni di solidi in liquidi, il liquido viene denominato *solvente*, il solido *soluto*. Nelle soluzioni di liquidi spesso non si può avere una distinzione tra solvente e soluto.

In tutte le soluzioni la quantità di soluto che può essere disciolto varia con la temperatura. La soluzione che contiene la quantità massima di sostanza che può essere disciolta alla temperatura considerata si dice *saturo*, quella che ne contiene meno *non saturo*. Il numero di grammi di sostanza sciolta per litro si chiama *concentrazione*. Si può assumere come concentrazione il numero di grammi molecole per litro e si ha allora la *concentrazione molecolare*. Quest'ultima è assai importante perchè mentre soluzioni aventi eguale concentrazione ponderale non hanno nessuna proprietà in comune, quelle la cui concentrazione molecolare è la stessa, hanno eguale la tensione di vapore, la pressione osmotica, il punto di ebollizione e quello di congelamento. Queste leggi dovute in gran parte a van t'Hoff presentano però parecchie eccezioni, e così in molti casi della chimica inorganica, si hanno tensioni più basse, pressioni più forti, punti di ebollizione più alti e di congelamento più bassi di quelli che dovrebbero aversi.

L'esatta interpretazione di queste eccezioni è dovuta ad Arrhenius ed alla sua teoria della dissociazione elettrolitica. Il fisico svedese riconobbe che le osservate eccezioni si verificano solo con le sostanze capaci di condurre la corrente elettrica e che chiamò *elettroliti*. I fenomeni osservati si spiegano con la ipotesi che le molecole delle predette sostanze non esistano nelle soluzioni acquose come tali, ma scisse più o meno completamente in parti dette *ioni*.

La dissociazione elettrolitica.

Già Liebig ed altri chimici avevano riconosciuto come i veri componenti dei sali non erano l'anidride e l'ossido della teoria dualistica di Berzelius, ma bensì il metallo e la parte rimanente della molecola. Questi componenti della molecola furono chiamati *ioni* da Faraday, che distinse: ioni positivi o *cationi* (metalli o complessi atomici a carattere metallico, per es. NH_4^+) e ioni negativi o *anioni* (metalloidi o complessi a carattere negativo, per es. NO_3^- , SO_4^{2-}).

Nelle soluzioni acquose le molecole degli elettroliti sono in parte scisse, in parte no. La parte scissa aumenta al crescere della diluizione.

Le soluzioni diluite mostrano quindi piuttosto le proprietà degli ioni liberi che quelle del sale indissociato; questo porta a notevole semplificazione nella chimica analitica. Nelle soluzioni non dobbiamo quindi cercare le proprietà delle diverse sostanze; ma bensì quelle degli ioni che le compongono e che possono essere in molti casi in numero assai più piccolo delle prime.

In realtà la chimica analitica aveva ammesso questo prima ancora che la teoria della dissociazione elettrolitica fosse sviluppata. Così si sapeva che le reazioni del rame erano le stesse sia che esso si trovasse sotto forma di solfato che di cloruro o di nitrato.

La teoria della dissociazione elettrolitica, che ha spiegato chiaramente il fatto precedente già noto, ci svela anche il meccanismo di alcune reazioni che non erano chiaramente interpretate. Noi sappiamo come da tutti i cloruri metallici precipiti con una soluzione di nitrato d'argento il cloruro insolubile: questa reazione che parrebbe caratteristica del cloro non è data però da tutti i composti contenenti cloro, come ad esempio i clorati, i perclorati, il cloroformio ed altri. La spiegazione di ciò è semplice: la formazione del cloruro d'argento è caratteristica dell'incontro degli ioni cloro e degli ioni argento; perciò non può avvenire coi clorati e perclorati che contengono gli ioni ClO_3^- e ClO_4^- , e col cloroformio che non è un elettrolita.

Il metodo principale per la determinazione del grado di dissociazione di una sostanza è la *misura della conducibilità elettrica della sua soluzione*.

Per decidere in quali ioni si decompone una sostanza ci si serve spesso dell'elettrolisi, durante la quale i cationi vanno al polo negativo, gli anioni a quello positivo. Così elettrolizzando il cloroplatinato sodico Na_2PtCl_6 si osserva che il platino assieme al cloro migra all'anodo ed il sodio al catodo: si conclude quindi che questo sale in soluzione è scisso negli ioni Na^+ e PtCl_6^{2-} . Aggiungendo del nitrato d'argento al cloroplatinato di sodio non si forma quindi cloruro d'argento bianco, ma bensì il cloroplatinato Ag_2PtCl_6 giallo.

Gli ioni si suddividono come vedemmo in due classi:

- a) negativi, detti *anioni* perchè vanno all'anodo;
- b) positivi, detti *cationi* perchè vanno al catodo.

Gli ioni possono essere monovalenti e polivalenti. Gli ioni più importanti sono i seguenti:

CATIONI.

- a) *Monovalenti*: H (negli acidi), Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4^+ , Cu (rameoso), Ag, Hg (mercurioso), Tl (taloso), ecc.
- b) *Bivalenti*: Be, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Hg (mercurico), Cu (rameico), Pb, Sn (stannoso), Fe (ferroso), Co, Ni, Mn (manganoso), UO_2^{2+} (uranile);

- c) *Trivalenti*: Al, Cr, Bi, As, Sb, Fe (ferrico) e la maggior parte dei metalli delle terre rare;
 d) *Tetravalenti*: Sn (stannico), Pb (piombico), Th;
 e) *Pentavalenti*: nessuno noto con certezza.

ANIONI.

- a) *Monovalenti*: OH (nelle basi), F, Cl, Br, I, NO₃, ClO₃, ClO₄, BrO₃, MnO₄ (permanganico), H₂PO₂ (ipofosforoso) e gli anioni di tutti gli altri acidi monobasici;
 b) *Bivalenti*: S, Se, Te, SO₄, SeO₄, CrO₄, MnO₄ (manganico), HPO₃ (fosforoso) e gli anioni degli altri acidi bibasici.
 c) *Trivalenti*: PO₄, SbO₄, AsO₄, AsO₃ e gli anioni degli altri acidi tribasici; non sono noti anioni elementari di valenza superiore a due.
 d) *Tetra-Penta-Esavalenti*: ioni degli acidi tetra-penta-esabasici.

Indicheremo sempre gli ioni con la loro formola, e con tanti segni quante sono le valenze, i cationi, per es. Li⁺; con tanti segni gli anioni, per es. Cl⁻.

Si ammette che gli ioni esistano già nella molecola ⁽¹⁾ prima della soluzione e che la combinazione risulti appunto per effetto dell'attrazione delle particelle portanti carica diversa. Nel fenomeno di combinazione dovrebbero gli elementi prima passare allo stato di ione e poi unirsi nella molecola per effetto dell'attrazione dovuta alle cariche diverse possedute dagli ioni.

Ha grande importanza per le reazioni analitiche il grado di dissociazione dei composti reagenti. Il grado di dissociazione dipende dalla natura della sostanza sciolta e per una stessa sostanza varia con la diluizione, come vedremo meglio in seguito, e col solvente, e precisamente aumenta con l'aumentare della costante dielettrica del solvente.

L'acqua e l'ammoniaca liquida hanno un notevole potere ionizzante, più piccolo gli alcoli (nei quali diminuisce col crescere del peso molecolare) e praticamente nullo il benzolo, il solfuro di carbonio, l'etere e altri solventi organici.

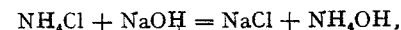
Rispetto alla natura della sostanza, quelle organiche, ad eccezione delle basi, degli acidi e di qualche sale, non sono ionizzate e quindi le loro soluzioni non conducono la corrente.

Dei sali inorganici i neutri sono i più dissociati e soprattutto quelli formati da ioni monovalenti, meno quelli che contengono ioni polivalenti. La natura del meta^{llo} e del radicale hanno in generale assai scarsa

⁽¹⁾ L'analisi röntgenografica dei cristalli ha dimostrato che realmente in molte sostanze solide esistono gli atomi allo stato di ione; esiste però una grande categoria di composti nei quali gli atomi si trovano allo stato neutro: per essi deve ammettersi un legame diverso da quello polare.

influenza sul grado di dissociazione. Si hanno delle eccezioni, fra le quali caratteristica quella delle combinazioni alogeniche del mercurio: in queste il grado di dissociazione diminuisce dal cloro all'iodio. Assai piccola è anche la dissociazione del cianuro mercurico.

Una grande diversità del grado di dissociazione si osserva negli acidi e nelle basi, e questo è assai importante perchè da esso dipende la loro forza e quindi il potere di sostituirsi l'un l'altro. Gli acidi e le basi più dissociate sono più forti di quelle meno dissociate e sono quindi capaci di spostare queste ultime. Così la soda che è assai forte sposta l'ammoniaca, base debole, dai suoi composti: Es.:

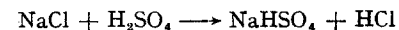


l'NH₄OH si scinde in:



e l'ammoniaca che si sviluppa si può facilmente riconoscere dall'odore. Per questa via si identificano i composti d'ammonio.

L'acido solforico e l'acido cloridrico sono entrambi acidi forti, pur tuttavia l'acido solforico sposta quasi interamente l'acido cloridrico dai cloruri benchè sia leggermente meno dissociato del cloridrico. Ciò si spiega per questo caso e per altri simili dicendo che l'acido cloridrico è assai volatile. Infatti durante la reazione esso si elimina in parte sotto forma di gas per cui venendo a mancare uno dei prodotti della reazione l'equilibrio si sposta tutto verso destra:



Diamo le seguenti indicazioni sulla forza degli acidi e delle basi, che son ben importanti a ritenersi per la comprensione delle comuni reazioni:

ACIDI FORTI, la cui dissociazione è grande, sempre superiore di molto al 50 %; *acido cloridrico, bromidrico, iodidrico, nitrico, clorico, perclorico, e solforico.*

ACIDI DI MEDIA FORZA con dissociazione generalmente non superiore al 15 %: *fosforico, solforoso, acetico;*

ACIDI DEBOLI con un grado di dissociazione inferiore all'1 %: *carbonico, solfidrico, cianidrico, silicico, borico;*

BASI FORTI con dissociazione paragonabile a quella degli acidi forti: *idrati dei metalli alcalini, alcalino terrosi, del tallio, dei derivati tetrasostituiti dell'ammonio;*

BASI DI MEDIA FORZA: l'ammoniaca, l'ossido d'argento e l'idrato di magnesio;

BASI DEBOLI: gli idrati dei metalli bi- e trivalenti ad eccezione di quelli già indicati.

Abbiamo detto che la dissociazione varia con la diluizione della soluzione; di ciò possiamo facilmente renderci conto applicando la legge dell'azione di massa, già esposta, al caso di un elettrolita che si scinda negli ioni A' e B'. Se nella soluzione le concentrazioni relative sono c , a , e b si avrà:

$$Kc = a \times b \quad (*)$$

Gli ioni A' e B' si formano in quantità uguali, quindi sarà $a = b$, assumendo eguale ad una grammi-molecola la quantità di elettrolita, v il volume della soluzione in cui è sciolta, e chiamando α il grado di dissociazione avremo:

$$a = b = \frac{\alpha}{v}; \quad c = \frac{1-\alpha}{v}$$

Questi valori sostituiti nella (*) danno la formola:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K \quad (*)$$

che ci permette di calcolare la variazione di α con la diluizione, allorché si mantenga costante la temperatura e si conosca il valore di α per una data diluizione. Dalla (*) si deduce che α aumenta con l'aumentare di v ; se v diviene infinito dovrà divenire $1-\alpha=0$, ossia $\alpha=1$ e l'elettrolita sarà interamente dissociato; se v tende a 0 la dissociazione diviene infinitamente piccola. Il valore di K varia secondo la natura della sostanza e, come abbiamo già detto, è grande e quasi eguale per tutti i sali neutri, mentre varia assai per gli acidi e per le basi e ne caratterizza la forza.

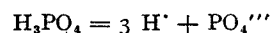
La costante di dissociazione degli acidi e delle basi forti è difficile da determinare, mentre ciò è possibile per quelli a minore dissociazione.

Nelle seguenti tabelle sono elencati alcuni acidi ed alcune basi monovalenti deboli con la loro costante di dissociazione (K) alla temperatura t , e col logaritmo (p_K) dell'inverso di K .

ACIDI				
Nome	Formola	t	K	p_K
Acido iodico	HIO_3	25 ^o	$1,9 \times 10^{-1}$	0,7
Acido tricloroacetico	$\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$	18	$(2 \times 10^{-1}?)$	0,7
Acido dicloroacetico	$\text{CHCl}_2 \cdot \text{COOH}$	25	5×10^{-2}	1,3
Acido monocloroacetico	$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOH}$	25	$1,6 \times 10^{-2}$	2,8
Acido salicilico	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$	25	1×10^{-3}	3
Acido nitroso	HNO_2	18	5×10^{-4}	3,3
Acido formico	$\text{H} \cdot \text{COOH}$	25	2×10^{-4}	3,7
Acido glicolico	$\text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{COOH}$	25	$1,5 \times 10^{-4}$	3,8
Acido lattico	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$	25	$1,4 \times 10^{-4}$	3,8
Acido benzoico	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$	25	7×10^{-5}	4,2
Acido acetico	$\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$	18	$1,8 \times 10^{-5}$	4,7
Acido azotidrico	HN_3	20	$1,5 \times 10^{-5}$	4,8
Acido propionico	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$	25	$1,4 \times 10^{-5}$	4,8
Acido urico	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$	25	$1,5 \times 10^{-6}$	5,8
o. Nitrofenolo	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{OH}$	18	$5,6 \times 10^{-8}$	7,3
p. Nitrofenolo	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{OH}$	18	$5,6 \times 10^{-8}$	7,3
Acido ipocloroso	HClO	17	4×10^{-8}	7,4
m. Nitrofenolo	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{OH}$	25	$5,3 \times 10^{-11}$	8,3
Acido cianidrico	HCN	25	$7,2 \times 10^{-10}$	9,2
Acido borico	$\text{HBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25	6×10^{-10}	9,2
p. Clorofenolo	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl} \cdot \text{OH}$	25	6×10^{-10}	9,2
Fenolo	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	18	1×10^{-10}	10
Acqua ossigenata	H_2O_2	25	1×10^{-12}	12
Saccarosio	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	18	1×10^{-13}	13
Glicerina	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	18	7×10^{-15}	14,2
Glicol	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	19	6×10^{-15}	14,2
BASI				
Piperidina	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$	25	$1,6 \times 10^{-3}$	2,8
Dietilamina	$\text{NH} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2$	25	$1,3 \times 10^{-3}$	2,9
Dimetilamina	$\text{NH}(\text{CH}_3)_2$	25	$7,4 \times 10^{-4}$	3,1
Trietilamina	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	25	$6,4 \times 10^{-4}$	3,2
Etilamina	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$	25	$5,6 \times 10^{-4}$	3,3
Metilamina	$\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$	25	$5,0 \times 10^{-4}$	3,3
Ossido d'argento	AgOH	25	$1,1 \times 10^{-4}$	4,0
Trimetilamina	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	25	$7,4 \times 10^{-5}$	4,1
Ammoniaca	NH_4OH	25	$1,8 \times 10^{-5}$	4,7
Idrazina	$\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25	2×10^{-6}	5,7
Piridina	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	25	$2,3 \times 10^{-9}$	8,7
Fenilidrazina	$\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	40	$1,6 \times 10^{-9}$	8,8
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$	25	$4,6 \times 10^{-10}$	9,4
Urea	$\text{CO} \cdot (\text{NH}_2)_2$	25	$1,5 \times 10^{-14}$	13,8
Tiourea	$\text{CS} \cdot (\text{NH}_2)_2$	25	$1,1 \times 10^{-15}$	14,9

Dissociazione graduale.

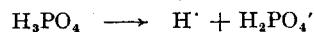
Nella dissociazione degli elettroliti formati da più di due ioni, per esempio dell'acido fosforico, si potrebbe pensare ad una dissociazione secondo lo schema:



L'applicazione a questo schema dell'equilibrio di massa darebbe:

$$a^3b = Kc$$

L'esperienza però dimostra che ciò non si verifica perchè la dissociazione avviene gradualmente secondo gli schemi:



Le costanti di dissociazione delle tre decomposizioni sono assai diverse per cui il primo atomo agisce come acido più energico del secondo e del terzo, il secondo come più forte del terzo. Questo si verifica in tutti gli acidi polibasici, i cui atomi di idrogeno hanno una forza che decresce gradualmente dal primo all'ultimo.

Nel caso dell'acido fosforico il primo atomo corrisponde per la sua dissociazione ad un acido di media forza, il secondo ad un acido debolissimo, il terzo non è dissociato che in quantità infinitesima.

Lo stesso vale per la dissociazione dell'acido carbonico:



A complemento di quanto abbiamo detto riportiamo le costanti corrispondenti ai diversi gradi di dissociazione di alcuni acidi polibasici e i logaritmi degli inversi delle costanti.

ACIDI BIBASICI						
Nome	Formola	<i>i</i>	<i>K'</i>	<i>K''</i>	<i>pK'</i>	<i>pK''</i>
Acido solforico	H ₂ SO ₄	18 ⁰	(2 × 10 ⁻³ ?)	1,8 × 10 ⁻²	0,7	1,7
Acido ossalico	(COOH) ₂	18	6 × 10 ⁻²	7 × 10 ⁻⁵	1,2	4,2
Acido cromico	H ₂ CrO ₄	—	—	4,4 × 10 ⁻⁷	—	6,4
Acido fosforoso	H ₃ PO ₃	25	5,7 × 10 ⁻²	2 × 10 ⁻⁵	1,3	4,7
Acido solforoso	H ₂ SO ₃	25	1,7 × 10 ⁻²	5 × 10 ⁻⁶	1,8	5,3
Acido maleico	C ₄ H ₂ (COOH) ₂	25	1,5 × 10 ⁻²	3 × 10 ⁻⁷	1,8	6,5
Acido malonico	CH ₂ (COOH) ₂	25	2 × 10 ⁻³	2,1 × 10 ⁻⁶	2,7	5,7
Acido o-ftalico	C ₆ H ₄ (COOH) ₂	25	1,2 × 10 ⁻³	3 × 10 ⁻⁸	2,9	5,5
Acido tartarico	C ₄ H ₂ (OH) ₂ (COOH) ₂	25	1 × 10 ⁻³	7 × 10 ⁻⁵	3	4,2
Acido fumarico	C ₄ H ₂ (COOH) ₂	25	1 × 10 ⁻³	3 × 10 ⁻⁵	3	4,5
Acido m-ftalico	C ₆ H ₄ (COOH) ₂	25	2,9 × 10 ⁻⁴	2,4 × 10 ⁻⁵	3,5	4,6
Acido succinico	(CH ₂) ₂ (COOH) ₂	25	6,6 × 10 ⁻⁵	2,8 × 10 ⁻⁵	4,2	5,5
Acido carbonico	H ₂ CO ₃	18	3 × 10 ⁻⁷	6 × 10 ⁻¹¹	6,5	10,2
Acido solfidrico	H ₂ S	18	9 × 10 ⁻⁸	1,2 × 10 ⁻¹⁵	7,1	14,9

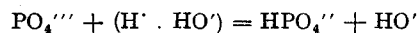
ACIDI TRIBASICI						
Nome	Formola	<i>K'</i>	<i>pK'</i>	<i>K''</i>	<i>pK''</i>	<i>pK'''</i>
Acido arsenico	H ₃ AsO ₄	5 × 10 ⁻³	2,3	4 × 10 ⁻⁵	4,4	9,2
Acido fosforico	H ₃ PO ₄	1 × 10 ⁻²	3	2 × 10 ⁻⁷	6,7	11,6
Acido citrico	C ₆ H ₇ O ₇	1 × 10 ⁻³	3	2,5 × 10 ⁻⁵	4,6	5,8

ACIDI TETRABASICI						
Nome	Formola	<i>i</i>	<i>K'</i>	<i>pK'</i>	<i>K''</i>	<i>pK'''</i>
Acido pirofosforico	H ₄ P ₂ O ₇	18 ⁰	1,4 × 10 ⁻¹	0,9	1,1 × 10 ⁻²	2

Nome	Formola	<i>K''''</i>	<i>pK''''</i>	<i>K''''</i>	<i>pK''''</i>	<i>K''''</i>	<i>pK''''</i>
		6 × 10 ⁻¹⁰	4,4	2,9 × 10 ⁻⁷	6,5	3,6 × 10 ⁻³	8,5
		2,7 × 10 ⁻¹²	6,7	1,5 × 10 ⁻³	4,6		

Idrolisi.

Gli ioni non sono sempre interamente stabili in soluzione, così l'ione PO_4''' non è affatto stabile. Se si ammette che esso sussista in un primo tempo, allorchè si scioglie in acqua un fosfato alcalino trimetallico, esempio K_3PO_4 , esso tosto reagisce con l'acqua (fenomeno di idrolisi), che ammettiamo sia pochissimo dissociata negli ioni HO' e H' , secondo lo schema:



Questo schema ci spiega perchè il fosfato tripotassico e molti altri sali stechiometricamente neutri di acidi deboli reagiscano alcalini.

Per l'azione dell'acqua sul sale neutro vale perfettamente la legge dell'azione di massa. Prendiamo per semplicità un elettrolita binario; se l'acqua non fosse nemmeno in piccola porzione dissociata, nella soluzione del sale non sarebbero presenti che due specie di ioni, l'anione e il catione, e l'applicazione dell'equilibrio di massa porterebbe all'equazione ben nota:

$$\frac{[\text{catione}][\text{anione}]}{[\text{sale indissociato}]} = K_1$$

Ma se consideriamo che l'acqua subisce una dissociazione piccolissima negli ioni OH' e H' , per la quale vale l'equilibrio:

$$\frac{[\text{OH}'][\text{H}']}{[\text{H}_2\text{O}]} = K_{II} \quad (K_{II} = 1,2 \cdot 10^{-14} \text{ a } 25^\circ)$$

ai due ioni propri del sale veniamo ad aggiungere quelli dell'acqua. La presenza contemporanea dell'idrogenione, dell'ossidrilione e dei due ioni del sale porta a dover considerare oltre agli equilibri sopracitati i due seguenti:

$$\frac{[\text{OH}'][\text{catione}]}{[\text{idrato}]} = K_{III}$$

$$\frac{[\text{H}'][\text{anione}]}{[\text{acido}]} = K_{IV}$$

Se K_{III} e K_{IV} sono grandi, perchè le due precedenti siano soddisfatte, essendo $[\text{OH}']$ e $[\text{H}']$ sempre piccolissime, dovranno essere $[\text{idrato}]$ e $[\text{acido}]$ pure piccolissime, ossia la tendenza dell'ione idrogeno e dell'ione ossidrilione a combinarsi rispettivamente con l'anione e col catione risulta trascurabile, quindi, nè gli $[\text{OH}']$, nè gli $[\text{H}']$ sono consumati in proporzione notevole.

Se invece le costanti di dissociazione K_{III} e K_{IV} della base e dell'acido sono piccole, una notevole quantità di OH' e H' si combinano a formare acido e base indissociate. Gli ioni OH' e H' che scompaiono in questa combinazione vanno riformandosi per dissociazione di una ulteriore porzione d'acqua. Siccome in questo caso la scomparsa degli OH' e degli H' avviene in proporzioni all'incirca eguali, così la reazione della soluzione si mantiene neutra. Non così accade invece nel caso che le due costanti K_{III} e K_{IV} siano notevolmente diverse: allora l'acido e la base indissociati si formano in proporzioni assai differenti, e sottraggono dalla soluzione un numero di idrogenioni molto diverso da quello degli ossidrilioni, per cui si viene ad avere nella soluzione un eccesso degli uni o degli altri e la soluzione reagisce acida o alcalina. Precisamente la soluzione di un sale formato da una base forte e da un acido debole reagisce alcalina, acida nel caso opposto di un sale di una base debole e di un acido forte.

Anche gli ioni complessi sono in certi casi alla loro volta capaci di dissociarsi, così l'ione $\text{Ag}(\text{CN})_2'$ si scinde in piccola proporzione negli ioni Ag' e $(\text{CN})'$. Anche questa dissociazione segue le leggi di quella elettrolitica per cui non occorre diffondersi in maggiori dettagli.

Azioni reciproche tra gli ioni in soluzione.

La legge dell'azione di massa rende conto perfettamente delle azioni reciproche esplicantesi fra ioni di elettroliti presenti contemporaneamente in una soluzione.

Fra gli ioni di due sali neutri non si ha generalmente nessuna azione. Una soluzione diluita di NaCl e KNO_3 contiene gli ioni Na' , Cl' , K' , NO_3' nelle stesse condizioni in cui si troverebbero se fossero sciolti indipendentemente nello stesso volume di solvente. Ciò però non avviene se fra gli ioni presenti nella soluzione ve ne sono di quelli capaci di formare tra loro un composto poco dissociato, avendo questi ioni tendenza a riunirsi per formare molecole indissociate. Applichiamo a questo composto la solita espressione dell'equilibrio:

$$a \cdot b = K \cdot c \quad (1)$$

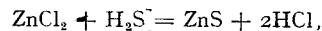
Essendo in questo caso K piccolo, nella soluzione dovranno diminuire le concentrazioni a e b e aumentare quella di c per soddisfare alla (1). La reazione fra gli ioni si esplica in una diminuzione più o meno grande degli ioni il cui elettrolita è poco dissociato. Il caso caratteristico nel quale questo processo ha luogo è la *neutralizzazione*. Allorchè si mescolano le

soluzioni di un acido contenente gli ioni H^+ e di una base che contiene gli ioni OH^- , se le proporzioni sono equivalenti per la piccolissima costante di dissociazione dell'acqua la quasi totalità degli ioni idrogeno e ossidrile si riuniscono in molecole indissociate. Il processo di neutralizzazione consiste quindi nella formazione di acqua mentre nella soluzione rimangono solo gli ioni del sale corrispondente.

Abbiamo già accennato al fenomeno per il quale un acido forte sposta un acido debole da un suo sale; la spiegazione di questo fenomeno è analoga a quella della neutralizzazione. Aggiungendo alla soluzione del detto sale completamente dissociata quella dell'acido energico, pure interamente dissociata, l'anione del sale si unirà agli ioni H^+ dell'acido forte per dare l'acido debole indissociato. Questo processo non può essere così completo come quello della neutralizzazione, perchè la dissociazione degli acidi deboli è sempre maggiore di quella dell'acqua ed è tanto più incompleto quanto più forte è l'acido primitivo.

Consideriamo da ultimo il caso che gli elettroliti mescolati abbiano degli ioni comuni. Nel caso che essi siano completamente dissociati non si esplica tra i loro ioni nessuna azione. Se invece uno dei due elettroliti è poco dissociato la presenza dell'ione comune proveniente dall'altro retrograda la dissociazione. Questo si deduce applicando la solita equazione di equilibrio (α) nella quale si vede che se K è piccolo, c è notevole rispetto ad a ed a b . L'aggiunta di un elettrolita con ione comune aumenta la concentrazione di uno degli ioni, per es. a ; in conseguenza di ciò dalla (α) si vede come anche c deve aumentare e conseguentemente diminuire b . Se ad un acido forte aggiungiamo un sale neutro di un acido debole, la reazione caratteristica dell'acido dovuta alla presenza degli ioni H^+ è molto indebolita perchè una parte notevole di questi ioni sparisce dalla soluzione, combinandosi all'anione del sale per formare molecole indissociate.

Questo processo è molto impiegato nella chimica analitica perchè ad esso si ricorre tutte le volte che si vuole, pur mantenendo la soluzione acida, rendere questa acidità la più piccola possibile. Così nella precipitazione del solfuro di zinco con acido solfidrico:



prima di far passare l'idrogeno solforato si aggiunge alla soluzione, acida per acido forte, un eccesso di acetato sodico. Per quanto abbiamo detto sopra, in luogo dell'acido cloridrico si libera in gran parte acido acetico, già di per sé poco dissociato, e in questo caso ancor meno per la presenza dell'acetato che ha l'anione comune. Si ottiene così lo scopo di avere una soluzione pochissimo acida, che si mantiene tale anche quando per

azione dell'acido solfidrico si libera dell'acido cloridrico. Infatti quest'ultimo si salifica liberando dell'acido acetico dall'acetato.

Analoghi processi si hanno nelle soluzioni che contengono basi deboli in presenza dei rispettivi sali neutri.

La neutralizzazione e gli indicatori.

Abbiamo visto a pag. 19 come facendo reagire acidi e basi in quantità corrispondenti, ossia contenenti un numero equivalente di ioni idrogeno e di ioni ossidrili, questi si riuniscono per formare delle molecole di acqua indissociate, mentre il radicale acido e il metallo restante formano il sale, che rimane in soluzione dissociato nei rispettivi anione e catione. Si ha così il fenomeno della neutralizzazione, per cui la soluzione non reagisce più nè acida nè basica. Per quanto abbiamo detto a proposito della idrolisi a pag. 18 ciò avviene solo nel caso che l'acido e la base abbiano la stessa forza. In caso diverso per ottenere la neutralità della soluzione si deve aggiungere un eccesso più o meno grande dell'acido o della base più debole.

Nell'analisi chimica si utilizza per riconoscere il carattere (neutro, acido o basico) di una soluzione, il suo comportamento rispetto ad alcune materie coloranti, sia naturali come il tornasole e la curcuma, sia artificiali, come la fenolftaleina e l'arancio di metile. Queste sostanze coloranti si designano usualmente col nome di *indicatori*, e la colorazione che danno colle soluzioni alcaline, acide o neutre, si chiama la *reazione della soluzione*. In analisi qualitativa ci si serve di striscie di carta da filtro imbevute della materia colorante e seccate, che si immergono nella soluzione in esame osservando se, e in quale senso, si ha un cambiamento di colore.

Il tornasole è allo stato naturale azzurro ed arrossa nei liquidi acidi. La curcuma è gialla e i liquidi alcalini la colorano in bruno. L'arancio di metile è giallo e diviene rosso cogli acidi. La fenolftaleina è incolore, nei liquidi alcalini diviene rossa, mentre si decolora nuovamente nelle soluzioni acide.

Il cambiamento di colore degli indicatori è dovuto al fatto che essi sono degli acidi o delle basi, il cui colore allo stato di ione è diverso da quello della molecola indissociata, la quale spesso per il fenomeno della tautomeria, tanto frequente nei composti organici contenenti gruppi $-NO_2$ e $=CO$, ha una formola di costituzione diversa da quella che presenta allo stato di ione. Trattiamo il caso di un indicatore acido (considerazioni analoghe valgono per gli indicatori basici): In una soluzione acida per la concentrazione forte degli ioni idrogeno la dissociazione dell'indi-

cattore è diminuita e la colorazione dovuta alle molecole dissociate sparisce; in soluzione alcalina le molecole dell'indicatore sono quasi tutte dissociate e la colorazione degli ioni appare.

La concentrazione di idrogenioni della soluzione che produce il cambiamento di colore deve essere tanto più forte quanto più forte è l'acido che costituisce l'indicatore. È per questo che l'arancio di metile, che è un acido di media forza, è insensibile agli acidi deboli: così l'acido carbonico non lo arrossa. La fenolftaleina è invece un acido così debole per cui basta una concentrazione in ioni idrogeno (10^{-8}) leggermente inferiore a quella dell'acqua (10^{-7}) perchè la sua dissociazione risulti insignificante. Per questa ragione la fenolftaleina è sensibile agli acidi deboli ma non alle basi molto deboli.

La differenza dei due predetti indicatori appare nettamente nella neutralizzazione dell'acido fosforico. Titolando questo acido con soda e impiegando l'arancio di metile, il cambiamento di colore si verifica allorchè si è formato il fosfato monobasico, NaH_2PO_4 . Con la fenolftaleina invece la reazione alcalina appare solo quando siamo giunti a neutralizzare anche il secondo atomo di idrogeno, cioè ad ottenere il fosfato bisodico. L'acidità del terzo atomo di idrogeno dell'acido fosforico è così debole da non essere rilevabile con nessuno degli ordinari indicatori.

Inversamente l'arancio di metile è sensibile alle basi deboli mentre non lo è la fenolftaleina.

Il tornasole, l'indicatore più usato nell'analisi qualitativa, ha un comportamento intermedio tra quello dell'arancio di metile e quello della fenolftaleina.

Per ogni indicatore e per una determinata concentrazione di esso il cambiamento di colore avviene in un senso o nell'altro quando la concentrazione degli ioni idrogeno sale al di sopra o scende al di sotto di definiti valori.

Per alcuni si ha un cambiamento graduale di colore entro un intervallo definito della concentrazione degli H^+ , che rappresenta l'intervallo di sensibilità.

La concentrazione degli ioni idrogeno si esprime in genere con un numero che corrisponde all'inverso del logaritmo volgare di detta concentrazione che viene detto P_H . Le basi forti hanno un P_H vicino a 14, gli acidi forti invece un P_H vicino ad 1.

Ad esempio l'acqua che presenta una concentrazione di ioni idrogeno di circa $1,1 \cdot 10^{-7}$, ha un P_H di 6,95.

Nella seguente tabella sono indicati i limiti di sensibilità di alcuni indicatori più comuni.

TABELLA DI ALCUNI DEI PIÙ NOTI INDICATORI

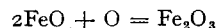
(comprendente la variazione del colore e l'intervallo del P_H nel quale tale cambiamento di colore si effettua).

<i>Nome dell'indicatore</i>	<i>Variazione di colore</i>	<i>P_H</i>
2 - 4 - 6 trinitrofenolo (ac. picrico)	incol.-giallo	0,0-1,3
Tetrametil- e pentametilpararosanilina (violetto di metile)	giallo-viola	0,15-3,2
Timòlsulfonftaleina (azzurro timolo)	rosso-giallo (giallo-azzurro)	1,2-2,8 (8,0-9,6)
2 - 6 dinitrofenolo	incol.-giallo	2,0-4,0
2 - 4 dinitrofenolo	incol.-giallo	2,5-4,4
Benzene-azo-dimetilanilina (indic. di Töpfer)	rosso-giallo	2,9-4,0
Acido p. enzensolfonico-azo-dimetilanilina (metilarancio)	rosso-giallo	3,1-4,4
Benzen-azo-naftilamina	rosso-giallo	3,7-5,0
Acido p. benzensolfonico-azo-naftilamina	rosso-giallo	3,5-5,7
Diidrossifluorano (fluoresceina)	giallo-fluorescente	3,6-5,6
Acido alizarinsolfonico (rosso di alizarina)	giallo-rosa	3,7-4,2
2 - 3 dinitrofenolo	incol.-giallo	3,9-5,9
2 - 5 dinitrofenolo	incol.-giallo	4,0-5,8
Orto-carbossibenzen-azo-dimetilanilina (rosso di metile)	rosso-giallo	4,2-6,3
Orto-carbossibenzen-azo-dietilanilina (rosso di etile)	rosso-giallo	4,4-6,2
Lacmoide (tornasole)	rosso-azzurro	4,4-6,2
Azolitmina	rosso-azzurro	4,5-8,3
Orto-nitrofenolo	incol.-giallo	5,0-7,0
Dibromo-orto-cresolsulfonftaleina (porpora di bromocresolo)	giallo-porpora	5,2-6,8
Paranitrofenolo	incol.-giallo	5,6-7,6
Acido rosolico	bruno-rosso	6,9-8,0
Fenolsulfonftaleina (rosso fenolo)	giallo-rosso	6,8-8,4
Metanitrofenolo	incol.-giallo	6,8-8,6
Tropeolina	giallo-rosso	7,0-9,0
Curcumina	giallo-bruno	7,4-8,6
Ortocresolftaleina	incol.-rosso	8,2-9,8
Fenolftaleina	incol.-rosso	8,3-10,0
1 - 4 - dimetil - 5 - idrossibenzensulfonftaleina (azzurro xilenolo)	giallo-bruno	8,0-9,6
Timolftaleina	incol.-bruno	9,3-10,5
Acido salicilico-azo-metanitrobenzene (giallo alizarina GG)	incol.-giallo	10,0-12,0
Acido parabenzensolfonico-azo-resorcino (tropeolina O)	giallo-arancio	11,1-12,7
Azzurro Poirrier	bruno-rosso	11,0-13,0
2 - 4 - 6 trinitrotoluolo (tritolo)	porpora-arancio	11,5-11,0
1 - 3 - 5 trinitrobenzolo	incol.-arancio	12,0-14,0

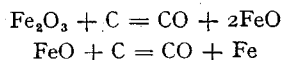
Lo studio più approfondito degli indicatori sarà fatto nell'analisi quantitativa a proposito delle determinazioni volumetriche.

Ossidazione e riduzione.

In senso stretto si dovrebbe intendere per ossidazione il passaggio da una combinazione contenente poco od affatto ossigeno ad una che ne contiene di più, e per riduzione il passaggio inverso. Così l'ossido ferroso per riscaldamento all'aria si ossida e diviene ferrico:



L'ossido ferrico per arroventamento con carbone si riduce ad ossido ferroso e poi a ferro.



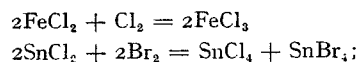
Queste due reazioni mostrano che i fenomeni di ossidazione e riduzione avvengono spesso contemporaneamente: in esse infatti si vede come il carbonio si ossida e funziona così da riducente, mentre l'ossido che cede ossigeno si comporta da ossidante.

L'ossido ferroso e l'ossido ferrico si sciolgono in acido cloridrico dando cloruro ferroso e cloruro ferrico. Allorchè il cloruro ferroso si trasforma in ferrico, per l'analogia col passaggio dell'ossido ferroso a ferrico, si dice che si ha un processo di ossidazione. Invece quando il cloruro ferrico perdendo un atomo di cloro diventa ferroso, noi ci troviamo di fronte ad un fenomeno di riduzione.

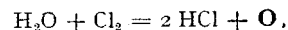
In senso lato si intende per ossidazione ogni trasformazione di un derivato di un ossido inferiore in un derivato di un ossido superiore e per riduzione la trasformazione inversa.

Le sostanze maggiormente impiegate come ossidanti sono:

a) Gli **alogeni**, la cui azione ossidante si esplica per addizione diretta:

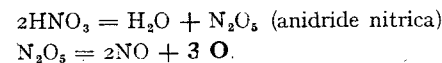


oppure per reazione indiretta. Ad esempio il cloro nelle soluzioni acquose reagisce lentamente con l'acqua:

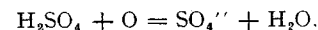


formando acido cloridrico e liberando ossigeno allo stato nascente.

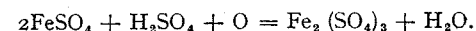
b) L'**acido nitrico**, che agisce da ossidante per la facilità con cui si decompone in acqua, ossido d'azoto e ossigeno, secondo lo schema:



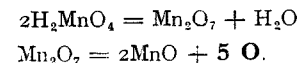
Ad esempio la trasformazione del solfato ferroso in ferrico, per azione dell'acido nitrico, si spiega col fatto che i gruppi SO_4'' che devono unirsi al ferro per l'aumento di valenza, che subisce nel passaggio da ferroso a ferrico, si originano nella ossidazione degli atomi d'idrogeno dell'acido solforico, per effetto dell'ossigeno ceduto dall'acido nitrico:



L'equazione semplice del processo di ossidazione sarà allora:

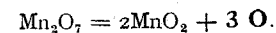


c) L'**acido permanganico** che deve il suo potere ossidante, analogamente all'acido nitrico, ad una scissione della sua molecola accompagnata, quando si opera in soluzione acida, dalla riduzione del composto di manganese eptavalente a manganese bivalente:

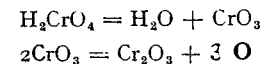


L'acido permanganico possiede una colorazione rosso-violetta intensa che scompare se lo facciamo gocciolare in una soluzione contenente un riducente. Quando questo è stato completamente ossidato, anche una sola goccia di permanganato colora intensamente la soluzione; si può così cogliere esattamente l'istante in cui è terminata l'ossidazione. Se si impiegano soluzioni di permanganato a titolo noto, si può calcolare la quantità di sostanza riducente presente. Questo processo che costituisce uno dei metodi più importanti di determinazione quantitativa verrà dettagliatamente descritto nell'*analisi volumetrica*.

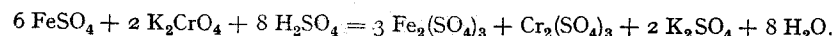
In soluzione alcalina il potere ossidante del permanganato è minore, perchè la sua riduzione va solo fino al manganese tetravalente:



d) L'**acido cromico**, analogamente all'acido permanganico, si comporta da ossidante scomponendosi secondo lo schema:



L'ossidazione del solfato ferroso per mezzo di un cromato si rappresenta con l'equazione:

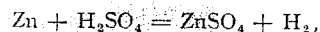


e) Il **perossido di idrogeno** il cui potere ossidante si esplica nella sua decomposizione in acqua e ossigeno.

I riducenti più importanti sono:

a) L'**idrogeno nascente**, ossia l'idrogeno che si sviluppa per attacco di un metallo con un acido o con una base. Es.:

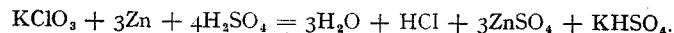
1° In *soluzione acida*:



l'idrogeno che si svolge permette per esempio di ridurre ad argento metallico il cloruro d'argento:

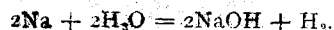


Con l'idrogeno nascente si possono anche ridurre i clorati a cloruri:

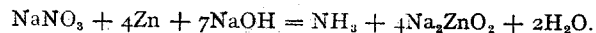


Questa reazione può servire al riconoscimento dell'acido clorico; infatti la soluzione che prima non precipitava con nitrato d'argento, precipita invece cloruro d'argento dopo la riduzione.

2° In *soluzione alcalina*, trattando alcuni metalli come lo zinco, l'alluminio, il magnesio, con idrato sodico, oppure anche trattando con acqua i metalli alcalini o alcalino terrosi. Ordinariamente si usa l'amalgama di sodio che reagisce meno violentemente del metallo puro.



Si possono con zinco e soda caustica ridurre i nitrati fino ad ammoniaca:



b) L'**idrogeno solforato**, la cui azione riducente è dovuta alla facilità con cui assorbe l'ossigeno. Già l'ossigeno dell'aria è sufficiente per decomporlo:



Per questo l'idrogeno solforato non si presta ad essere conservato e generalmente nei laboratori viene preparato al momento dell'uso facendo reagire solfuro di ferro e acido cloridrico in un apparecchio di Kipp, oppure nel dispositivo della fig. 1.

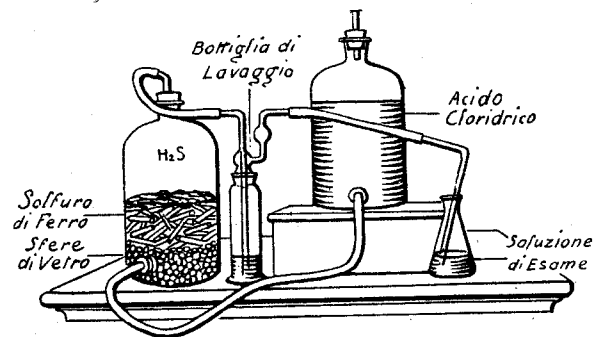
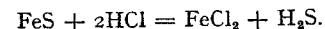
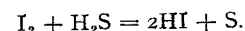


Fig. 1.

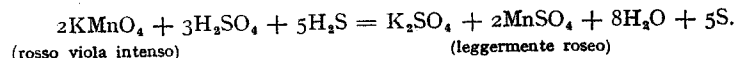
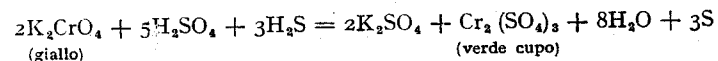
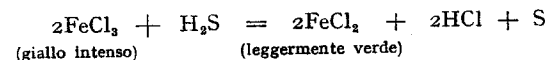
La reazione è la seguente:



Tra le numerose riduzioni che si possono ottenere con l'idrogeno solforato ricordiamo:



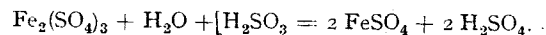
(Questa reazione avviene con tutti gli alogeni. Applicata all'iodio costituisce il metodo migliore per preparare l'acido iodidrico).



Questi cambiamenti di colore che si verificano sottoponendo all'azione dell'idrogeno solforato sali ferrici, cromati, permanganati, sono così caratteristici che possono servire senz'altro al riconoscimento di queste sostanze.

Tutte queste riduzioni sono sempre accompagnate da formazione di zolfo. Per la difficoltà con la quale esso si separa per filtrazione, si cerca di evitare la riduzione con idrogeno solforato. Questa riduzione si compie però spesso nel corso dell'analisi.

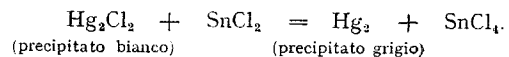
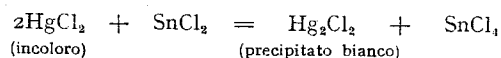
c) L'**acido solforoso**, che esplica un'azione riducente per la facilità con cui si trasforma in solforico. Si impiega una soluzione acquosa di anidride solforosa di cui si scaccia poi l'eccesso mantenendo il liquido per un certo tempo all'ebollizione e facendovi passare una corrente di anidride carbonica. La trasformazione dei sali ferrici in ferrosi mediante acido solforoso è rappresentata dall'equazione:



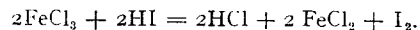
d) Il **cloruro stannoso** che passa a stannico. La riduzione si compie generalmente in soluzione acida. Citiamo quella dei sali ferrici a ferrosi:



e la riduzione del cloruro mercurico dapprima a mercurioso e poi a mercurio metallico, usata in chimica analitica per riconoscere sia il mercurio che lo stagno. Essa è espressa dalle equazioni:



e) L'**acido iodidrico**, che è un forte riducente per la facilità con cui si scinde in idrogeno e iodio. Così i sali ferrici si riducono a ferrosi:



Siccome però l'iodio che si forma è un ossidante, così la riduzione non è quantitativa, ma si raggiunge un equilibrio retto dalla solita azione di massa.

LE OPERAZIONI ANALITICHE

Per riconoscere una sostanza mediante l'analisi qualitativa possiamo servirci di sue proprietà caratteristiche direttamente percepibili. Nella maggior parte dei casi occorre però sottoporre la sostanza a delle operazioni diverse allo scopo di fare apparire le dette proprietà: sono queste le *operazioni analitiche*.

Se le sostanze in esame sono parecchie, il loro riconoscimento è reso più difficile e la chimica analitica deve quindi occuparsi della loro separazione, per poi meglio identificarle.

Nel caso di un sistema eterogeneo, ossia costituito di più fasi si può giungere a questo per via meccanica. Se invece il sistema è omogeneo, costituito da una sola fase (miscela di gas, soluzioni di sali, certe leghe metalliche) oppure se pur essendo eterogeneo non è meccanicamente scindibile, lo si deve trasformare in un nuovo sistema eterogeneo che si possa poi frazionare meccanicamente.

Il passaggio dallo stato di miscela omogenea a quello di miscela eterogenea si compie sempre attraverso un fenomeno fisico o chimico che dà luogo alla formazione di una nuova fase. Così la separazione del piombo da una soluzione si può fare per mezzo di una reazione chimica, aggiungendo ioni SO_4^{--} con i quali forma il solfato insolubile. La separazione del solfato di calcio da una soluzione acquosa si può effettuare con un metodo fisico, aggiungendo dell'alcool nel quale il solfato di calcio è insolubile. In entrambi i casi si è formata una nuova fase solida costituita da cristalli in un caso di PbSO_4 , nell'altro di CaSO_4 .

Possiamo dividere le operazioni analitiche in due classi:

a) *quelle che compiono la separazione delle diverse fasi costituenti un sistema eterogeneo;*

b) *quelle che portano alla formazione di nuove fasi.*

Appartengono alla prima classe le operazioni di separazione di una fase liquida da una solida: *filtrazione, decantazione, dialisi*, i metodi di

separazione di una fase liquida o solida da una gasosa e quelli di separazione di fasi solide tra di loro e di liquidi non miscibili.

La seconda classe comprende i metodi basati sulla trasformazione di una fase solida in una liquida: *dissoluzione*, e le operazioni affini: estrazione con solventi, attacco per fusione; sulla formazione di una nuova fase solida: *precipitazione*, *cristallizzazione*; sulla eliminazione o la separazione di una fase solida o liquida volatili attraverso una fase gassosa: *sublimazione*, *calcinazione*, *evaporazione*, *distillazione*.

OPERAZIONI ANALITICHE CON SEPARAZIONE DI FASI

Separazione di un solido da un liquido.

Filtrazione.

Con questa operazione si ottiene la separazione impiegando pareti permeabili i cui pori lasciano passare il liquido, ma sono sufficientemente piccoli per trattenere i granuli del precipitato. Come parete porosa si impiega in chimica analitica quasi esclusivamente la carta da filtro (carta costituita da cellulosa pura senza colla) (1). Si impiegano carte da filtro con pori più o meno grandi, secondo la grossezza delle particelle del precipitato da separare.

Nel caso in cui si ha una sospensione finissima del solido nel liquido, non separabile per filtrazione cogli ordinari filtri, si ricorre all'ingrossamento dei granuli coi metodi che verranno descritti più dettagliatamente nel capitolo della precipitazione.

La velocità della filtrazione dipende dalla dimensione dei pori della carta impiegata. Un precipitato cristallino, permettendo per la maggior grossezza dei suoi granuli, l'impiego di carta a pori più grandi, rende più rapida la filtrazione. I precipitati molto fini ritardano la filtrazione anche perchè ostruiscono i pori della carta. Per evitare questo inconveniente in questo caso si possono ingrossare le particelle del precipitato. La velocità della filtrazione aumenta inoltre con la temperatura e con la pressione idrostatica. *E' quindi sempre preferibile filtrare a caldo* (2).

La pressione idrostatica si può aumentare in tre modi:

(1) Solo in qualche caso particolare, come nel caso che si debba filtrare soluzioni fortemente acide soprattutto per acido nitrico, è consigliabile di usare carta da filtro di nitrocellulosa.

(2) Quando la sostanza a caldo è assai più solubile ciò non è consigliabile perchè la separazione sarebbe meno completa, in questi casi il precipitato è però quasi sempre cristallino e la filtrazione si compie egualmente rapida anche a freddo: es. cloruro di piombo.

a) *Aumentando l'altezza del liquido sopra il filtro*; il che non si pratica in generale nella chimica analitica.

b) *Aumentando la colonna di liquido sotto il filtro*. Questo metodo si applica spesso nell'analisi chimica e si realizza rendendo il filtro assai aderente alla parete dell'imbuto, onde avere la tenuta d'aria agli orli; ed impiegando un imbuto a collo lungo e stretto, e talora anche allungandone il collo con un tubo di vetro. Poichè la pressione idrostatica dipende dalla altezza della colonna liquida, e non dalla sua sezione, per non porre in giuoco una quantità troppo grande di liquido sarà consigliabile fare il collo dell'imbuto stretto: non bisogna però eccedere per non avere un attrito troppo forte. (L'attrito è inversamente proporzionale alla quarta potenza del diametro del tubo).

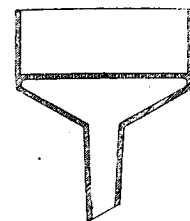


Fig. 3

c) *Creando una pressione di aria al di sopra del liquido od una depressione al di sotto*. Solo quest'ultimo metodo ha importanza nell'analisi e si pratica ponendo l'imbuto sopra una bevuta a pareti resistenti, chiusa ermeticamente, nella quale si provoca una rarefazione generalmente con una aspiratore che utilizza la caduta dell'acqua. fig. 2. L'imbuto fig. 3 è di tipo speciale allo scopo di far subire la pressione ad aree piccolissime di carta, la quale altrimenti si romperebbe. Spesso si



Fig. 2.

usano imbuto a placche filtranti porose di vetro o di porcellana. Questo genere di filtrazione a vuoto si usa poco in analisi qualitativa, pur essendo d'uso corrente in quantitativa ed in molte operazioni di laboratorio. Nell'analisi quantitativa sono molto usati i cosiddetti *crogiuoli filtranti* (di Gooch, di Neubauer, di alundo, ecc.) i quali sono di materiale diverso, porcellana, platino, allumina porosa, ecc. e si distinguono in due specie: il tipo Gooch (fig. 4), nel quale il crogiuolo è munito di un fondo bucherellato, al quale si adatta un disco pure bucherellato, e al disotto e al disopra di esso si pone dell'amianto in fili sottilissimi, che fornisce lo strato filtrante; il tipo di alundo, nel quale la filtrazione avviene attraverso i pori finissimi del materiale che costituisce il crogiuolo o solo il fondo del crogiuolo. Durante la filtrazione i crogiuoli filtranti sono applicati alla bevuta nella quale si fa il vuoto, col dispositivo della fig. 5.

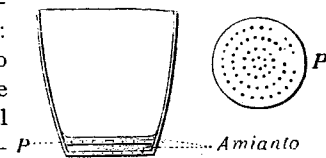


Fig. 4.

Nella filtrazione ordinaria si impiegano due tipi di filtri di carta, il

filtro *piatto* e quello a *pieghe*. Si sceglie il primo quando la sostanza solida è quella che interessa, il secondo quando la filtrazione deve essere rapida e avere il solo scopo di rendere limpido un liquido.

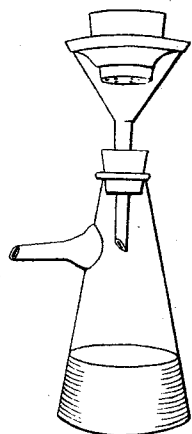


Fig. 5.

I filtri a pieghe si hanno dal commercio già pronti; quelli piatti si preparano generalmente in laboratorio, tagliando un disco di carta da filtro, ripiegandolo secondo due diametri ad angolo retto ed introducendolo in un imbuto conico di vetro con angolo di 60°. La carta si adatta così perfettamente alla parete di vetro, una metà della superficie conica viene ad avere un triplo spessore di carta. Inizialmente l'aderenza si ottiene bagnando il filtro.

I filtri di carta devono essere esenti da sostanze inorganiche e specialmente da quelle solubili negli acidi (composti di ferro, calcio, ecc.). In caso di analisi molto esatte può essere richiesto l'impiego di filtri lavati con acidi minerali e talvolta anche con acido fluoridrico (1).

Nell'analisi quantitativa la filtrazione si eseguisce con filtri di carta, a *ceneri dosate*, dei quali cioè è noto il peso delle ceneri. Si hanno in commercio filtri le cui ceneri sono trascurabili ed i cui diametri variano da 9 a 12 cm. Il filtro deve essere riempito di liquido, soltanto fino a circa mezzo centimetro dal bordo affinché il precipitato sia lavato e ulteriormente staccato senza pericolo di perdita di sostanza, ed inoltre non essere riempito di sostanza fino all'altezza permessa come mostra la fig. 6a, ma bensì come si vede nella fig. 6b; per lasciare lo spazio all'acqua di lavaggio.

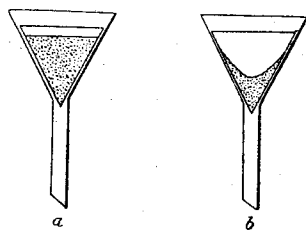


Fig. 6.

Per iniziare la filtrazione, si adatta all'imbuto il filtro, tenendolo colle dita nella posizione voluta e facendolo aderire alla parete di vetro bagnandolo con acqua distillata. Si pone quindi l'imbuto sopra l'apposito sostegno e vi si versa il liquido non direttamente, ma per mezzo di una bacchetta di vetro facendo in modo che questa accompagni il filo liquido per evitare

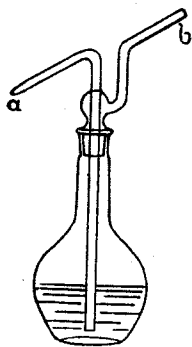


Fig. 7.

(1) Questo può essere fatto dall'operatore stesso, seguendo i dettagli e impiegando il dispositivo dato da Fresenius. *Traité d'analyse chimique qualitative*, 1912. pag. 41.

gli spruzzi. La sostanza solida si raccoglie infine completamente sul filtro aiutandosi col getto della *spruzzetta* (fig. 7). Il getto di liquido esce dal tubo affilato *a* per la pressione creata nel pallone soffiando con la bocca attraverso il tubo *b*. Per staccare le ultime porzioni di sostanza solida dal bicchiere si usa una bacchetta di vetro che porta infilato ad un estremo un pezzetto di gomma.

La decantazione.

Si può sostituire questa operazione alla filtrazione, allorché le particelle del precipitato hanno un peso specifico molto più elevato di quello del liquido. Essa consiste nel lasciar depositare il precipitato al fondo, versando poi lo strato liquido sovrastante. È naturale, che per questa via non si ottiene una separazione quantitativa. Questo metodo serve in analisi solo se associato alla filtrazione, versando cioè il liquido sul filtro, il quale trattiene le particelle che il liquido può trasportare.

È consigliabile il lavaggio per decantazione dei precipitati molto fini che risulta così più rapido e più completo.

Lavaggio. — Con la filtrazione non si ottiene ancora la separazione perfetta della sostanza solida dalla soluzione perchè una parte di quest'ultima rimane ancora aderente al precipitato. Questa quantità è tanto maggiore quanto più il precipitato è finemente suddiviso.

Per togliere le porzioni di soluzione rimaste aderenti alla fase solida si procede all'operazione del lavaggio, che è fatta con liquidi opportuni, il più sovente con l'acqua.

Il lavaggio per decantazione si fa aggiungendo al precipitato decantato acqua distillata o altro liquido, agitandolo ripetutamente, lasciandolo ridepositare e decantandolo nuovamente. Questa operazione può essere ripetuta varie volte.

Per lavare il precipitato sul filtro si lancia su esso un getto di liquido colla spruzzetta. Si lascia scolare il più possibile il liquido lanciato sul precipitato e si ripete il trattamento fino a che nel liquido di lavaggio siano scomparse le reazioni delle sostanze che si volevano allontanare. Molti precipitati hanno tendenza in presenza d'acqua pura a suddividersi formando soluzioni colloidali che passano attraverso il filtro. Si può impedire questo lavando il precipitato con acqua addizionata di opportuni elettroliti che esplicano l'azione spiegata a pag. 45.

Svolgiamo brevemente la teoria del lavaggio. Sia q la quantità di liquido rimasta aderente al precipitato dopo la filtrazione, ed a la quantità di liquido aggiunta in ognuno dei ripetuti lavaggi. Se x_0 è la concentrazione della sostanza da eliminare sciolta nel liquido q rimasto ade-

rente al precipitato, dopo l'aggiunta del liquido di lavaggio tale concentrazione sarà diminuita nel rapporto $\frac{q}{a+q}$.

Chiamando x_1 la nuova concentrazione sarà:

$$x_1 = \frac{q}{a+q} x_0; \quad (1)$$

lasciando gocciolare l'eccesso di liquido fino a che ne rimanga aderente alla sostanza solida la sola quantità q , la sostanza da eliminare ancora presente sarà:

$$qx_1 = \frac{q}{a+q} qx_0. \quad (2)$$

Una seconda aggiunta di liquido di lavaggio sempre nella quantità a ridurrà la concentrazione a x_2 e sarà:

$$x_2 = \frac{q}{a+q} x_1 = \left(\frac{q}{a+q}\right)^2 x_0, \quad (3)$$

e la quantità di sostanza da eliminare sarà ridotta a:

$$qx_2 = \left(\frac{q}{a+q}\right)^2 qx_0. \quad (4)$$

Dopo n lavaggi fatti sempre con la stessa quantità a di liquido, la sostanza da eliminare sarà ridotta dalla quantità qx_0 a quella qx_n . Tra esse avremo la relazione:

$$qx_n = \left(\frac{q}{a+q}\right)^n qx_0. \quad (5)$$

Da questa relazione si deduce: *la quantità di sostanza da eliminarsi dal precipitato, dopo un dato numero di lavaggi, eseguiti sempre con la stessa quantità di liquido è tanto più piccola quanto maggiore è la quantità di liquido impiegata in ogni lavaggio, e quanto minore è la quantità di liquido che rimane ogni volta aderente al precipitato, ossia quanto più completo è lo sgocciolamento.*

Se dobbiamo togliere da un precipitato 1 gr. di sostanza estranea, e ne eseguiamo cinque lavaggi impiegando in ognuno una quantità di liquido nove volte superiore a quella che rimane aderente al precipitato, dopo i cinque lavaggi la quantità sarà ridotta a:

$$\left(\frac{1}{10}\right)^5 \text{gr.} = \text{gr. } 0,00001.$$

Il modo più efficace per effettuare il lavaggio impiegando una quantità determinata di liquido è, come si può dimostrare, quello di *lavare molte volte con piccole porzioni*, piuttosto che poche volte con grandi.

I risultati precedenti non sono pienamente confermati dall'esperienza; così un precipitato dopo un lavaggio ripetuto cinque volte nelle sopradette condizioni è ben lontano dall'essere interamente lavato come apparirebbe applicando la (5). Questo è dovuto a fenomeni di assorbimento, per i quali la concentrazione della soluzione in vicinanza della superficie dei granuli solidi è maggiore che nella soluzione rimanente. Il liquido aggiunto non diluisce la soluzione da asportare in modo uniforme, come è stato supposto nel calcolo precedente, e asporta quindi una quantità di impurità minore di quella supposta.

Le leggi che reggono i fenomeni di assorbimento sono poco conosciute. È probabile che l'assorbimento sia proporzionale alla superficie del precipitato e sia funzione della natura del corpo solido e di quello sciolto. Una teoria semplice del lavaggio, che tenga conto del fenomeno di assorbimento, si può fare supponendo che il rapporto fra la quantità di sostanza assorbita x e la concentrazione c della soluzione attorniante le particelle solide sia costante; avremo così:

$$c = kx \quad (6)$$

Chiamando x_0 la quantità iniziale del corpo solubile assorbita dal precipitato, x_1 la stessa dopo l'aggiunta della quantità a di liquido di lavaggio, la quantità andata in soluzione sarà $x_0 - x_1$ e la concentrazione del liquido:

$$\frac{x_0 - x_1}{a} = kx_1 \quad (7)$$

da cui:

$$x_1 = \frac{x_0}{ak + 1} \quad (8)$$

Aggiungendo, dopo il primo lavaggio, nuovamente la quantità a di liquido e chiamando x_2 la quantità di sostanza rimasta assorbita dopo questa aggiunta, la concentrazione del liquido stesso diverrà:

$$\frac{x_1 - x_2}{a} = kx_2, \quad (9)$$

da cui:

$$x_2 = \frac{x_0}{(ak + 1)^2} \quad (10)$$

(1) Questa relazione non è rigorosa; essa non tiene conto della quantità di sostanza sciolta nel liquido che aderisce al precipitato prima dell'aggiunta della quantità a di liquido. Tuttavia per semplicità di calcolo essa si può accettare perchè altera poco il risultato.

Si vede così che dopo n lavaggi ripetuti sempre con la quantità a di liquido, la sostanza assorbita sarà:

$$x_n = \frac{x_0}{(ak + 1)^n} \quad (11)$$

Il valore di k è probabile che non si mantenga costante, ma diminuisca col diminuire della quantità di sostanza assorbita, diminuendo così l'efficacia del lavaggio. Ciò renderebbe ragione della grande difficoltà con cui si eliminano le ultime tracce di impurità dai precipitati.

Il fenomeno è poi reso più complesso da molte altre cause che difficilmente si possono far entrare nel calcolo; tra queste abbiamo l'assorbimento dovuto al filtro. È per questo importante riempire interamente d'acqua i filtri per lavarne anche gli orli.

Essiccamento. — Il liquido di lavaggio nell'analisi quantitativa si elimina per evaporazione, e deve quindi essere una sostanza facilmente volatile. Se ne affretta l'eliminazione col riscaldamento. Per la tendenza, particolarmente grande nel caso di sostanze che si presentano facilmente allo stato colloidale, che ha il precipitato a trattenere il liquido di lavaggio è necessario col riscaldamento salire di qualche grado al di sopra del punto di ebollizione del liquido.

In analisi quantitativa, più che l'eliminazione del liquido, l'essiccamento ha lo scopo di rendere più facile il distacco della sostanza solida dal filtro.

Il filtro nelle operazioni quantitative deve essere in generale distrutto mediante incenerimento allo scopo di poter pesare solo la sostanza solida. E' quindi consigliabile ridurre al minimo possibile la parte della sostanza aderente al filtro che nell'incenerimento di quest'ultimo potrebbe venire variamente modificata.

L'essiccamento dei filtri viene fatto avvolgendoli in carta bibula e mettendoli in stufa ad aria calda (fig. 8) a 100° .

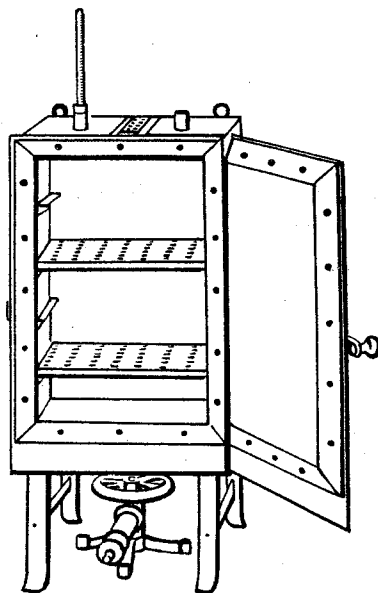


Fig. 8.

Per evitare di superare questa temperatura è consigliabile di usare una stufa a doppia parete contenente acqua bollente (fig. 9). Il superare i 100° nell'essiccamento presenta lo svantaggio di rendere fragile e quindi difficilmente maneggevole il filtro.

Se, come avviene in molte operazioni quantitative, il precipitato deve essere calcinato non è conveniente essiccarlo totalmente, perchè diventa polveroso e più facilmente soggetto a perdite nel trasportarlo nel crogiuolo. Si arresta in questi casi l'essiccamento quando, il filtro si stacca facilmente dall'imbuto.

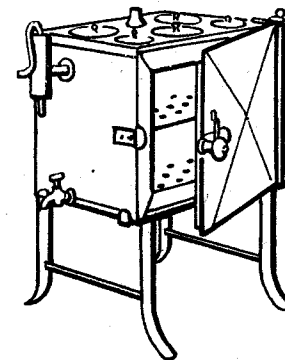


Fig. 9.

La dialisi.

Se il solido è sotto forma di soluzione colloidale per separarlo dal liquido si ricorre alla sua coagulazione, oppure alla dialisi.

La dialisi è una operazione assai raramente impiegata nell'analisi chimica: essa serve a separare delle sostanze colloidali da altre non colloidali sciolte nello stesso solvente.

La separazione si compie mettendo la soluzione in un recipiente il cui fondo sia chiuso da una adatta membrana. Per lo più si usano membrane di origine animale. Questo recipiente si immerge nell'acqua pura (vedi fig. 10). Le sostanze dializzabili, in generale quelle che cristallizzano facilmente, come gli elettroliti, passano attraverso la membrana diffondendosi nell'acqua pura.

I colloidali invece non attraversano la membrana. Si ottiene quindi la separazione di queste due categorie di sostanze.



Fig. 10.

Separazione di un liquido da un liquido.

Nel caso che questi non siano tra loro miscibili si eseguisce per decantazione per lo più usando un'imbuto a rubinetto.

Nel caso di sospensioni molto fine (emulsioni) si favorisce la separazione per densità col riscaldamento. La *centrifugazione*, che può permettere una separazione molto rapida, non ha in genere applicazioni nell'analisi chimica.

Separazione di un solido da un solido.

Se la miscela eterogenea è costituita di granelli, sia pure molto minuti, di cui ciascuno sia di per sé omogeneo, si può ottenerne una separazione od almeno una *classificazione* basandosi sulla loro diversa densità.

In chimica analitica non viene impiegato il metodo della *levigazione* (che è basato sulla diversa velocità di caduta di particelle solide di eguali dimensioni e di diversa densità attraverso un liquido), viene però talvolta usata, soprattutto nell'analisi dei minerali e delle sabbie, la *separazione a mezzo di liquidi pesanti*.

Disponendo di un liquido che posseda una densità intermedia a quella di due fasi solide, presenti in miscela eterogenea, si può ottenerne la separazione. Difatti i granelli di una fase galleggiano sul liquido, gli altri vanno sul fondo.

Diversi sono i liquidi usati, è essenziale però che non reagiscono con le sostanze da analizzare. Come liquidi pesanti si usa:

Lo *iodomercurato potassico* (K_2HgJ_4) in soluzione acquosa. Questo sale si può ottenere sciogliendo l'ioduro mercurico in ioduro potassico. La densità massima, corrispondente alla soluzione satura, è 3,17. La soluzione di iodomercurato potassico non può venir usata in caso di sostanze a carattere riducente e con quelle che reagiscono o si sciolgono nell'acqua.

Molto usato è anche il *bromoformio* (dens. = 2,89) le cui soluzioni in alcool possono avere, a seconda della diluizione, densità tra 0,8 e 2,89.

Densità ancor maggiore della soluzione di iodomercurato potassico presenta quella dello *iodomercurato di bario* (dens. mass. = 3,5).

Questo metodo applicato con una serie di liquidi o di soluzioni a diversa densità, eventualmente graduabili per successive diluizioni, può permettere in qualche caso oltre che la separazione delle diverse fasi anche la loro identificazione.

Un altro metodo che può avere interesse in alcuni casi speciali è quello della *separazione magnetica*. Usando un elettromagnete molto potente si possono avere nel caso dell'analisi delle sabbie delle classificazioni molto spinte. Più semplicemente si può usare in laboratorio un magnete permanente (calamita). Si riesce così facilmente a separare la magnetite, la ilmenite, la siderite, la pirrotina nichelifera e alcuni altri minerali di ferro (ma non tutti) da una sabbia. Tra i metalli sono separabili con questo metodo quelli del gruppo del ferro (ferro, nichelio, cobalto).

Separazione di un solido (o di un liquido) da un gas.

Le sospensioni di un solido in un gas si chiamano *fumi*, quelle di un liquido *nebbie*.

La separazione, che ha interesse soltanto nell'analisi dei gas, si eseguisce per filtrazione, in genere attraverso filtri di ovatta o (nel caso di vapori acidi) di fiocchi di amianto o di lana di vetro. Il metodo elettrostatico (Cottrel) ha importanza industriale, ma non ne ha alcuna in chimica analitica.

Nel caso di una sospensione di particelle finissime di un gas in un liquido (*emulsioni*) si facilita la separazione del gas per riscaldamento. Le particelle del gas si dilatano e per la diminuzione della loro densità e per l'aumento del volume la separazione è favorita. Più completa è la eliminazione del gas se si porta il liquido alla temperatura di incipiente ebollizione.

OPERAZIONI ANALITICHE CON FORMAZIONI DI NUOVE FASI

La dissoluzione.

È forse la più importante delle operazioni analitiche e può servire a separare sostanze solubili da sostanze insolubili, ma la sua maggiore importanza deriva dal fatto che le sostanze da analizzare quasi sempre si devono sciogliere prima di trattarle coi diversi reattivi. Questo perché le sostanze sciolte reagiscono tra loro assai più facilmente. Non si esagera dicendo che dall'aver bene sciolta la sostanza può spesso dipendere il buon andamento dell'analisi.

Si possono avere due tipi di dissoluzione: la dissoluzione fisica e quella chimica. Nel primo caso evaporando il solvente si riottiene la sostanza primitiva, es., la soluzione del cloruro potassico in acqua. Nel secondo invece si compie una reazione chimica per cui l'eliminazione del solvente lascia una sostanza nuova, es., la soluzione del carbonato di calcio nell'acido cloridrico acquoso.

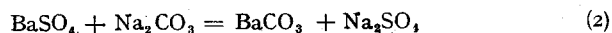
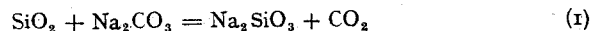
La dissoluzione è favorita dalla temperatura e da un eccesso di solvente. La temperatura oltre che aumentare la solubilità (almeno per la massima parte dei sali solidi) aumenta anche la velocità di reazione (in questo caso di dissoluzione).

Un caso particolare di dissoluzione fisica è l'*estrazione con solventi* che consiste nel trattare ripetutamente la miscela di sostanze da separare con un solvente volatile capace di sciogliere una parte dei componenti della miscela. L'estrazione viene fatta per lo più con solventi volatili che facilmente possono essere eliminati a temperatura relativamente bassa e possono separare la sostanza estratta con facilità per evaporazione senza alterarne la composizione.

Un caso particolare di dissoluzione chimica, in cui il solvente è un sale fuso è l'*attacco per fusione*.

L'attacco per fusione si può considerare come un processo di dissoluzione chimica, in quanto si utilizza la proprietà che hanno certi sali facilmente fusibili di disciogliere anche certe sostanze che non vengono attaccate dagli acidi ordinari. In molti casi però nell'attacco per fusione non si ha una dissoluzione completa, ma soltanto una dissoluzione parziale od una semplice reazione di doppio scambio, che porta alla formazione di nuove fasi solubili (o nell'acqua o negli acidi).

Con la fusione di una miscela di due sostanze si può far avvenire una reazione che altrimenti non avverrebbe. Così la silice ed il solfato di bario fusi con carbonato sodico danno luogo rispettivamente alle reazioni seguenti:



Nel 2° caso durante la fusione si separa una nuova fase solida, il carbonato di bario, e la massa fusa contiene una soluzione di solfato sodico nell'eccesso di carbonato sodico

È questo un tipo di reazione assai importante, che permette di trasformare una sostanza insolubile nell'acqua e negli acidi, come il solfato di bario in una facilmente solubile, quale il carbonato.

Prima di trattare con gli acidi il carbonato di bario allo scopo di scioglierlo è necessario eliminare completamente, mediante lavaggio con acqua, il solfato di sodio. Infatti, se rimanesse presente del solfato alcalino, questo col sale solubile di bario, che si forma nella soluzione del carbonato cogli acidi, ridarebbe del solfato di bario insolubile. Il liscivamento con acqua si deve fare abbastanza rapidamente perchè, lasciando i prodotti della fusione a lungo in contatto con essa, può retrocedere verso sinistra l'equilibrio dell'equazione (2), che durante la fusione era stato completamente spostato verso destra (1).

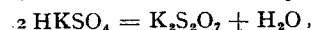
Questa doppia decomposizione per fusione assume il nome di *attacco per fusione o disaggregazione*.

I corpi per la cui dissoluzione si richiede questo trattamento, sono i solfati di piombo e dei metalli alcalino terrosi, gran parte dei silicati, ed alcuni ossidi (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ecc.)

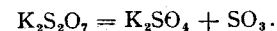
(1) La reazione di doppio scambio (2), oltre che per fusione, si può ottenere anche facendo reagire Na_2CO_3 e BaSO_4 a caldo in seno al liquido. Ma l'equilibrio che si stabilisce non è completamente spostato verso destra. Per renderlo tale occorre impiegare un forte eccesso di carbonato sodico, decantare la soluzione parecchie volte, allo scopo di togliere il solfato sodico solubile, la cui presenza nella soluzione sposta l'equilibrio verso sinistra, ed aggiungere ogni volta della nuova soluzione di soda.

Generalmente si impiega nell'attacco una miscela in proporzioni molecolari di carbonato sodico e di carbonato potassico, che fonde a temperatura più bassa di entrambi i sali puri.

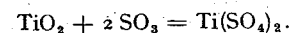
Per la disaggregazione di alcuni ossidi calcinati o minerali (Al_2O_3 , TiO_2 , ecc.) si impiega spesso il bisolfato potassico. L'azione di questo si esplica nella sua dissociazione graduale in piro-solfato ed acqua:



e poi in solfato neutro e anidride solforica:



Questa con gli ossidi produce i rispettivi solfati, solubili in acqua:



Bisogna evitare una temperatura eccessivamente alta, perchè altrimenti l'anidride solforica si libera troppo rapidamente sotto forma di fumi bianchi, prima di aver avuto il tempo di reagire e la miscela fusa è privata del suo costituente attivo. È quindi preferibile riscaldare solo quanto basti a mantenere la massa fusa.

Se la fusione o la disaggregazione si devono fare con riduzione od ossidazione si aggiungono al fondente sostanze capaci di togliere o cedere ossigeno. Fra le prime ricordiamo i cianuri e i formiati alcalini, fra le seconde i nitrati, i clorati e i perossidi.

La fusione e l'attacco si fanno in crogiuoli di porcellana, di argento, di nichelio o di platino secondo le circostanze. Questi crogiuoli si pongono sopra triangoli in filo di ferro rivestito di refrattario posti sopra anelli poggianti alla loro volta sopra un supporto adatto.

La scelta del materiale del crogiuolo dipende dalla natura della sostanza da sottoporre alla fusione. I crogiuoli di porcellana, che sono i più economici, si devono quasi sempre escludere. Infatti i carbonati, gli ossidi e i perossidi alcalini fusi attaccano assai fortemente la porcellana, disciogliendone i componenti, soprattutto l'allumina e l'acido silicico che si ritrovano poi nelle successive operazioni analitiche. In questi casi meglio servono i crogiuoli di nichelio e di argento. L'argento è assai atto per la fusione degli idrati alcalini, esso però non sopporta un forte calore. I crogiuoli più resistenti all'attacco chimico sono quelli di platino, assai costosi, dei quali tuttavia difficilmente si può fare a meno.

Per le sostanze insolubili in tutti gli acidi, e solo per esse, si deve ricorrere alla disaggregazione con carbonati alcalini, con idrato di bario,

o con bisolfato potassico, operazione che si fa comunemente in recipienti di platino.

Per impedire l'alterazione o l'attacco di questo prezioso metallo, si deve evitare di fondere in esso: *alcune sostanze fortemente ossidanti*, come i nitrati ⁽¹⁾ ed altre, *gli idrati ed i cianuri alcalini, alcuni solfuri, i metalli facilmente fusibili o i sali di questi facilmente riducibili* (ad es. sali organici), *i fosfati in presenza di composti organici* ⁽²⁾, *sostanze e miscele capaci di svolgere cloro* ⁽³⁾.

Il platino è anche, sia pur debolmente, *danneggiato dal contatto diretto della fiamma a gas*, che lo rende duro e friabile, perchè avviene un processo di carburazione prodotto dalle particelle di carbonio contenute nella fiamma.

Prima di servirsi di recipienti di platino è quindi necessario accertarsi che la sostanza da trattarsi in essi non contenga sostanze ad esso nocive. A tale scopo possono bastare i saggi preliminari per via secca, di cui diremo fra breve. Se la presenza di sostanze nocive fosse accertata è necessario procedere alla loro eliminazione. Così i composti d'argento si eliminano trattando la massa con cianuro potassico che li discioglie (vedi **Reazioni dell'ione Ag⁺** *l*) pag. 98), quelli di piombo con una soluzione calda di acetato ammonico (vedi **Reazione dell'ione Pb²⁺** *f*) pag. 109).

I solfuri e gli arseniuri per arrostitimento o si eliminano o si trasformano nei rispettivi composti ossigenati non dannosi.

Dopo la disaggregazione la massa fusa si può staccare facilmente dal recipiente di platino raffreddandolo bruscamente, immergendo la superficie esterna in acqua. Non è conveniente tentarne il distacco mediante pressione. Se rimangono alcune macchie sugli oggetti di platino si possono togliere sfregandole leggermente con sabbia di mare arrotondata o meglio fondendovi del bisolfato potassico o del borace.

La precipitazione.

La precipitazione è una operazione che permette di separare un componente da una soluzione, trasformandolo sotto forma di sale insolubile. Essendo la maggior parte dei sali più pesanti dell'acqua, il sale insolubile formatosi si deposita al fondo del recipiente per cui assume il nome di precipitato. La precipitazione si ottiene essenzialmente per queste vie:

⁽¹⁾ Quando sono mescolati a notevoli quantità di carbonato alcalino non rappresentano un pericolo.

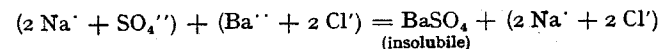
⁽²⁾ In tutti questi casi il pericolo per il platino deriva dal fatto che il metallo che si libera si allega al platino per formare leghe facilmente fusibili e solubili negli acidi. Anche i fosfati, gli arseniati ed i solfuri sono pericolosi perchè, se vengono ridotti da sostanze organiche, formano dei composti dei metalloide col platino.

⁽³⁾ Il cloro forma col platino il cloruro platinico.

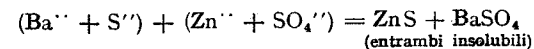
a) *per cambiamento del solvente*, es.: precipitazione del solfato di calcio dalla sua soluzione acquosa per aggiunta d'alcool;

b) *per reazione chimica* dalla quale trae origine un composto nuovo poco solubile.

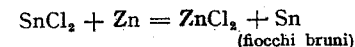
La precipitazione per reazione chimica è senz'altro la più importante per la chimica analitica. Si può ottenerla mescolando due soluzioni contenenti ioni, che venendo a contatto si riuniscono per formare un composto insolubile ⁽¹⁾. Così l'ione SO₄²⁻ del solfato sodico in presenza degli ioni Ba²⁺ del cloruro di bario forma BaSO₄ insolubile che precipita:



In questo caso gli ioni Na⁺ e Cl⁻ rimangono in soluzione. In casi più rari si può avere la separazione di tutti gli ioni, presenti in soluzione, es.:



Altro tipo di reazione di precipitazione è la separazione di un metallo dalla sua soluzione per mezzo di un altro metallo, es.:



Il metallo che agisce da precipitante deve avere una tensione di soluzione maggiore di quello da precipitarsi, ossia essere più elettropositivo (meno nobile)

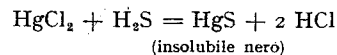
E' di grande importanza ricordare a questo proposito la *serie elettrochimica* degli elementi che li classifica secondo l'ordine decrescente della tensione di soluzione. Ne consegue che *ogni elemento sposta quelli che lo seguono mentre è spostato da quelli che lo precedono*. Conseguenza di questa proprietà è l'incapacità degli elementi che seguono l'idrogeno a spostarlo e quindi di sciogliersi negli acidi. La serie elettrochimica dei metalli è la seguente: *cesio, rubidio, potassio, sodio, litio, bario, stronzio, calcio, magnesio, berillio, alluminio, cromo, manganese, zinco, cadmio, ferro, cobalto, nichelio, stagno, piombo, idrogeno, bismuto, arsenico, rame, mercurio, argento, platino, oro*. Quella dei metalloidi: *silicio, carbonio, boro, azoto, selenio, fosforo, zolfo, iodio, bromo, cloro, ossigeno, fluoro*.

Un tipo particolare di precipitazione che trova frequente impiego nell'analisi chimica è quello per via *elettrolitica*. Per questa via si ottiene

⁽¹⁾ Si conferma nuovamente che nelle soluzioni gli ioni reagiscono più facilmente che le molecole indissociate. La reazione è immediata per le soluzioni di sostanze fortemente dissociate, ma più lenta per quelle di sostanze poco dissociate.

la separazione di alcuni componenti che si trovano in una soluzione allo stato di ione; immergendo in essa due elettrodi che sottraendo le cariche di alcuni ioni li precipitano. Questo metodo è impiegato solo nell'analisi quantitativa per cui ci limitiamo per ora a ricordarlo riservandoci una trattazione dettagliata nell'analisi quantitativa a proposito delle determinazioni elettrolitiche.

Un precipitato si può anche ottenere facendo passare un gas in un liquido; d'uso frequentissimo nell'analisi chimica è l'idrogeno solforato; esempio:



I precipitati possono assumere aspetti diversi: cristallini, fioccosi, polverulenti, gelatinosi, secondo le condizioni nelle quali sono stati ottenuti. Così se la quantità della nuova sostanza poco solubile che si forma è poco superiore alla quantità di sostanza necessaria a saturare la soluzione, il precipitato si separa solo dopo qualche tempo perchè la soluzione ha tendenza a rimanere soprassatura. La soprassaturazione può solo mantenersi in assenza di germi cristallini. Essendo questo uno stato di equilibrio non stabile, anche le perturbazioni dell'ambiente tendono a romperlo: così l'agitazione, lo sfregamento sulle pareti del recipiente agevolano la separazione del precipitato. Il precipitato formatosi in queste condizioni è in particelle abbastanza grosse e cristalline.

Se la quantità di sostanza che si forma nella reazione supera di molto quella necessaria a saturare la soluzione, la formazione del precipitato è istantanea, e questo si presenta allora in uno stato estremamente suddiviso, amorfo, o fioccoso. Questo rappresenta un inconveniente per la separazione del precipitato, perchè le particelle troppo fini possono attraversare i pori dei filtri, e per il suo lavaggio. Per rimediare a questo si lascia riposare il precipitato a caldo in seno alla massa liquida dalla quale si è formato; in questa operazione le particelle più piccole si sciolgono per ridepositarsi sopra i granuli più grossi. I cristalli più piccoli si comportano come più solubili dei grandi, in conseguenza la soluzione è sempre soprassatura rispetto ai grandi onde avviene il loro accrescimento ⁽¹⁾.

La diversa solubilità dei cristalli, a seconda della loro grandezza, deriva dalla tensione superficiale che si esercita alla superficie di separazione fra il solido ed il liquido e che tende a ridurre al minimo detta superficie. Questa riduzione si ottiene con l'ingrossamento dei granuli maggiori a

⁽¹⁾ All'obiezione che questo non vale per le sostanze insolubili si può rispondere che ogni sostanza ha una certa solubilità il cui valore pur potendo essere piccolissimo non è mai nullo. Infatti recentemente si è riusciti non solo a dimostrare la solubilità di sostanze fra le più insolubili come gli alogenuri d'argento, il solfato di bario, ecc., ma anche a misurarla.

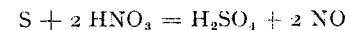
spese della massa totale del precipitato. La trasformazione dei granuli piccoli in granuli grossi avviene tanto più facilmente quanto maggiore è la solubilità del precipitato.

Talvolta il precipitato che si forma è così fino che non si separa più al fondo del recipiente e non si può filtrare perchè i pori dei filtri sono troppo grandi per trattenerne le particelle: abbiamo allora una *sospensione colloidale*: es. l'idrato di ferro, l'acido silicico, lo zolfo finemente diviso e molti solfuri metallici. Queste sostanze vengono separate con l'aggiunta di elettroliti o per riscaldamento.

Un esempio del primo tipo di separazione ci è fornito dal solfuro di arsenico As_2S_3 . Facendo passare dell'idrogeno solforato in una soluzione acquosa di acido arsenioso, questa da incolore si fa gialla per formazione del detto solfuro, ma il liquido rimane limpido. Se a questa soluzione aggiungiamo acido cloridrico vediamo subito separarsi il solfuro in fiocchi gialli e il liquido divenire incolore.

Una sostanza che si incontra spesso nella chimica analitica allo stato colloidale è l'acido silicico. Per la sua tendenza a separarsi frazionatamente nei vari gruppi può essere causa di molti equivoci, per cui è conveniente separarlo totalmente prima di passare alle varie operazioni di frazionamento dei gruppi. La separazione si fa nel miglior modo per disseccamento a 100° della soluzione fortemente cloridrica. L'acido silicico in questa operazione perde la sua acqua combinata e rimane sotto una particolare forma, che non può più ritrasformarsi nella forma idrata, la sola che è capace di passare in soluzione. Perciò trattando il residuo con acqua o con acidi, si possono separare le sostanze solubili dall'acido silicico che rimane indissolto.

Anche lo zolfo, che si forma spesso in piccola quantità per ossidazione facendo passare idrogeno solforato in una soluzione contenente sostanze ossidanti, rimane per lo più allo stato colloidale. Questo zolfo impartisce alla soluzione anche dopo filtrata un aspetto bianco lattiginoso e bisogna quindi per renderla limpida eliminarlo. Il modo più semplice, ma in questo caso poco efficace, sarebbe quello di riscaldare la soluzione a lungo: lo zolfo ingrossando le sue particelle dovrebbe separarsi in fiocchi. Più comoda riesce invece l'ebollizione prolungata del liquido opalescente con qualche goccia di acido nitrico che rende la soluzione limpida perchè ossida lo zolfo ad acido solforico:



Prodotto di solubilità. — La precipitazione è quasi sempre impiegata per separare le sostanze le une dalle altre, potendosi con essa ottenere la separazione di una sostanza mentre le altre rimangono in solu-

zione. Perchè la separazione sia il più possibile completa è opportuno operare in condizioni tali che il precipitato abbia la minor solubilità possibile.

Nel caso che il precipitato non sia un elettrolita è conveniente tenere la temperatura bassa ed aggiungere una sostanza nella cui soluzione il corpo in questione sia meno solubile che nel solvente primitivo.

Se il precipitato è un elettrolita si diminuisce la sua solubilità aggiungendo un elettrolita solubile il quale abbia un ione comune col precipitato (1).

Nelle soluzioni acquose sature di un elettrolita ha luogo un equilibrio complesso. Il corpo solido è in equilibrio con la sua porzione non dissociata sciolta nella soluzione, e questa alla sua volta è in equilibrio con la porzione dissociata, ossia con gli ioni della sostanza in soluzione. La concentrazione della porzione non dissociata, essendo la soluzione satura e la sostanza disciolta poco solubile, sarà costante e piccola. In quanto al secondo equilibrio, consideriamo il caso semplice di due ioni equivalenti. Indicando al solito con a e b le concentrazioni degli ioni e con c quella della sostanza indisciolta avremo:

$$ab = Kc$$

Essendo c come abbiamo detto costante, lo sarà pure Kc e quindi ab . Avrà dunque luogo un equilibrio fra il precipitato e la soluzione sovrastante quando il prodotto delle concentrazioni degli ioni in cui il precipitato si scinde ha un valore costante. Questo valore assume il nome di *prodotto di solubilità*. Se gli ioni A e B sono polivalenti il composto assume la forma $A_m B_n$ il prodotto di solubilità diviene:

$$a^m b^n = \text{costante}$$

Si conclude che: *in una soluzione allorchè si oltrepassa il prodotto di solubilità di un composto solido, la soluzione è soprassatura rispetto a questo corpo che quindi si separa.*

Tutti i principali fenomeni della precipitazione si possono interpretare con questa legge. Vediamone alcune applicazioni al caso delle reazioni analitiche.

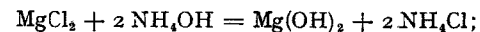
(1) Talvolta l'aggiunta di un elettrolita avente un ione comune col precipitato non diminuisce la sua solubilità ma l'aumenta. Così vedremo in seguito come molti precipitati siano solubili nell'eccesso di reattivo che li produce, ciò è dovuto alla formazione di ioni complessi o di nuovi composti. Così, per es., il nitrato mercurico con ioduro potassico dà un precipitato di ioduro mercurico rosso, questo però con eccesso di ioduro potassico si ridiscioglie perchè si forma $K_2(HgI_4)$. Nel caso della precipitazione del carbonato di calcio dall'idrato, un eccesso di acido carbonico discioglie il precipitato per formazione di bicarbonato di calcio solubile.

Trattandosi della separazione di un ione da una soluzione cerchiamo le condizioni migliori per renderla il più possibile completa. Il precipitato di solfato di bario serve tanto alla determinazione degli ioni Ba^{++} esistenti in una soluzione, che di quelli SO_4^{--} . Nel primo caso si aggiunge alla soluzione acido solforico, nel secondo cloruro o nitrato di bario. È conveniente aggiungere una quantità esatta oppure un eccesso di reattivo? Consideriamo il primo caso, e supponiamo di aggiungere acido solforico nella quantità esattamente equivalente agli ioni Ba^{++} presenti: rimarranno in soluzione gli ioni SO_4^{--} in quantità tale da raggiungere con gli ioni Ba^{++} presenti il prodotto di solubilità di $BaSO_4$. Se aggiungiamo ancora dell'acido solforico la concentrazione di SO_4^{--} aumenta, e perchè l'equilibrio permanga dovrà necessariamente diminuire quella di Ba^{++} ossia separarsi del nuovo solfato di bario. La separazione degli ioni Ba^{++} è così più completa.

Nel caso invece che si volessero determinare gli SO_4^{--} è conveniente impiegare un eccesso di sale di bario. Concludendo: *nella precipitazione perchè essa sia più completa è consigliabile usare un piccolo eccesso di reattivo.*

Il concetto di prodotto di solubilità permette anche di spiegare certe apparenti eccezioni alla regola ora indicata e di renderci conto dell'azione di sostanze che non appaiono intervenire direttamente, ma che colla loro presenza influiscono notevolmente nell'andamento di certe reazioni. Ne diamo un esempio:

Aggiungendo ammoniaca ad un sale di magnesio precipita incompletamente l'idrato:



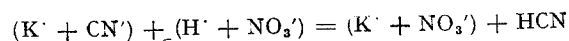
ma se aggiungiamo una sufficiente quantità di cloruro ammonico la precipitazione non ha più luogo.

Ci rendiamo conto di ciò se pensiamo che per ottenere la precipitazione dell'idrato si richiede che la concentrazione degli ioni Mg^{++} e OH' raggiunga il prodotto di solubilità di $Mg(OH)_2$. In una soluzione di media concentrazione del sale di magnesio, l'ammoniaca, pur essendo poco dissociata, contiene però ancora un numero di ioni OH' sufficiente per raggiungere il prodotto di solubilità di $Mg(OH)_2$. Se al cloruro di magnesio è stato prima addizionato del cloruro ammonico, per la presenza dello ione NH_4^+ del cloruro, diminuisce assai il grado di dissociazione dell'ammoniaca, e la concentrazione degli OH' scende sotto il valore necessario per raggiungere il prodotto di solubilità di $Mg(OH)_2$. La precipitazione dell'idrato non avviene più. Siccome il cloruro ammonico si forma nella reazione, dopo un certo punto la precipitazione dell'idrato per opera dell'ammoniaca si arresta, quindi non è mai completa. Praticamente com-

pleta si può rendere la precipitazione dell'idrato servendoci invece che dell'ammoniaca di basi forti molto dissociate, quali gli idrati alcalini o alcalini terrosi.

Talvolta la precipitazione è incompleta per la presenza di sostanze che non solo non intervengono nella reazione ma che non hanno nemmeno ioni comuni a quelli delle sostanze reagenti (es. precipitazione incompleta del carbonato di calcio in presenza di forti quantità di sali ammoniaci). In questi casi bisogna ammettere delle reazioni secondarie che portano alla formazione di ioni complessi diminuendo così il numero degli ioni che altrimenti raggiungerebbero il prodotto di solubilità.

La diminuzione del grado di dissociazione per l'aggiunta di un elettrolita avente un ione comune è la causa per cui un acido forte impedisce la formazione di precipitati di sali d'acidi deboli, che altrimenti si formerebbero. Infatti la presenza del gran numero di idrogenioni dell'acido forte fa diminuire a tal punto la dissociazione dell'acido debole da impedirgli di raggiungere il prodotto di solubilità degli ioni del sale. Così il cianuro di potassio non precipita il piombo in ambiente acido e quindi il cianuro di piombo si scioglie nell'acido nitrico perchè avviene il seguente processo:



Gli ioni CN^- , essendo l'acido cianidrico praticamente indissociato, sono sottratti dalla soluzione e il loro numero è così ridotto da non poter raggiungere il prodotto di solubilità $[CN^-]^2 \times [Pb^{++}]$, pur essendo questo molto piccolo.

Un'altra importante eccezione alla regola per la quale un eccesso di reattivo precipitante favorisce la precipitazione si ha in tutti quei casi in cui l'eccesso di reattivo forma col precipitato dei sali complessi facilmente solubili.

La cristallizzazione.

La cristallizzazione è il passaggio di una sostanza dallo stato gassoso, liquido (fuso o sciolto) o amorfo allo stato cristallino.

Secondo tale definizione anche la precipitazione è in generale un fenomeno di cristallizzazione in cristalli estremamente piccoli.

Per cristallizzazione in senso più ristretto s'intende la formazione di cristalli visibili, ottenuti per lo più partendo da soluzioni che si rendono soprassature per raffreddamento o per evaporazione parziale del solvente. Più lento è il raffreddamento o la evaporazione, più grandi e belli sono i cristalli che si formano.

Se malgrado la soprassaturazione i cristalli non si depositano, essi possono ottenersi aggiungendo un cristallino della medesima sostanza.

I cristalli sono corpi solidi nei quali la disposizione degli atomi è regolare e uniforme per tutta la massa del corpo. In connessione a questa struttura regolare i cristalli assumono la forma di poliedri regolari, le cui proprietà geometriche sono in stretta relazione con la costituzione chimica. Per questa ragione la forma cristallina può servire al riconoscimento delle sostanze.

Analisi microchimica. — Spesso i cristalli risultano piccolissimi, per identificarli allora è necessario il microscopio. Sull'impiego di questo apparecchio si basa un metodo d'indagine che costituisce l'*analisi microchimica*.

Il campo dell'analisi microchimica è così vasto da fare oggetto di trattati a sè, in questo capitolo daremo solo una descrizione sommaria dei metodi usati per queste reazioni. Fra i migliori trattati relativi all'analisi microchimica ricordiamo quelli di Haushofer⁽¹⁾, di Schoorl⁽²⁾, di Behrens-Kley⁽³⁾ e di Emich⁽⁴⁾.

Le sostanze da identificare non vengono mai sottoposte tali e quali al microscopio, ma trasformate in altre ben cristallizzate che abbiano proprietà facilmente riconoscibili (colore, forma cristallina, potere rifrangente, comportamento tra nicol incrociati).

Nella maggior parte delle ricerche microchimiche le reazioni di formazione del composto caratteristico si fanno avvenire direttamente sopra il porta-oggetti tra piccole gocce delle sostanze reagenti. In qualche caso si adopera una delle sostanze (per lo più il reagente) allo stato solido.

Per portare fino al voluto grado di concentrazione la soluzione in esame, si evapora la goccia sopra il porta-oggetti fino a piccolo volume.

Gli apparecchi richiesti devono conseguentemente avere piccole dimensioni.

Per il diretto riscaldamento si impiega un micro Bunsen. La velocità della evaporazione si regola mediante il cambiamento della distanza del vetro porta-oggetti dalla sorgente calorifica. Quando l'evaporazione dev'essere fatta alla più bassa temperatura possibile si utilizza un bagno maria. Questo può essere ottenuto semplicemente mediante una capsula d'evaporazione coperta, con un vetro d'orologio, nella quale si fa bollire dell'acqua.

Quale porta-oggetti si usano pezzi di vetro di determinate dimensioni (per lo più lastre rettangolari di $8 \times 2,5$ cm.) con uno spessore variabile da 0,5 a 0,8 mm. Quando si lavora con acido fluoridrico o fluosilicico il vetro viene protetto con del balsamo del Canada, oppure sostituito

(1) K. HAUSHOFER, *Mikroskopische Reaktionen*, München 1385.

(2) N. SCHOORL, *Beiträge zur Mikrochemischen Analysen*, Wiesbaden Kreidels Verlag, 1909.

(3) BEHRENS-KLEY, *Mikrochemische Analyse*, Leipzig, Voss Verlag, I (1921) e II (1922).

(4) EMICH, *Lehrbuch der Mikrochemie*, München, J. F. Bergmann Verlag, 1926.

dalla celluloido, in quest'ultimo caso per la facile infiammabilità si deve operare sempre l'evaporazione a bagno maria.

Per ottenere piccole gocce dei liquidi reagenti si utilizzano tubi di vetro terminanti in un capillare di circa 1 mm. di diametro. Anche un filo di platino piegato ad uncinetto può servire a portare gocce di liquido sopra il porta-oggetti. Il filo di platino presenta il vantaggio di poter facilmente essere pulito. Per rimestare o restringere la goccia si impiega un bastoncino di vetro, nelle ricerche con acido fluoridrico una bacchetta di guttaperca o di vetro paraffinato, oppure un filo di platino.

Alcuni reagenti, quali $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ per il Na^+ , e $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SCN})_4$ per il Hg^{++} , si tengono già preparati. I reattivi costosi quali $(\text{CsCl}, \text{RbCl})$ si preparano in piccolo (una o due gocce di soluzione concentrata) in un vetro d'orologio, oppure sul porta-oggetti, e talora si aggiungono anche in piccoli granelli solidi.

Il coprioggetto, costituito da un quadratino di vetro sottilissimo di 1-2 cm. di lato, non viene ordinariamente usato, se, come si fa in generale, si lavora con un obiettivo debole e un oculare forte allo scopo di ottenere ingrandimenti lineari da 50 a 100 volte. Qualora invece si voglia operare a forte ingrandimento, così da rendere necessario l'avvicinamento dell'obiettivo alla sostanza, per impedire che questa vada a sporcare l'obiettivo è necessario ricoprire la sostanza col coprioggetto.

Volendo proteggere l'obiettivo dall'azione di vapori acidi si applica alla lente un vetrino protettore fissandolo con una goccia di acqua oppure di glicerina; questo è soprattutto indispensabile quando si lavora con acido fluoridrico.

Sopra l'impiego del microscopio non possiamo che rimandare ad altri trattati sull'argomento.

L'esecuzione delle reazioni microchimiche richiede in primo luogo una accurata pulizia, ed in secondo luogo l'impiego di quelle reazioni che danno cristalli grandi e ben formati. Per ottenerli tali è necessario evitare la rapida formazione di molti cristalli che ostacola l'accrescimento lento di quelli prima formati. Ciò si ottiene usando la più piccola quantità possibile del reagente allo scopo di evitare una forte soprassaturazione che porta ad una precipitazione istantanea, e provocando invece con accurata evaporazione la saturazione della soluzione e quindi la lenta cristallizzazione. Assai spesso si può osservare l'influenza della concentrazione del reagente e quindi della soprassaturazione se, come è raccomandato in alcune speciali determinazioni, si aggiunge il reagente allo stato solido. Si forma così attorno alla sostanza solida una soluzione satura la cui concentrazione diminuisce col suo allontanarsi dal residuo solido. Nella immediata vicinanza della sostanza solida si formano cristalli assai piccoli, che vanno man mano facendosi più grandi con l'allontanarsi da questa, e naturalmente si prestano

meglio alla individuazione. Talvolta nel caso di precipitati facilmente solubili si procede in modo inverso: si evapora la soluzione in esame a secco e si aggiunge il reagente in soluzione concentrata in modo che dapprima solo una parte del residuo secco venga a reagire. Nella massa col procedere della dissoluzione continua la reazione con formazione di cristalli. Eventualmente la dissoluzione si può facilitare col riscaldamento.

Alcuni precipitati amorfi o in cristallini finissimi possono essere ingrossati per ricristallizzazione da appropriati solventi (come AgCl da NH_3 , $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ da HNO_3 , BaSO_4 da H_2SO_4 conc.) che sciolgono la sostanza separata e possono nuovamente essere allontanati per riscaldamento.

La separazione delle sostanze sciolte si può provocare in diverse maniere: evaporazione a temperatura ambiente eventualmente sotto un vetro d'orologio, evaporazione a bagno maria o sopra una microfiamma. Dobbiamo però ricordare che la evaporazione non va spinta fino alla formazione di una crosta, perchè questa rende difficile la formazione di cristalli ben formati e quindi il loro riconoscimento al microscopio. E' conveniente interrompere l'evaporazione e raffreddare il vetro porta-oggetti prima del completo essiccamento. Se l'evaporazione è stata spinta troppo avanti si può talvolta bagnare con poca acqua oppure inumidire la massa alitandovi sopra. Con ciò si ottengono cristalli facilmente riconoscibili e si evitano le croste sovrastanti che rendono difficile il riconoscimento.

Nell'osservazione della forma cristallina bisogna tenere presente che gli stessi cristalli possono presentare spesso un aspetto assai diverso. Così un romboedro, può apparire talvolta quasi un cubo, tal altra un esagono con scanalature mediane. La rapidità dell'accrescimento dà luogo a forme particolari quali quelle dei cristalli di cloroplatinato potassico ottaedrici, che quando si sono rapidamente formati presentano l'aspetto di stellette a tre o quattro punte dovute all'accrescimento più rapido nella direzione degli assi quaternari.

Le concentrazioni adatte per le ricerche microchimiche variano da 1:1000 a 1:10.000. In una grossa goccia ($0,05 \text{ cm}^3$) sono quindi contenuti $50 \div 5 \mu\text{g}$ ($1 \mu\text{g} = 1/1000 \text{ mg.}$) di sostanza. La maggior parte delle reazioni si lasciano riconoscere anche con quantità assai piccole di sostanza (molte con meno di $0,01 \mu\text{g}$). Tuttavia è conveniente in principio usare una quantità notevole di sostanza. Se si lavora con concentrazioni non conosciute allora è raccomandabile di eseguire la stessa reazione con diverse concentrazioni. Non si deve tralasciare di eseguire una prova senza sostanza allo scopo di imparare a conoscere i cristalli del reattivo e di stabilire se questo è completamente esente dalla sostanza che si ricerca.

Una sostanza che facilmente si ritrova nel reattivo che serve ad identificarla è il potassio. Infatti l'acido cloroplatinico contiene spesso

tracce di potassio che provengono dall'attacco del vetro nel quale il reattivo è contenuto.

Nel valutare l'importanza dell'analisi microchimica si è forse esagerata la possibilità di riconoscimento di quantità piccolissime ed il risparmio di tempo che deriva dal lavorare con piccole quantità di sostanza. Infatti spesso non si considera come diventi assai difficile individuare un componente in mezzo ad altri componenti analoghi, specialmente quando questi ultimi siano presenti in quantità notevoli. In questi casi non si può fare a meno della separazione come si usa nell'andamento generale dell'analisi.

E' per questo che Schoorl nel citato trattato afferma che i pregi dell'analisi microchimica non sono tanto la possibilità di riconoscere piccole quantità di sostanza e la rapidità del procedimento, quanto la sicurezza del riconoscimento.

Nella parte speciale daremo per i singoli elementi le principali reazioni microchimiche; esse sono di particolare importanza per alcuni elementi (magnesio, sodio, potassio) per i quali le altre reazioni lasciano all'analista non molto esperto larghe possibilità di risultati incerti.

Separazione delle sostanze volatili da quelle che non lo sono o lo sono difficilmente.

Le operazioni analitiche che permettono questa separazione sono: l'evaporazione, la distillazione, la calcinazione, la sublimazione.

Le due prime s'applicano ai liquidi, le ultime due ai solidi.

La evaporazione.

L'evaporazione è d'uso assai frequente in chimica analitica e consiste nella trasformazione di un liquido in vapore. Di essa ci si serve tutte le volte che si vuole scacciare un liquido volatile, in tutto o in parte, senza preoccuparsi di ricuperarlo. L'evaporazione può servire ad allontanare parte del solvente, allo scopo di far cristallizzare la sostanza sciolta, come abbiamo visto al capitolo precedente. Durante l'evaporazione dell'acqua si scacciano contemporaneamente dalla soluzione le sostanze disciolte che hanno una volatilità maggiore o poco diversa da essa, come l'ammoniaca e alcuni acidi (nitrico, cloridrico, acetico, ecc.). In generale i gas, la cui solubilità, a differenza di quella della maggior parte dei solidi, diminuisce con l'aumentare della temperatura, vengono eliminati per i primi.

L'evaporazione si facilita aumentando la tensione di vapore del liquido, cioè riscaldandolo sino alla temperatura di ebollizione. Talora può essere sufficiente una temperatura inferiore.

Si può accelerare l'evaporazione diminuendo la pressione dei gas sovrastanti; il liquido deve trovarsi allora in un ambiente chiuso dal quale si sottraggono continuamente i vapori che si formano, per aspirazione o per mezzo di sostanze capaci di assorbirli. Le sostanze comunemente usate per assorbire il vapor d'acqua sono l'acido solforico concentrato, il cloruro di calcio anidro, l'anidride fosforica.

L'evaporazione per riscaldamento si pratica in capsule di porcellana o, in casi speciali, di platino. Se per la lunga durata dell'evaporazione si teme la caduta nella capsula di sostanze estranee, si può coprirla, lasciando però un largo spazio per la circolazione dell'aria e lo sfogo dei vapori. Tra i molti dispositivi che possono servire a questo scopo ci limitiamo a citare l'imbuto di protezione proposto da V. Meyer rappresentato dalla fig. 11, che mediante un sostegno si applica sopra la capsula di evaporazione. Il bordo ripiegato verso l'alto serve a raccogliere il liquido evaporante che si condensa sulle pareti. Queste precauzioni sono superflue nelle comuni analisi; si impongono invece nelle ricerche delicate.



Fig. 11.

Il riscaldamento delle capsule è fatto quasi sempre a fiamma diretta.

Qualora nella evaporazione non si vogliono superare i 100°, si impiega il bagno maria. La fig. 12 ne rappresenta uno dei tipi più comuni. Esso è costituito da un recipiente di rame, chiuso superiormente da una serie di anelli concentrici, i quali, inserendosi gli uni negli altri, permettono di regolare a volontà l'apertura secondo le dimensioni del recipiente da riscaldare. Il livello dell'acqua, che durante l'ebollizione tende a diminuire, è mantenuto costante mediante un

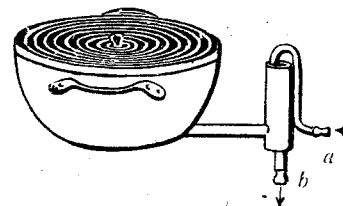


Fig. 12.

collegamento alla condotta dell'acqua *a* ed a quello di un troppo pieno *b*.

Quando si deve evaporare a temperature superiori a 100°, si può condurre l'operazione sopra un bagno di sabbia che è costituito da un recipiente a forma di piatto largo e poco profondo contenente sabbia silicea staccata che si scalda direttamente alla fiamma con precauzione.

La distillazione.

Se la sostanza liquida evaporantesi viene condensata e ricuperata si ha la distillazione. Con essa si possono separare sostanze la cui volatilità è diversa.

La distillazione è un processo poco impiegato nella chimica analitica

qualitativa: per eseguirla in laboratorio si usa l'apparecchio della fig. 13 costituito da un recipiente nel quale mediante riscaldamento il liquido

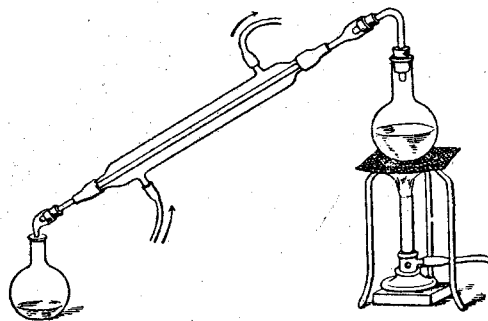


Fig. 13.

è trasformato in vapore, e di un dispositivo ove i vapori, raffreddati e condensati, sono raccolti nuovamente allo stato liquido.

L'acqua comune contiene sempre in quantità più o meno grande sostanze sciolte: la distillazione permette di liberarla da esse. Per preparare le grandi quantità d'acqua distillata, che si richiedono nei laboratori chi-

mici, si impiegano caldaie e tubi refrigeranti in rame stagnato.

È bene verificare sempre la purezza dell'acqua distillata servendoci delle reazioni sensibili che possediamo per le sostanze che ne costituiscono le impurità più comuni (ioni calcio, magnesio, sodio, carbonico, solforico, cloro) e che possono essere passate con gli spruzzi durante una ebollizione troppo rapida. L'acqua distillata contiene sempre però delle piccole quantità di gas disciolti CO_2 , N_2 , O_2 , ecc. È necessario nei laboratori conservare l'acqua distillata in recipienti fuori del contatto dell'aria, che potrebbe facilmente inquinarla cedendole vapori acidi od ammoniacali.

La calcinazione.

Si chiama calcinazione l'eliminazione per riscaldamento dei componenti volatili di una sostanza solida. Quando la calcinazione viene fatta ad alta temperatura in presenza di aria o di ossigeno si dice *arrostitimento*.

La sostanza che si elimina può essere semplicemente mescolata alle altre, come nel caso dell'eliminazione dei sali ammoniacali da una miscela con altri sali; oppure formarsi per decomposizione delle sostanze primitive per opera del calore, ad esempio la scissione del carbonato di calcio in ossido di calcio e anidride carbonica; la trasformazione degli idrati metallici in ossidi con perdita d'acqua.

Talvolta si calcinano le sostanze solide semplicemente per modificarne lo stato fisico, senza alterarne la composizione.

Spesso dalla calcinazione della sostanza si possono trarre conclusioni sulla natura: resistenza al calore, fusibilità, presenza o meno di sostanze organiche.

La calcinazione di uso, particolarmente frequente nell'analisi quantitativa, si eseguisce in crogiuoli di porcellana verniciata (fig. 14) o di quarzo



Fig. 14.

o di platino (fig. 15). Questi si espongono alla fiamma sostenuti da triangoli di ferro, rivestiti di cannule di pipa o di quarzo, oppure di filo di platino. Non si toccano colle mani, ma si prendono sempre con apposite pinze, (fig. 16) anche quando sono freddi.

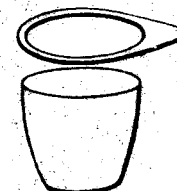


Fig. 15.

Quando la calcinazione deve essere fatta fuori del contatto dell'aria in una corrente di un dato gas, ad esempio in corrente di idrogeno, si impiega il crogiuolo di Rose (fig. 17) costituito da un crogiuolo di porcellana porosa non verniciata, il cui coperchio è munito di un tubo adduttore per il quale passa la corrente gassosa.

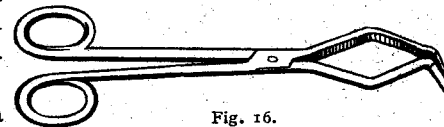


Fig. 16.

Nell'analisi quantitativa la calcinazione serve a trasformare

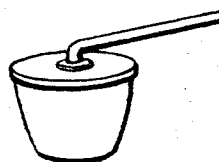


Fig. 17.

la sostanza in una forma pesabile per cui il crogiuolo deve essere tarato preventivamente. Per questo viene calcinato per una decina di minuti vuoto col suo coperchio, indi lasciato raffreddare all'aria per qualche tempo sino a quando la temperatura è di poco superiore ai 100° e infine introdotto colle pinze nel così detto *essiccatore*.

L'essiccatore fig. 18 è un recipiente di vetro con coperchio a smeriglio il quale contiene una sostanza disidratante (generalmente cloruro di calcio anidro).

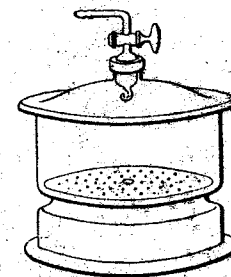


Fig. 18.

In alcuni essiccatori si trova un tubo laterale pieno di cloruro di calcio che comunica coll'apparecchio per mezzo di un rubinetto di vetro, per cui è possibile far entrare aria secca per stabilire l'equilibrio colla pressione ambiente, alterato dalla introduzione del recipiente caldo.

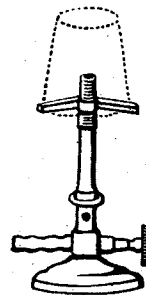


Fig. 19.

Nell'essiccatore il raffreddamento del recipiente colla sostanza, prima di sottoporlo a pesata, si completa in un ambiente quasi privo di vapore d'acqua, cosicchè anche le sostanze igroscopiche non possono assorbirne e si possono ottenere dati concordanti in pesate successive.

Nella calcinazione si usano i comuni becchi Bunsen (fig. 19), muniti

di caminetto (tronco di cono di lamiera metallica che nella fig. 19 è punteggiato) che impedisce le oscillazioni della fiamma, causa di frequenti rotture dei crogiuoli.

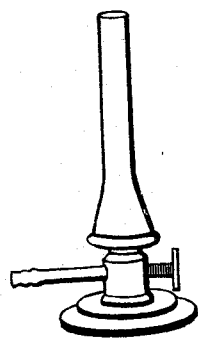


Fig. 20.

Molto usati nella calcinazione sono i becchi Teclu (fig. 20) che portano una vite per regolare l'accesso del gas; essi danno una fiamma molto adatta per la calcinazione e stabile alle correnti d'aria.

Per ottenere una elevata temperatura sono raccomandate le lampade Meeker rappresentate dalla fig. 21.

Quando si vuole raggiungere nella calcinazione una temperatura molto elevata si impiega la *soffieria* (fig. 22), costituita da una speciale lampada nella quale si fa arrivare nella fiamma contemporaneamente al gas illuminante una corrente d'aria.

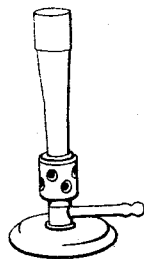


Fig. 21.

Per calcinare dei precipitati nei crogiuoli di Gooch si pongono in un secondo crogiuolo scaldato direttamente, o meglio in un fornello (fig. 23) nel quale il riscaldamento è prodotto da una corrente elettrica. In quelli a resistenza di platino si possono raggiungere i 1100°. Con opportune resistenze si possono ottenere anche temperature di

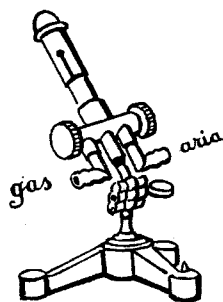


Fig. 22.

400°, 500°, 600°, 700°, 800°, 900°, 1000° il che è molto utile per le sostanze che subiscono modificazioni importanti allorchè si supera una certa temperatura. Questi fornelli sono soprattutto raccomandabili per quelle

sostanze che possono essere trasformate dai gas della fiamma.

I precipitati, che devono venir calcinati dopo essiccamento, si staccano dal filtro senza toccarli colle dita, ma aiutandosi dall'esterno e piegando dolcemente il filtro su se stesso. Il precipitato asciutto si stacca facilmente; l'operazione, affinchè non si producano perdite del precipitato durante il suo trasporto nel crogiuolo tarato, si fa sopra un foglio di carta lucida, nera o bianca, secondo il colore del precipitato. Se qualche particella viene a cadere sopra la carta la si porta nel crogiuolo aiutandosi con



Fig. 23.

una penna. La piccola quantità di sostanza che rimane aderente al filtro si recupera incenerendo quest'ultimo, cioè distruggendo colla combustione la cellulosa di cui si compone. Il peso della cenere, è come abbiamo visto, ordinariamente noto e per lo più trascurabile.

Alcuni precipitati durante la combustione del filtro vengono ridotti: esempio i solfati a solfuri, gli ossidi a metalli. L'incenerimento del filtro assieme con la sostanza non è possibile quando il metallo che ne risulta è facilmente volatile, o quando non è capace di ritrasformarsi nell'ossido o nel composto da cui deriva. Così il carbonato di cadmio non può essere bruciato in presenza del filtro, perchè il metallo che si libera è volatile e si avrebbero nella calcinazione perdite di sostanza; lo stesso si può dire pel solfuro di mercurio. Ma mentre l'ossido di cadmio che risulta dal riscaldamento del carbonato in assenza di riducenti è stabile, e quindi può agevolmente essere arroventato, il solfuro mercurico si decompone nella calcinazione. Il cloruro d'argento nell'incenerimento del filtro viene trasformato in argento metallico il quale soltanto per soluzione in acido nitrico ed aggiunta successiva di acido cloridrico può ridare il cloruro primitivo.

In molti casi durante la calcinazione in presenza d'aria si riforma, per ossidazione del composto ridotto, quello primitivo: es. il solfato di bario dal solfuro, l'ossido rameico dal rame.

L'incenerimento del filtro si fa avvenire generalmente su un filo di platino avvolto a spirale; e se ciò non è possibile perchè il platino reagisce con la sostanza che si trova sul filtro, quest'ultimo può venire bruciato in crogiuolo tarato nel quale poi si aggiunge la maggior parte del precipitato staccato anteriormente dal filtro e posto da parte su un vetro da orologio.

Il filtro dal quale si staccò la maggior parte del precipitato, può essere incenerito nel modo seguente: si piega il filtro in due, in modo che il precipitato assuma la posizione indicata dalla fig. 24 a, e quindi si avvolge su se stesso due volte cominciando dai bordi, portando cioè la zona 1 su 2 (fig. 24 b), e la zona 2 su 3 (fig. 24 c). Quindi il filtro così piegato si arrotola su se stesso, iniziando l'operazione dalla parte dove aderisce il precipitato

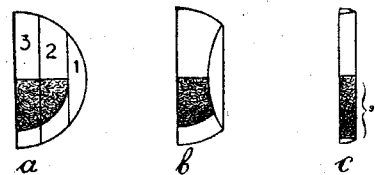


Fig. 24.

(s), ed impiegando, se è necessario, la porzione del filtro priva di precipitato, prima di avvolgerla completamente, per raccogliere qualche spruzzo che possa essere rimasto sulle pareti dell'imbuto al disopra della zona dove posava il filtro.

Attorno al filtro così arrotolato si fissa a spirale un grosso filo di platino, disposto, come indica la fig. 25, a mezzo di un tappo sopra il brucia-

filtri piattello di porcellana; sotto il filtro si pone un crogiuolo tarato nel quale già si trova la maggior parte del precipitato staccato anteriormente.

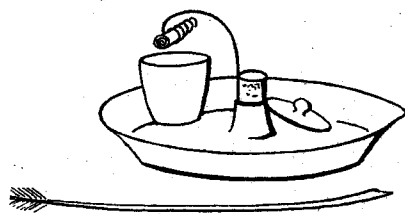


Fig. 25.

Si accende il filtro con un becco Bunsen che poi si ritira lasciando che la carta bruci tranquillamente da sé. Se rimane qualche parte di filtro carbonizzata si tocca brevemente con la fiamma fino a quando non si constata più l'incandescenza. La fiamma a gas non deve essere troppo aperta perchè la corrente gassosa non faccia volar via qualche particella di cenere.

Quando la combustione del filtro è completa si fanno cadere le ceneri ottenute nel crogiuolo sottostante mediante una piccola scossa del filo di platino. Si pulisce poi il filo dalle ultime tracce di sostanza aderenti con una penna opportunamente tagliata, che pure serve a raccogliere le particelle di sostanza, che possono essere cadute durante l'incenerimento del filtro sul piattello.

Talora il precipitato si può calcinare, ma il filtro non si può bruciare, perchè si formano per riduzione metalli volatili o che si allegano al platino. In tal caso si può, dopo aver staccato, come nel caso precedente, la maggior parte del precipitato dal filtro, ed averla posta su un vetro da orologio, trattare con acido nitrico diluito il filtro sino ad asportare completamente il composto sotto forma di nitrato. Si lava poi il filtro con acqua, quindi il liquido filtrato e quello di lavaggio si svaporano e si portano a secco nel crogiuolo tarato; al residuo si aggiunge la maggior parte del precipitato e si calcina sino a peso costante. Se si formano nell'incenerimento del filtro metalli che si allegano col platino, l'incenerimento deve essere fatto nel crogiuolo, come abbiamo già visto.

In tutti quei casi, in cui non è possibile l'incenerimento regolare dei filtri, è molto raccomandabile l'impiego dei crogiuoli filtranti di cui abbiamo già parlato.

La sublimazione.

Se nell'operazione precedente la sostanza che si volatilizza è capace per raffreddamento di condensarsi direttamente allo stato solido senza passare per lo stato liquido, si può ricuperarla facendo giungere i vapori a contatto con una superficie fredda. L'operazione allora prende il nome di sublimazione.

Nel riscaldamento una sostanza solida non decomponibile si può

comportare in due modi diversi: o fondere e poi distillare, oppure volatilizzare direttamente senza fondere.

Il primo caso si verifica allorchè la tensione di vapore diviene eguale a quella atmosferica solo a temperatura superiore a quella di fusione. Il secondo caso, che corrisponde ad una vera sublimazione nel senso stretto della parola, si verifica quando la tensione di vapore della sostanza eguaglia la pressione esterna ad una temperatura inferiore a quella di fusione.

In pratica si considerano anche come sublimazione certi casi di distillazione in cui la sostanza condensata è solida alla temperatura ordinaria. Così lo zolfo, sebbene prima di passare allo stato di vapore fonda, si dice che sublima, e si ottiene allora sotto forma di fiori di zolfo, se lo si scalda fortemente fuori del contatto dell'aria, e si raffreddano bruscamente i vapori.

La sublimazione è di notevole importanza in chimica analitica perchè serve al riconoscimento di molte sostanze.

Gli apparecchi di sublimazione sono vari secondo la volatilità della sostanza. In chimica analitica si impiegano, per lo più, tubicini di vetro chiusi ad una estremità, nei quali si pone la sostanza che si riscalda e sulla cui parte alta e fredda si separa la sostanza sublimata.

ANALISI QUALITATIVA

L'analisi qualitativa può, secondo lo scopo che si prefigge, seguire vie diverse. In generale è però conveniente tenere quel determinato ordine di saggi e di reazioni, che l'esperienza ha insegnato essere il più semplice e rigoroso, e che permette di raggiungere lo scopo con rapidità e certezza.

All'analisi sistematica è utile far precedere qualche saggio preliminare che serve d'orientamento e di guida per l'analisi successiva.

Questo è infatti l'ordine generalmente prescritto:

- a) *Saggi preliminari per via secca.*
- b) *Ricerca sistematica dei cationi, per via umida.*
- c) *Ricerca sistematica degli anioni, per via umida.*

Saggi preliminari.

Per il riconoscimento immediato di una sostanza può servire l'osservazione di alcune proprietà fisiche che siano per essa caratteristiche. Se queste proprietà risultano nelle condizioni ordinarie direttamente percettibili può bastare la loro osservazione diretta, in altri casi si porta artificialmente la sostanza in quelle condizioni speciali nelle quali dette proprietà caratteristiche possano apparire.

Proprietà fisiche che permettono in alcuni casi il riconoscimento di una sostanza sono: lo stato fisico, il colore, la durezza, la forma cristallina, la fluorescenza, la densità.

Lo stato fisico, il colore e l'aspetto cristallino, come si vedrà man mano nella parte speciale, sono le proprietà che sono più largamente applicate per il riconoscimento dei precipitati, che si distinguono spesso in cristallini, amorfi, fioccosi, gelatinosi, caseosi, ecc.

La durezza, la forma cristallina, la densità hanno importanza nell'analisi dei minerali. Dei metodi di separazione dei solidi per densità si è già parlato a pag. 38. Tali metodi possono anche venir utilizzati per il riconoscimento di una sostanza.

I saggi preliminari, che si applicano alle sostanze da analizzare prima

dell'analisi sistematica, consistono nel sottoporre detta sostanza a certi trattamenti fisici o chimici di carattere generale che permettono la identificazione in base all'apparizione di nuove proprietà, caratteristiche.

Tali saggi preliminari comprendono:

- a) il comportamento al calore (fusibilità, volatilità, decomponibilità, cambiamento di colore, ecc.);
- b) la capacità di emettere allo stato di vapore lunghezze d'onda caratteristiche (colorazioni della fiamma);
- c) il comportamento all'ossidazione e alla riduzione;
- d) la capacità di assumere colorazioni caratteristiche per riscaldamento in presenza di opportune sostanze o di impartire colorazioni caratteristiche a certi sali fusi;
- e) la solubilità in certi solventi con o senza separazione di nuove fasi solide o gaseose.

Le prime tra queste operazioni si eseguono nell'analisi per via secca e per lo più impiegando come sorgente calorifica un becco a gas Bunsen. È questo il mezzo di riscaldamento più comunemente usato in laboratorio.

Il becco Bunsen (fig. 26) è costituito da uno zoccolo che porta orizzontalmente il tubo adduttore del gas *a* che termina nel mezzo dello zoccolo in un beccuccio rivolto verso l'alto e dal quale esce il gas.

Il beccuccio è circondato da un tubo lungo 10 cm. alla cui imboccatura superiore si accende il gas. Questo tubo porta due fori diametralmente opposti, di cui in figura ne vediamo uno *o*; essi servono a far entrare l'aria che viene richiamata nel tubo per l'aspirazione prodotta dall'uscita del gas, dal beccuccio che funziona da iniettore, e che si mescola al gas e brucia in cima al becco con fiamma non luminosa assai calda. Girando opportunamente un anello che attornia il tubo e che è munito di due fori simmetricamente disposti, si può limitare o chiudere interamente l'accesso all'aria, in modo da ottenere una fiamma luminosa per la presenza di particelle di carbonio incandescenti, provenienti dalla decomposizione degli idrocarburi contenuti nel gas, che restano incombuste per il difetto d'aria. La presenza di queste particelle di carbonio impartisce alla fiamma luminosa proprietà riducenti.

Nella fiamma non luminosa del becco (fig. 27) si distinguono secondo Bunsen, le seguenti parti:

1° il cono interno *a'b'a'*, nel quale non avviene combustione essendo la temperatura troppo bassa.

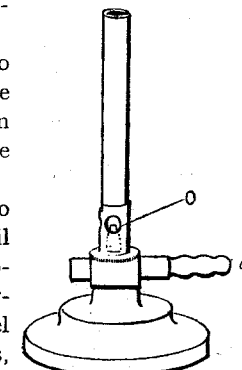


Fig. 26.

2° il mantello $a'c'a'b'a'$ che costituisce la zona di combustione ove brucia la miscela di gas e aria;

3° il vertice luminoso $a b a$ che non si forma quando è abbondante la chiamata d'aria attraverso i fori di tiraggio.

In queste tre parti principali Bunsen distingue ancora sei zone di reazione:

a) la base della fiamma in α , dove la temperatura è più bassa perchè il gas che brucia è raffreddato dalla corrente d'aria fredda;

b) la zona di fusione β , a cui corrisponde la temperatura più elevata (1500°-1550°), si trova un po' al di sopra del primo terzo dell'intera altezza della fiamma, a eguale distanza dalla superficie interna ed esterna del mantello;

c) la zona inferiore di ossidazione all'orlo esterno in γ , specialmente adatta per l'ossidazione delle perle;

d) la zona superiore di ossidazione in ϵ formata dalla punta non luminosa, serve per gli arrostimenti e le ossidazioni che non richiedono temperature troppo elevate;

e) la zona inferiore di riduzione in δ , serve per le riduzioni sul carbone e per quella delle perle;

f) la zona superiore di riduzione in η . Si forma intercettando parzialmente l'accesso dell'aria.

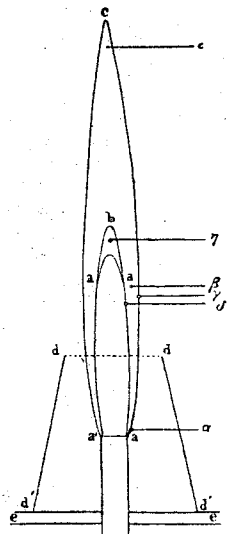


Fig. 27.

Questa non deve però essere in tale difetto da far sì che la fiamma depositi fuliggine sopra un tubo da saggio ripieno d'acqua fredda. È più riducente della regione inferiore e serve bene alla produzione delle aureole ed alla riduzione dei metalli.

METODI D'ESAME DELLE SOSTANZE PER VIA SECCA

I. Riscaldamento della sostanza in tubicino chiuso ad una estremità.

In un tubicino chiuso ad una estremità, lungo 5-6 cm. e del diametro di 5-6 mm., si introduce la sostanza ben polverizzata in quantità sufficiente a coprirne il fondo. Per preparare un tale tubicino, si scalda l'estremità di un pezzo di tubo di vetro nella lampada Bunsen o meglio nella soffieria per una lunghezza di un centimetro allo scopo di restringerlo. Quando l'estremità del tubo comincia a chiudersi si soffia leggermente così da ot-

tenere una bolla di circa 8 mm. di diametro. È necessario sorvegliare perchè le pareti della bolla abbiano uno spessore il più possibile uniforme, altrimenti essa si romperebbe nell'uso.

Per evitare di sporcare le pareti del tubicino si può far scorrere la sostanza attraverso un canaletto di carta, che poi si toglie. Indi mantenendo orizzontale il tubetto si scalda il punto preciso dove si trova la sostanza dapprima leggermente poi gradualmente fino al rosso. I fenomeni osservati e le deduzioni che si traggono sono i seguenti:

1° **Gocce di acqua** che si formano nella parte fredda del tubo:

Acqua assorbita fisicamente, dalle sostanze molto porose o suddivise.

Acqua di cristallizzazione o di interposizione. In quest'ultimo caso la sostanza decrepita.

Acqua di costituzione, dalla maggior parte degli idrossidi (1).

L'acqua condensata ha reazione alcalina: presenza di *ammoniaca* e *sali ammoniacali*; ha reazione acida: indizio di *acidi volatili*.

2° **Formazione di sublimato**.

BIANCO:

Alcuni sali ammoniacali (con idrato sodico svolgono NH_3 , vedi pagina 13).

Cloruro mercurico, prima fonde e poi sublima. Il sublimato con una goccia di idrato potassico si colora in giallo per formazione di HgO .

Cloruro mercurioso, sublima senza fondere. Il sublimato con una goccia di idrato potassico si colora in nero per formazione di Hg_2O .

Anidride antimoniaca (Sb_2O_3), fonde e poi sublima in aghetti brillanti.

Anidride arseniosa (As_2O_3), sublima senza fondere. Il sublimato è cristallino.

GIALLO:

Zolfo elementare o proveniente da alcuni solfuri, a caldo giallo bruno, a freddo giallo citrino.

Solfuro d'arsenico (As_2S_3), fonde in un liquido rosso. A caldo il sublimato è rosso bruno, a freddo giallo rosso.

Ioduro mercurico (HgI_2), a freddo col tempo diventa rosso, subito per sfregamento.

ROSSO BRUNO:

Solfuro d'antimonio (Sb_2S_3), è nero a caldo.

GRIGIO BRUNO:

Arsenico metallico, proveniente da alcuni arseniuri o solfoarseniuri o da altri composti arsenicali in presenza di riducenti; scaldato manda odore agliaceo.

Iodio, accompagnato da vapori violetti.

(1) Fanno eccezione gli idrossidi alcalini che sono molto stabili al calore.

GRIGIO IN GOCCIOLINE:

Mercurio, dalle amalgame e da alcuni suoi composti, specialmente in presenza di soda o di riducenti.

NERO SENZA SPLENDORE:

Solfuro mercurico (HgS) diventa rosso (cinabro) per sfregamento.

3° Decrepitazione.

Sostanze contenenti acqua di interposizione: come cloruro sodico, solfato potassico e molti minerali.

4° Cambiamento di colore ⁽¹⁾.

Bianco a freddo, giallo a caldo:

Ossido di zinco.

Rossi o rosei a freddo, azzurri a caldo:

Sali idrati di cobalto.

Verdi a freddo, gialli a caldo:

Sali idrati di nichelio.

Azzurri a freddo volgono al bianco a caldo e raffreddandosi restano giallastri:

Sali di rame.

6° Carbonizzazione.

Con sviluppo di vapori empireumatici a reazione acida:

Sostanze organiche non azotate ⁽²⁾.

Con sviluppo di vapori empireumatici a reazione alcalina:

Sostanze organiche azotate.

(I tartrati mandano odore di zucchero bruciato).

7° Svolgimento di gas o vapori.

INCOLORI ED INODORI:

Ossigeno, riattiva la combustione di un fuscillo incandescente (può provenire da *ossidi metallici*, es: HgO , Ag_2O , MnO_2 ; da *perossidi*, come BaO_2 , Na_2O_2 , ecc., da *sali ricchi di ossigeno*, es.: *clorati*, *permanganati*, ecc.

Anidride carbonica, intorbida l'acqua di barite (*dai carbonati di metalli pesanti, ossalati e qualche altro sale organico*)

Ossido di carbonio, brucia con fiamma azzurra, indizio di *ossalati, formiati*, ecc.

INCOLORI CON ODORE:

Ammoniaca, facilmente riconoscibile dall'odore e dalla reazione alcalina (può provenire dalla decomposizione di *sali ammoniacali* o di sali delle *combinazioni idrate del cianogeno* oppure da *sostanze organiche azotate*. Quest'ultimo caso è accompagnato anche dall'annerimento.

⁽¹⁾ Per l'ossido di zinco il ritorno al colore primitivo per raffreddamento è istantaneo, per i sali di cobalto, nichelio e rame essendo dovuto il cambiamento di colore a disidratazione il ritorno della tinta originaria è lento perchè subordinato al riassorbimento dell'acqua di cristallizzazione.

⁽²⁾ I formiati, gli ossalati ed alcuni acetati non carbonizzano per semplice riscaldamento, pur essendo sali organici.

Idrogeno solforato, ha odore di uova marce caratteristico, da *solfuri acidi e tiosolfati idrati*.

Anidride solforosa, riconoscibile all'odore di zolfo che brucia ed alla reazione acida e riducente (una cartina bagnata di bicromato diviene verde); da *solfuri* in presenza di ossidanti, *solfiti e solfati di metalli pesanti*.

Acido cloridrico ha reazione acida, intorbida una goccia di nitrato di argento sospesa ad una bacchetta di vetro, da *cloruri* in presenza di anidridi fisse o di sali acidi di esse o di bisolfati.

Cianogeno e acido cianidrico, entrambi riconoscibili all'odore, e il cianogeno per la proprietà di bruciare con fiamma rossa cremisi. È indizio di *combinazioni del cianogeno* decomponibili al calore, come cianuro di mercurio, ferrocianuri, ecc.

COLORATI E CON ODORE:

Cloro, bromo, o iodio. Questi gas sono riconoscibili dai loro colori (rispettivamente giallo verde, bruno-rosso, violetto) e al loro odore; indicano la presenza di *cloruri, bromuri, ioduri* decomponibili specialmente in presenza di sostanze ossidanti.

Biossido di cloro di colore giallo, esplosivo, da *clorati* in presenza di anidridi fisse o di acido ossalico.

Ipoazotide, vapore rosso bruno, d'odore caratteristico, proveniente da *nitriti e nitrati*, soprattutto dei metalli pesanti.

II. Riscaldamento in tubicino aperto alle due estremità.

In un tubicino delle dimensioni del precedente, piegato ad angolo ottuso, come mostra la fig. 28, si introduce un po' di sostanza e si scalda alla fiamma nel punto ove si trova la sostanza tenendo il tubetto nel modo rappresentato nella figura. Si promuove così una corrente d'aria nel senso delle frecce.

Il calore deve essere somministrato gradatamente per permettere alla sostanza di ossidarsi. Un riscaldamento troppo rapido potrebbe volatizzarla inalterata.

In questo saggio per le sostanze che non si alterano per riscaldamento in corrente d'aria si osservano gli stessi fenomeni del saggio precedente. Lo zolfo, il selenio e l'arsenico vengono invece ossidati, a prodotti volatili, facilmente riconoscibili. Si nota:

1° ODORE DI ZOLFO BRUCIATO:

Anidride solforosa (SO_2) rende verde la carta al bicromato; presenza di *zolfo, solfuri e tiosolfati*

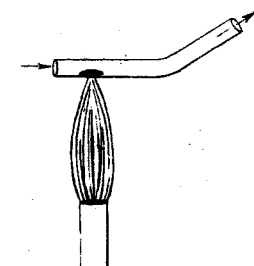


Fig. 28.

2° FUMI BIANCHI DI ODORE AGLIACEO:

Arsenico e suoi composti

3° FUMI BIANCHI INODORI:

Antimonio e suoi composti.

Magnesio e zinco metallici.

4° ODORE DI CAVOLI PUTREFATTI

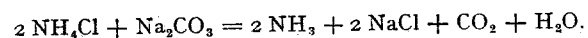
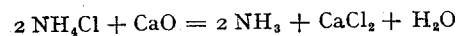
Selenio e seleniuri.

III. Riscaldamento della sostanza mescolata con ossido di calcio o con carbonato sodico in tubicino chiuso ad una estremità.

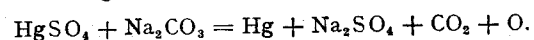
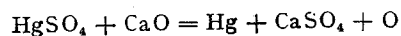
Questo saggio serve specialmente al riconoscimento dell'ammoniaca e del mercurio. In un mortaio si mescola la sostanza intimamente con il triplo del suo peso di ossido di calcio o di carbonato sodico, e si introduce in un tubicino chiuso come quello del saggio I; e si scalda fino al rosso.

Si riconosce:

l'ammoniaca dall'odore caratteristico e perchè rende azzurra la carta al tornasole, e nera quella imbevuta di nitrato mercurioso. Le reazioni alle quali se ne deve lo sviluppo sono le seguenti:

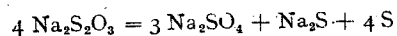


il *mercurio* dal sublimato grigio metallico. La formazione del mercurio metallico è data da tutti i suoi composti e si spiega con le reazioni:



IV. Riscaldamento della sostanza mescolata con tiosolfato sodico (iposolfito) in tubicino chiuso ad una estremità.

La sostanza mescolata intimamente col doppio del suo peso di iposolfito sodico anidro si scalda alla fiamma dapprima debolmente e poi fortemente fino a che manifesti l'odore dell'acido solfidrico. L'iposolfito si decompone dando origine a solfo, solfato e solfuro sodico:



quest'ultimo agisce sui sali metallici trasformandoli in solfuri. Si manifestano allora le colorazioni:

GIALLA: *arsenico, stagno, cadmio;*

VERDE: *cromo e manganese* ⁽¹⁾

ROSSA: *antimonio.*

BRUNA: *molibdeno.*

NERA: *argento, piombo, mercurio, rame, nichelio, ferro, bismuto, cobalto, oro, platino, tallio, uranio.*

Non danno colorazione l'alluminio, lo zinco, i metalli alcalino terrosi e alcalini. Bisogna fare attenzione a non confondere la colorazione gialla dovuta ai solfuri con quella gialla che può derivare dallo zolfo che si libera nella reazione. Col riscaldamento prolungato la colorazione dovuta allo zolfo scompare perchè questo si elimina per sublimazione mentre quella dovuta ai solfuri, non volatili, persiste.

V. Colorazione della fiamma per riscaldamento della sostanza sul filo di platino.

I vapori di molte sostanze emettono allo stato incandescente una luce d'un colore ben determinato.

Nel caso dei sali la colorazione dipende per lo più dal catione presente ed è quindi caratteristica di quest'ultimo. Ci sono tuttavia dei casi in cui i vapori dei differenti sali dello stesso metallo presentano colorazioni diverse, così le combinazioni del cloro, del bromo dell'iodio col rame.

Per attuare questo saggio ci si serve di un filo di platino di 6 o 7 cm. di lunghezza e del diametro di circa 1 mm., saldato ad un estremo di una bacchetta di vetro e piegato ad occhiello all'altro estremo per farvi meglio aderire la sostanza. Prima di servirsene è necessario constatare che esso sia *perfettamente pulito* e che *non colori la fiamma* non luminosa del becco Bunsen, tenendolo per qualche tempo nel mantello di essa. Se non si riesce a pulirlo per semplice riscaldamento si può tuffarlo più volte ancora rovente nell'acido cloridrico concentrato. Per il saggio si immerge il filo pulito, ancora caldissimo, nella sostanza da analizzare. Una piccola quantità di sostanza rimane così aderente all'occhiello. Si porta allora nuovamente il filo nella fiamma mantenendone l'estremità con la sostanza dapprima nella regione meno calda α del mantello, poi nella regione di fusione β più calda. In tali condizioni meglio si osservano le colorazioni che gli elementi della sostanza possono impartire alla fiamma.

Queste colorazioni appaiono tanto più facilmente quanto più volatile è il composto di cui fa parte il metallo. Così i cloruri, essendo i più

⁽¹⁾ Il cromo non si trova sotto forma di solfuro bensì di ossido Cr_2O_3 perchè il solfuro di cromo non è stabile; il manganese presenta due solfuri uno roseo-carmicino che si ottiene per via umida ed uno verde: sembra probabile che la colorazione verde sia dovuta a questo; secondo alcuni autori sarebbe dovuta all'ossido. Riteniamo poco probabile questa seconda interpretazione.

volatili fra i sali metallici, sono quelli meglio atti a colorare la fiamma. Per questa ragione quando il metallo si trova sotto forma di sale di un acido diverso si preferisce umettare la sostanza con acido cloridrico prima di esaminarla. In alcuni casi però come per i fosfati e i borati è preferibile impiegare acido solforico. La diversa volatilità permette talvolta di osservare separatamente le colorazioni dovute a metalli contemporaneamente presenti nella sostanza. Questo si ottiene portando, come abbiamo detto dapprima, il filo nella regione α meno calda, dove volatilizzano i composti che più facilmente passano allo stato di vapore come quelli dei metalli alcalini, e poi nella regione di fusione β dove la temperatura più elevata volatilizza i composti dei metalli alcalino terrosi meno volatili.

Talune colorazioni sono mascherate da altre: in questi casi per svelarle si deve osservare la fiamma attraverso opportuni vetri colorati. Così la colorazione gialla del sodio maschera quella rossa del litio e quella violetta del potassio, del rubidio e del cesio; per svelare queste è necessario esaminare la fiamma attraverso ad un vetro azzurro al cobalto. Si può anche filtrare la luce attraverso una soluzione di indaco. La colorazione gialla del sodio viene tutta assorbita dal vetro, mentre quelle del litio e del potassio appaiono egualmente. Le colorazioni di questi ultimi due metalli si differenziano pel fatto che, se lo spessore del vetro è grande, anche la colorazione del litio viene estinta quando quella del potassio è ancora perfettamente visibile. Servono bene a questo scopo dei prismi triangolari che permettono di osservare la fiamma attraverso spessori di sostanza assorbente diversi.

Il filo di platino dopo l'uso si lava con acido cloridrico diluito e lo si arroventa fino a che non dà più nessuna colorazione. Il filo di platino viene intaccato da quegli elementi che danno col platino leghe fusibili e che abbiamo indicato a pag. 42. Alcuni di essi si possono eliminare per arrostitimento preventivo della sostanza: tra questi l'arsenico, l'antimonio, lo zolfo.

Le colorazioni che si possono osservare e le sostanze alle quali sono dovute sono le seguenti:

Gialla	composti di sodio
Giallo-rossa	» » calcio
Giallo-verde	» » bario
Verde	» » tallio
Rossa	» » litio e di stronzio
Violetta	» » potassio, di rubidio, di cesio e di ammonio (*)
Azzurra	» » rame (nei cloruri e bromuri)
Azzurra-livida	» » arsenico e di antimonio.

(*) La fiamma dell'ammonio ha un aspetto più livido di quello del potassio e filtra egualmente attraverso il vetro di cobalto.

L'applicazione in forma più precisa della proprietà di colorare la fiamma al riconoscimento delle sostanze dà luogo all'*analisi spettroscopica*.

Analisi spettroscopica. — L'importanza della spettroscopia nella chimica analitica è dovuta al fatto che tanto le radiazioni emesse che quelle assorbite ai corpi, in certe particolari condizioni, sono caratteristiche per le diverse sostanze e dipendono dalla loro natura chimica.

Tanto l'emissione che l'assorbimento sono fenomeni che dipendono anche dalla temperatura, dallo stato di aggregazione, dalle condizioni elettriche in cui si trova la sostanza esaminata, ma sono essenzialmente dovute ai movimenti delle più piccole particelle, atomi, ioni, elettroni, di cui è costituita la materia. Possono quindi permettere di riconoscere gli individui chimici e di studiare la loro intima costituzione.

Le vibrazioni elettromagnetiche, che comprendono anche le radiazioni luminose, possono essere considerate come perturbazioni periodiche nello spazio e definite in ogni istante da un vettore elettrico e da uno magnetico tra loro normali ed essere rappresentate come delle oscillazioni trasversali di un mezzo universale, l'etere cosmico. La distanza tra i due punti più vicini che si trovano nella stessa fase di vibrazione viene chiamata, per analogia con le comuni ondulazioni dei mezzi materiali, *lunghezza d'onda*: λ . Il tempo che intercede tra i due identici stati di oscillazione di uno stesso punto si dice *tempo di vibrazione* τ . L'inverso di questo valore è chiamato *frequenza* $= \frac{1}{\tau}$. Essendo v la velocità di propagazione delle oscillazioni elettromagnetiche si ha la relazione:

$$v = \lambda \cdot \nu = \frac{\lambda}{\tau}$$

Nel vuoto $v = 2,998 \cdot 10^{10}$ cm./sec.

La velocità di propagazione e quindi la lunghezza d'onda variano passando da un mezzo ad un altro e diversamente per le diverse radiazioni; ciò ci fornisce un mezzo usato negli ordinari spettroscopi, per separarle ed analizzarle.

Il rapporto $n_\nu = \frac{v_0}{v_1}$ tra la velocità di propagazione v_0 nel vuoto e quella v_1 in un mezzo materiale di una radiazione di frequenza ν , si chiama *indice di rifrazione* del mezzo per la radiazione di tale frequenza.

Resta invece costante in ogni mezzo la frequenza di ogni radiazione che permette di definirla esattamente.

Diamo nella seguente tabellina una suddivisione delle diverse radiazioni secondo la frequenza e indichiamo le corrispondenti lunghezze d'onda nel vuoto:

	Frequenza ν (limite superiore)	Lunghezza d'onda
Raggi X	$6 \cdot 10^{19}$	0,057 - 60 10^{-8} cm.
Ultravioletti	$3 \cdot 10^{16}$	136 - 4000 10^{-7} cm.
Raggi visibili	$8 \cdot 10^{14}$	400 - 760 10^{-7} cm.
Infrarossi	$4 \cdot 10^{14}$	760 - 100000 10^{-6} cm.
Onde elettriche	$3 \cdot 10^{11}$	0.1 cm.

Questa suddivisione non ha solo un'importanza storica, ma è dovuta soprattutto alla diversità dei metodi che si devono usare per ottenere le radiazioni delle diverse classi.

Recentemente è stata colmata la lacuna che esisteva tra i più brevi raggi ultravioletti ed i raggi X. Frequenze ancora maggiori dei raggi X possederebbero i cosiddetti raggi cosmici.

L'ordinaria spettroscopia riguarda le cosiddette frequenze ottiche che comprendono soltanto l'infrarosso, il visibile e l'ultravioletto.

Soltanto nel campo delle frequenze ottiche appaiono delle relazioni tra le proprietà chimiche di una sostanza ed i suoi spettri di emissione o di assorbimento, che appaiono dipendere dalla natura delle molecole o degli ioni.

Nel campo dei raggi X i fenomeni dell'emissione e dell'assorbimento sono proprietà puramente atomiche. Il loro esame ha importanza sia per lo studio della struttura dell'atomo, sia per lo studio della disposizione degli atomi nei reticoli dei cristalli. L'esame dell'emissione di raggi X ci dà uno dei metodi più sensibili e più sicuri per rivelare quantità molto piccole di un elemento e per determinare il numero atomico.

Emissione nel campo delle frequenze ottiche. — I corpi materiali possono in determinate condizioni emettere radiazioni elettromagnetiche la cui frequenza dipende soprattutto dalla natura chimica, dallo stato di aggregazione ed anche dalle condizioni fisiche in cui i corpi si trovano.

I corpi possono emettere radiazioni:

- 1) *per innalzamento della temperatura al di sopra dello zero assoluto* (radiazioni termiche): lo spettro emesso dai corpi liquidi e solidi risulta continuo, ossia di diverse lunghezze d'onda la cui frequenza massima dipende prevalentemente dalla temperatura raggiunta.
- 2) *per via elettrica*: scintilla, arco, tubi a gas rarefatti, urto di elettroni, ecc.
- 3) *per via chimica*: durante certe reazioni (chemio-luminiscenza).
- 4) *per azioni meccaniche* durante l'accrescimento o la frantumazione dei cristalli (triboluminiscenza).
- 5) *per illuminazione del corpo con lunghezze d'onda diverse da quelle emesse*: (fotoluminiscenza).

Le radiazioni emesse al di sotto di 400° sono soltanto radiazioni termiche non percepibili all'occhio. L'emissione di radiazioni visibili al di sotto di 400° deve essere considerata come dovuta a fenomeni di luminescenza.

Dal punto di vista dell'analisi chimica qualitativa hanno interesse soprattutto gli spettri di emissione dei gas o dei vapori. A differenza degli spettri emessi dai solidi quelli dei gas non sono continui ma sono caratterizzati dalla presenza di numerose linee nette e sottili spesso separate da spazi oscuri. Questi spettri dipendono strettamente dalla costituzione degli atomi o molecole emittenti. Dal punto di vista analitico è possibile dalla presenza di determinate linee o gruppi di linee riconoscere spettroscopicamente certi elementi chimici.

È necessario a questo scopo portare la sostanza da esaminare allo stato di gas o di vapore. Per molti sali volatili, ad esempio per gli alogenuri dei metalli alcalini od alcalino-terrosi, è sufficiente la temperatura di una ordinaria fiamma non luminosa di un becco Bunsen alla base della quale si porti come vedemmo la sostanza a mezzo di un filo di platino. Per gli elementi delle terre rare questo metodo non è sufficiente, ma può bastare la temperatura della fiamma ossidrica. Siccome piccolissime quantità di sostanza sono sufficienti per fornire degli spettri intensi, può bastare, per ottenere lo spettro, far gorgogliare l'idrogeno prima di arrivare al cannello ossidrico in una bottiglia di lavaggio contenente la soluzione della sostanza da esaminare. Gli spruzzi della soluzione trascinati dal gas sono sufficienti a rendere luminosa la fiamma.

Gli spettri ottenibili dipendono anche dalla temperatura ed è per questo che gli spettri d'arco differiscono talvolta notevolmente dagli spettri delle fiamme. L'emissione

di certe radiazioni non avviene che al di sopra di certe temperature e comunque a temperature più alte si hanno spettri più netti. Soltanto per certi metalloidi, zolfo, selenio, tellurio, fosforo, ecc. gli spettri di bande sono migliori a temperature basse.



Fig. 29.

Bisogna tener conto dei fenomeni di dissociazione e di ossidazione o riduzione che possono avvenire nell'interno della fiamma. Ad esempio il nitrato di stronzio in una fiamma ossidante mostra gli spettri dell'ione stronzio, dell'ossido e del nitrato.

Per i composti meno volatili hanno importanza gli spettri di arco o di scintilla che risultano molto chiari e di grande sensibilità da un punto di vista analitico. Per gli spettri d'arco è sufficiente una tensione di circa 50 Volta ma è preferibile poter disporre di una corrente continua a 100-200 Volta con una intensità di 4-5 Ampères. La corrente alternata è in genere da sconsigliarsi.

Se si devono esaminare dei metalli e delle leghe, si possono come elettrodi usare direttamente dei pezzi di essi. Per evitare la fusione degli elettrodi si possono raffreddare con acqua o incastrarli in blocchi metallici, eventualmente raffreddati, che disperdono il calore. Per l'esame dei sali si possono impregnare con essi degli elettrodi di carbone, oppure usare un grosso elettrodo inferiore

di carbone cavo affinché possa contenere la sostanza in esame, al di sopra della quale si pone l'altro elettrodo più sottile. Usando degli elettrodi di carbone si ha però la sovrapposizione di uno spettro continuo, dovuto alla parte rovente degli elettrodi ed alle particelle di carbone incandescenti nell'interno dell'arco, che per la loro alta temperatura emet-

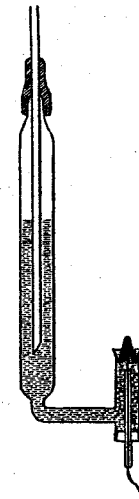


Fig. 30.

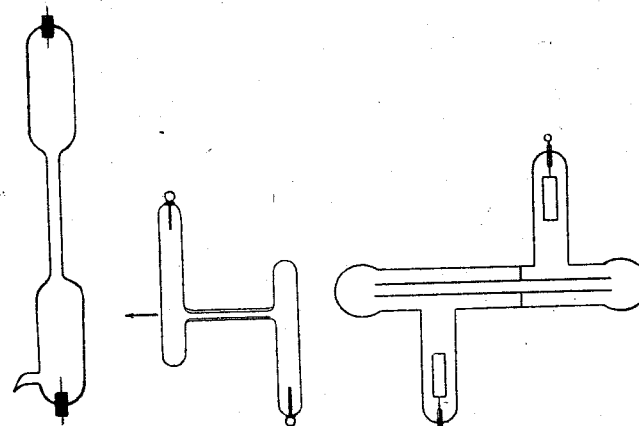


Fig. 31.

tono un intenso spettro continuo sia nel visibile che nell'ultravioletto. Possono anche apparire delle bande dovute ad impurezze del carbone. Si, Fe, Mn, Ca, ecc.

Per eliminare le linee dovute agli elementi dell'aria od ai composti che questa forma alla temperatura dell'arco (CN, NO, ecc.) converrebbe operare nel vuoto od a pressione ridotta, ma ciò presenta notevoli difficoltà a meno di non adoperare elettrodi metallici o di mercurio.

Molto più pratici risultano spesso gli *spettri di scintilla*. Occorre un apparecchio di induzione che dia almeno scintilla di 4-6 mm. La scarica oscillante viene facilmente ottenuta introducendo nel circuito una capacità a mezzo di un condensatore. Si hanno così scintille più corte ma più brillanti. Dovendo esaminare sostanze conduttrici si possono usare esse stesse come elettrodi. Sostanze non conduttrici possono essere esaminate fuse sulla superficie di un elettrodo metallico. Per i liquidi e per le soluzioni si hanno dei dispositivi semplici, quale quello della fig. 29, che servono per mantenere sempre bagnato di liquido un elettrodo, costituito per lo più da un cono di grafite o di quarzo nel quale il liquido sale per capillarità. Nell'apparecchio della fig. 30 abbassando l'asta di vetro contenuta nel tubo laterale si alza il livello del liquido compensando così la perdita per evaporazione.

Per i gas l'emissione viene ottenuta per mezzo della scarica elettrica nello stesso gas rarefatto. Si usano dei tubi di Geissler, che vengono modificati in diversi modi (fig. 31) per poter osservare un notevole spessore del gas emittente. La preparazione di tubi per ottenere degli spettri puri è abbastanza difficile, e non possiamo per brevità entrare qui in dettagli sull'argomento. Basti ricordare che piccole quantità di idrogeno, vapor acqueo, ossido di carbonio ceduto col tempo dagli elettrodi o di olio o mercurio delle pompe a vuoto e di gas dalle pareti sono sufficienti a alterare gli spettri.

Spettri di assorbimento. — Tutti i corpi materiali posseggono la proprietà di assorbire certe radiazioni. Come non esiste nessuna sostanza assolutamente trasparente così non ne esiste nessuna assolutamente opaca. Anche i metalli pur essendo fortemente assorbenti, sono in strati esilissimi trasparenti per certe lunghezze d'onda, come ad esempio le pellicole di nichelio ottenute per proiezione catodica. L'argento è molto trasparente per certe radiazioni ultraviolette; l'oro appare, se laminato in sottili foglie, verde per trasparenza.

In generale quando una radiazione di una determinata lunghezza d'onda colpisce un corpo materiale, una parte di essa viene riflessa, una parte assorbita ed una parte attraversa il corpo. Il rapporto tra la parte assorbita e quella riflessa varia in genere a seconda della lunghezza d'onda e per questa ragione molti corpi risultano colorati se colpiti da luce bianca. In genere il colore dei raggi riflessi è diverso da quelli assorbiti, ed è per questo che il colore di molti corpi visti per trasparenza è il complemento di quello visto per riflessione.

La radiazione assorbita viene per lo più trasformata in calore, solo in certi casi viene trasformata in energia chimica (reazioni fotochimiche), in altri riemessa come radiazioni luminose a lunghezza d'onda diversa (luminescenza e fluorescenza).

Come per l'emissione l'assorbimento dei liquidi e dei solidi differisce da quello dei gas e vapori. La maggior parte delle sostanze solide o liquide non mostra delle linee nette negli spettri, ma dei campi di assorbimento non nettamente limitati e più o meno larghi, la cui ampiezza e posizione può variare a seconda delle condizioni e particolarmente della concentrazione e dello spessore dello strato esaminato. Sostanze che presentano diverse bande di assorbimento nello spettro visibile possono sotto diversa concentrazione o spessore dello strato presentare colore completamente diverso. In genere all'occhio il colore appare tanto più chiaro ed intenso quanto più l'assorbimento è selettivo ed interessa un largo campo spettrale. Molte sostanze appaiono incolore pur presentando un assorbimento, anche notevole, nell'ultravioletto

o nell'infrarosso. Una miscela di sostanze, che separatamente presentano colori complementari, può risultare, per determinate concentrazioni, incolore, come ad es. soluzioni di sali di nichelio con sali di cobalto o di manganese.

Nel caso di sistemi non omogenei, come nel caso di soluzioni colloidali o di sospensioni finissime, l'assorbimento viene complicato da altri fenomeni, quali quello di Tyndall, ed una parte della luce viene riflessa o rifratta. Il colore può variare a seconda delle dimensioni, della forma, della distanza reciproca delle particelle disperse. A ciò è dovuto il diverso colore secondo il metodo di preparazione delle soluzioni colloidali di oro, argento, platino. Con l'aumentare del grado di dispersione l'assorbimento di certe sostanze disperse si avvicina a quello delle vere soluzioni. Lo spettro di assorbimento delle sospensioni eterogenee di metalli alcalini si avvicina, per grandi dispersioni, a quello dei vapori degli stessi metalli.

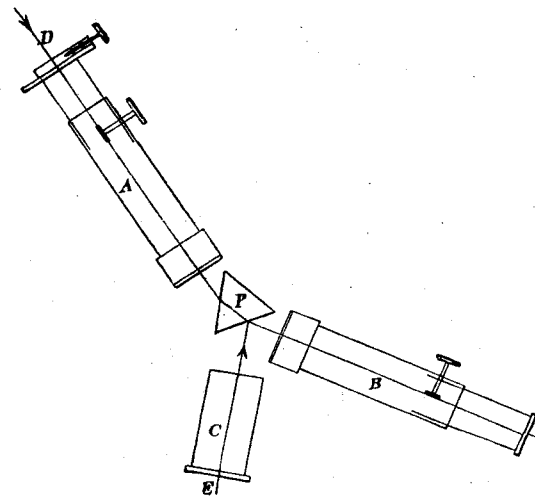


Fig. 32.

Certi composti presentano allo stato solido o di vapore un colore diverso da quello che presentano in soluzione. Ciò spesso è dovuto ad un diverso grado di associazione (ad es. l'iodio allo stato solido è nero, allo stato di vapore violetto, le sue soluzioni alcoliche sono rosso bruno, quelle in cloroformio od etere violetto, in queste ultime la molecola dell'iodio è biatomica come allo stato di vapore).

Mentre lo spettro di assorbimento delle sostanze allo stato solido o liquido o di soluzione non ha in genere nessuna relazione con lo spettro di emissione della stessa sostanza, ben diversamente si comportano le sostanze gassose. Gli spettri di assorbimento dei gas sono costituiti da linee o bande nette, e, come quelli di emissione, presentano spettri di linee dovuti agli atomi, di bande alle molecole. I gas inoltre sono capaci di assorbire le stesse radiazioni che sono capaci di emettere, a ciò sono dovute l'inversione dello spettro e le linee di Fraunhofer nello spettro solare.

Le radiazioni emesse dalla massa incandescente del sole vengono in parte assorbite dalla fotosfera solare esterna più fredda. Appaiono perciò nello spettro solare delle linee scure, che si trovano nelle stesse posizioni caratteristiche delle linee chiare, che rappresenterebbero gli spettri di emissione dei gas o dei vapori degli stessi ele-

menti contenuti nella fotosfera del sole. Questo fenomeno si chiama inversione dello spettro e può anche essere constatato osservando attraverso una fiamma colorata una sorgente luminosa più intensa.

Sensibilità dell'analisi spettroscopica. — Per l'analisi qualitativa vengono utilizzati soprattutto gli spettri a linee, essendo caratteristiche per alcuni elementi sia l'intensità che la posizione di certe linee spettrali. Gli spettri a bande hanno meno interesse.

Bisogna però tener presente che nell'analisi spettroscopica un risultato negativo è in ogni caso meno significativo di uno positivo. Mentre la presenza di una data linea può accertare la presenza di un determinato elemento, non si può sempre ammet-

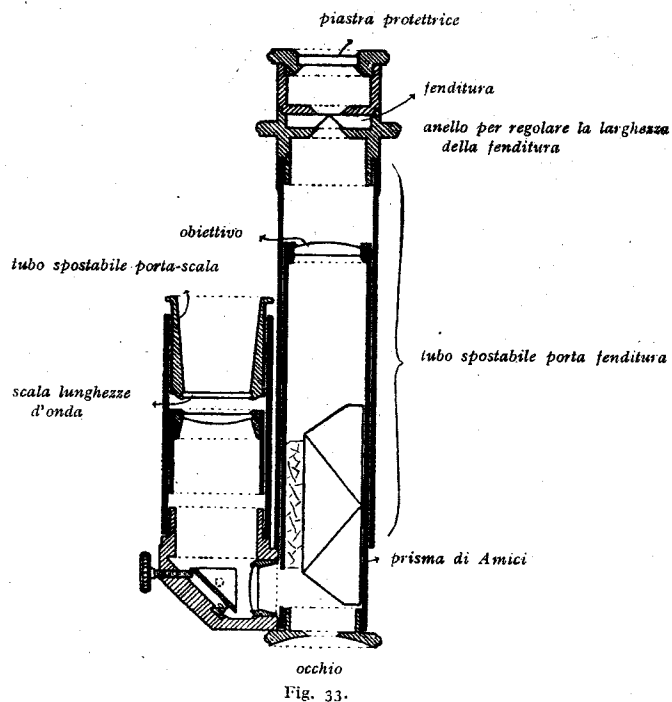


Fig. 33.

tere l'inverso ed escludere dalla mancanza di una linea caratteristica la presenza dell'elemento corrispondente. Nelle loro miscele i diversi componenti posseggono in genere diverse sensibilità spettrali e possono influirsi l'uno sull'altro.

In genere la sensibilità dell'analisi spettroscopica è di gran lunga superiore a quella delle comuni reazioni analitiche. Si possono riconoscere spettroscopicamente secondo Roscoe 6.10^8 gr. di calcio, 1.10^8 di litio e 3.10^8 gr. di sodio.

Disgraziatamente non tutti gli elementi si prestano per essere ricercati spettroscopicamente. Mentre alcuni, quali gli alcalini e gli alcalino-terrosi forniscono degli spettri molto semplici, poveri di linee e facilmente riconoscibili, altri, quali i metalli degli ultimi gruppi del sistema periodico forniscono degli spettri contenenti un enorme numero di linee.

Nella parte speciale daremo per gli elementi che meglio si prestano ad essere identificati coll'analisi spettroscopica la lunghezza d'onda e il colore delle linee più caratteristiche.

Spettroscopi e spettrografi. — Gli apparecchi che servono a scomporre una luce nelle radiazioni monocromatiche che la compongono ed a individuarle si chiamano *spettrografi*, se muniti di una camera fotografica per raccogliere lo spettro, oppure *spettroscopi* se basati sulla semplice visione oculare.

La scomposizione e la dispersione dello spettro avviene per mezzo di un prisma o di un reticolo. Per i raggi visibili il prisma può essere di vetro, per quelle ultraviolette di quarzo. Si osserva che le radiazioni a minor lunghezza d'onda sono quelle più deviate.

Lo spettroscopio di Bunsen e Kirchhoff è schematicamente rappresentato in fig. 32. Su di una lastra, la tavola dei prismi, montata su di un solido piedestallo è

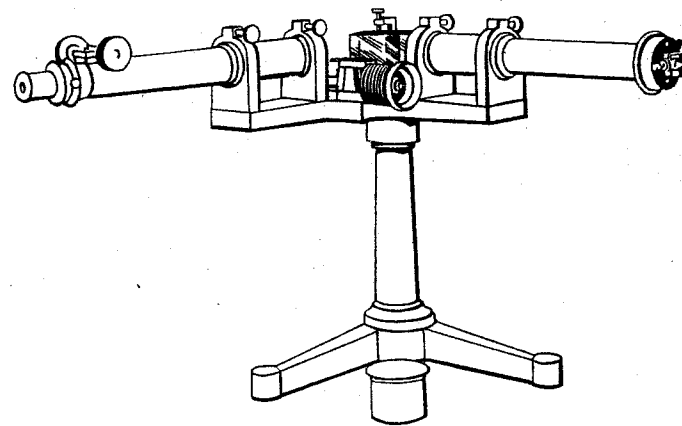


Fig. 34.

poggiato il prisma P. Normalmente alle faccie del prisma si hanno tre tubi. Al tubo A è fissata ad una estremità la fenditura a sezione regolabile D e la lente del collimatore.

Il tubo B è un cannocchiale acromatico e serve per osservare l'immagine della fenditura. Il terzo tubo C porta ad una estremità una scala, illuminata da una speciale lampada, la cui immagine riflessa dalla superficie del prisma viene a sovrapporsi all'immagine spettrale e permette di leggere la lunghezza d'onda di una qualsiasi linea dello spettro.

La sorgente di luce da esaminarsi (fiamma, scintilla od arco) viene posta davanti alla fenditura del tubo A.

Per l'analisi chimica qualitativa possono bastare spesso dei piccoli spettrografi tascabili. In fig. 33 è rappresentato un tipo tascabile di Zeiss.

Un tipo di spettroscopio più esatto e comodo è quello detto a *lunghezza d'onda* di Hilger (fig. 34). In esso l'oculare ed il collimatore sono fissi; è solo mobile il prisma a mezzo di un tamburo graduato in modo che dalla rotazione del tamburo si può leggere la lunghezza d'onda cercata con una approssimazione di circa $\pm 1 \mu\mu$. L'oculare possiede due fili incrociati e si porta la linea, prima della lettura, a coincidere con l'intersezione dei due fili.

VI. Comportamento della sostanza sul carbone al cannello fer ruminatorio.

Il modo di comportarsi di una sostanza, esposta all'azione diretta della fiamma, si può studiare riscaldandola su del carbone al dardo soffiato dal cannello ferruminatorio.

Il cannello (fig. 35), che serve ad iniettare un getto continuo di aria su di una fiamma, è un piccolo strumento formato da due tubetti metallici disposti ad angolo retto tra di loro. L'aria soffiata dall'imboccatura *a* deposita nel serbatoio *e* *d* gli spruzzi di saliva, ed esce all'estremità *f* da un foro sottile. Il cannello ha una lunghezza di 20-25 cm. che deve essere regolata secondo la distanza della visione distinta, allo scopo di vedere nettamente l'oggetto riscaldato durante l'operazione. Per ottenere il dardo è conveniente inserire nel tubo di miscela del becco Bunsen un altro tubo (fig. 36) un po' più lungo e sottile di quello, detto cannello di Fresenius, che vi entri comodamente sino a giungere al beccuccio interno del becco Bunsen, impedendo così che il gas si mescoli con l'aria. La fiamma che si ottiene, introducendo nel becco Bunsen il cannello di Fresenius, è piatta, allungata, luminosa e serve assai bene per le ricerche sul carbone.

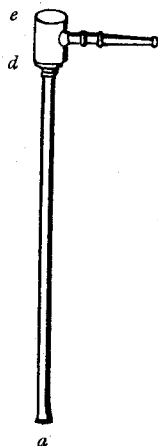


Fig. 35.

Per ottenere il dardo *riducente* si tiene il cannello in modo che la sua punta tocchi il bordo della



Fig. 36.

fiamma, e si proietta una corrente d'aria moderata. La miscela d'aria e di gas è allora molto incompleta; tra la parte azzurra interna e l'involuppo esterno appena visibile, rimane una zona brillante e riduttrice, il cui punto più caldo è un po' innanzi la punta della fiamma conica interna. La fiamma riduttrice è rappresentata dalla fig. 37. Per avere la *fiamma ossidante* si tiene la punta del cannello ferruminatorio un po' più profondamente nella fiamma come si vede nella fig. 38 e con una debole corrente di gas si soffia più forte che nel caso precedente. Il gas e l'aria si mescolano allora intimamente, si forma una fiamma conica interna molto allungata, azzurrastra in punta, un po' brillante solo all'estremità, invi-

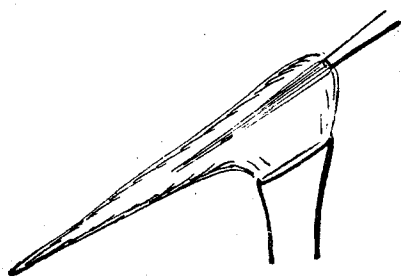


Fig. 37.

luppata da una zona fine appuntita azzurra chiara, appena visibile. La punta del cono interno è la parte più calda di questa fiamma; ivi si pongono i corpi difficilmente fusibili allorchè si voglia ottenerne la fusione; si mettono invece un po' più avanti se si vuole ottenerne l'ossidazione.

Si deve soffiare facendo agire i muscoli della bocca e non scacciando l'aria dai polmoni, essendo questa quasi priva d'ossigeno. Ci si abitua a ciò esercitandoci a respirare lentamente mantenendo la bocca gonfia e chiusa. Meno facile è l'abituarsi a contrarre i muscoli delle gote

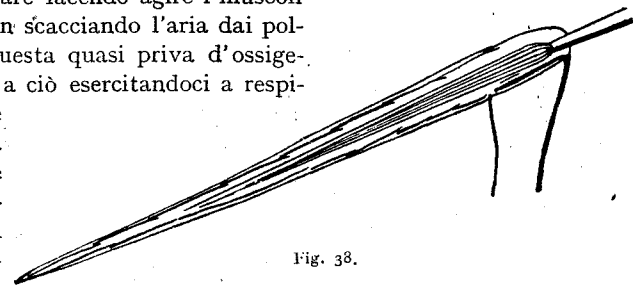


Fig. 38.

in modo da produrre un getto d'aria regolare e continuo.

Il supporto sul quale si pone la sostanza da esaminare al cannello è dell'ordinario carbone di legna. Ciò che rende il carbone di legna prezioso come supporto nei saggi al cannello è: 1° la sua infusibilità; 2° la sua debole conducibilità calorifica che permette di portare meglio che sopra qualsiasi altro supporto la sostanza ad alta temperatura; 3° la sua porosità che permette d'assorbire facilmente le materie in fusione, per es., il borace e il carbonato sodico, mentre quelle infusibili rimangono alla superficie; 4° la sua azione riducente che s'aggiunge occorrendo a quella della fiamma.

Ci si serve del cannello allorchè si vuole verificare la fusibilità di una sostanza oppure la sua riducibilità.

a) Riscaldamento della sostanza sola al dardo ossidante.

Questo saggio serve soprattutto a determinare la fusibilità della sostanza. Si eseguisce praticando con un apposito strumento *foracarboni*, specie di trivella rappresentata dalla fig. 39, un foro non troppo profondo nel carbone. In questo foro si pone la sostanza polverizzata, e, per meglio renderla aderente, si comprime con una bacchetta di vetro e si umetta con acqua. Indi tenendo il carbone dall'estremo opposto a quello ove si è praticato il foro, si fa battere sulla sostanza la punta del dardo ossidante ottenuta col cannello ferruminatorio.



Fig. 39.

In questo saggio, oltre che la fusibilità della sostanza, si possono osservare delle *aureole*: che sono prodotte da componenti volatili, spesso ossidi, i quali si depositano attorno al foro sulla parte più fredda del carbone, e possono avere colori caratteristici. Se attorno al foro si forma della cenere, questa si riconosce dal fatto che spostando

la fiamma rimane fissa a differenza dell'aureola che essendo volatile si sposta col dardo.

In questo saggio si notano:

SOSTANZE FACILMENTE FUSIBILI:

a) i sali alcalini, alcuni degli alcalino terrosi e alcuni silicati basici. Dopo la fusione vengono assorbiti dal carbone;

b) l'antimonio, brucia dando fumi e aureola bianca di triossido (Sb_2O_3);

c) il piombo dà aureola gialla di ossido PbO ;

d) lo stagno non dà aureola;

e) lo zinco dà aureola bianca a freddo, gialla a caldo;

f) il cadmio dà aureola rosso-bruna di ossido CdO ;

g) il bismuto dà aureola gialla di ossido Bi_2O_3 ;

h) il tallio dà aureola biancastra di ossido Tl_2O_3 .

SOSTANZE CHE FONDONO DIFFICILMENTE:

a) l'oro

b) l'argento

c) il rame

} non danno aureola

SOSTANZE INFUSIBILI:

a) ossidi dei metalli alcalino-terrosi, fortemente scaldati emettono viva luce;

b) ossidi di ferro, di alluminio, di cromo, di molibdeno, di tungsteno;

c) parecchi silicati;

d) ossido di zinco che presenta il caratteristico cambiamento di colore a caldo ed è facilmente sublimabile.

e) ferro, cobalto, nichelio, platino.

SOSTANZE CHE DEFLAGRANO:

nitriti, nitriti, clorati, perclorati, permanganati, bromati, iodati, ecc.

La deflagrazione è dovuta alla rapida combustione del carbone incandescente per azione dell'ossigeno svolto da questi composti.

SOSTANZE CHE SI RIGONFIANO:

allumi e borati, ecc.

Il rigonfiamento caratteristico per quei sali che fondono nella loro acqua di cristallizzazione, è dovuto allo sviluppo di vapore durante la fusione.

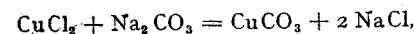
b) Riscaldamento della sostanza con carbonato sodico alla fiamma riducente.

Si mescola intimamente in un mortaio una piccola quantità di sostanza col doppio di carbonato sodico anidro, meglio con aggiunta di formiato sodico o cianuro potassico, si pone sul carbone come nel caso precedente e si riscalda a fiamma riducente fino a fusione tranquilla della massa.

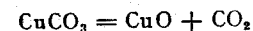
In questo saggio dai sali metallici si ottiene allo stato elementare

il metallo, se è facilmente riducibile; oppure se questo è ossidabile all'aria si ottiene l'ossido che si deposita come aureola più o meno lontano dal pozzetto, secondo la volatilità della sostanza.

L'aggiunta di carbonato sodico ha lo scopo di trasformare i sali dei metalli pesanti in carbonati, facilmente decomponibili in anidride carbonica e in ossido. Quest'ultimi poi sono facilmente ridotti dal carbone. Così dal cloruro di rame si giunge al metallo attraverso le seguenti reazioni:



il carbonato di rame per azione del calore si scinde dando dell'ossido di rame:



il quale viene infine ridotto a rame per azione del carbonio del supporto e di quello del dardo riducente.

Nel caso del cloruro di piombo si ottengono le stesse reazioni; però il piombo, essendo più facilmente ossidabile all'aria che non il rame, in parte si ossida ed attorno al globulo metallico si forma l'aureola gialla dell'ossido.

Dai sali di zinco e cadmio si liberano pure i metalli; ma essendo questi fortemente ossidabili, appena ottenuti bruciano formando solo l'aureola.

Nel caso dei metalli fortemente positivi come gli alcalini e gli alcalino terrosi, non si ottiene nessuna riduzione e quindi il prodotto non muta al riscaldamento d'aspetto in modo caratteristico.

In questo saggio si possono quindi ottenere:

α) metalli senza aureola, che possono presentarsi come globuli se sono fusibili alla temperatura del dardo, o come polvere o pagliuzze se sono infusibili;

β) metalli con aureola;

γ) aureola senza metallo;

δ) nessuna variazione caratteristica.

Le deduzioni che possiamo trarre da questo saggio sono le seguenti:

α) METALLI SENZA AUREOLA:

in globuli duttili:

bianchi: argento e stagno;

gialli: oro;

rossi: rame;

in pagliuzze grigie:

magnetiche: ferro, cobalto e nichelio, distinguibili mediante la perla;

non magnetiche: platino

e) METALLI CON AUREOLA:

in globuli metallici fragili:

antimonio aureola bianca;

bismuto: aureola gialla;

in globuli duttili:

piombo: aureola gialla;

tallio: aureola biancastra.

γ) AUREOLA SENZA METALLO:

bianca, gialla a caldo: *zinco*;

bruno rossastra: *cadmio*;

bianca: *arsenico* (odore agliaceo durante il riscaldamento).

δ) MASSA BIANCA INFUSIBILE:

calcio, stronzio, bario, magnesio, alluminio.

Sopra queste sostanze è utile eseguire il saggio successivo con nitrato di cobalto.

c) Riscaldamento della sostanza con nitrato di cobalto a fiamma ossidante.

Questo saggio deve farsi soltanto nel caso in cui la sostanza riscaldata alla fiamma ossidante lasci un residuo bianco o quasi. Sul residuo bianco così rimasto sul carbone, si fa cadere a mezzo d'un contagocce una o due gocce e non più, di nitrato di cobalto, indi si riscalda nuovamente la massa a fiamma ossidante. Dapprima si vede il nitrato di cobalto rossastro diventare azzurro per eliminazione dell'acqua; questa colorazione diviene poi nera per decomposizione del nitrato in ossido, l'ossido poi si combina con la sostanza presente dando colorazioni caratteristiche.

Le deduzioni alle quali si può giungere sono le seguenti:

MASSA FUSA AZZURRA:

fosfati, borati, silicati alcalini.

MASSA INFUSIBILE AZZURRA:

allumina e molti suoi composti; il composto che si forma è detto *azzurro di Thenard* $Al_2O_3 \cdot CoO$.

fosfati alcalino terrosi, acido silicico e alcuni silicati alcalino terrosi.

MASSA VERDE:

ossido di zinco; il composto che si forma è il verde di Rimann $[(ZnCo)O]$.

acido titanico (verde giallastra)

ossido di stagno (verde arrurrastra) $2 CoO \cdot SnO_2$

ossido di cromo (verde cupo) $CoO \cdot Cr_2O_3$.

MASSA ROSEO CARNE:

ossido di magnesio.

MASSA BRUNA:

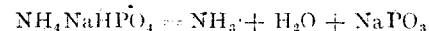
ossido di bario (reaz. poco caratteristica).

MASSA GRIGIA:

ossido di calcio e stronzio (reaz. poco caratteristica).

VII. Comportamento degli ossidi metallici alla perla al sal di fosforo e al borace.

Molti ossidi metallici si sciolgono in certi sali fusi manifestando colori caratteristici. Il saggio si eseguisce arroventando l'occhiello del filo di platino e immergendolo ancora rovente nel borace o nel sale di fosforo e riscaldando poi l'occhiello fino a fusione tranquilla del sale. Questa operazione si ripete fino a che l'occhiello del filo rimanga completamente pieno di una goccia vetrosa, incolore, limpida e trasparente (*perla*). È necessario riscaldare la perla nella regione superiore di ossidazione allo scopo di bruciare le sostanze organiche che possono essere presenti nel borace o nel sale di fosforo, e per evitare che particelle di carbonio incombusto vengano a sciogliersi nella perla impartendole una colorazione bruna. Riesce più facile ottenere la perla al borace, giacchè nel riscaldamento del sale di fosforo (fosfato acido di sodio ed ammonio $NH_4NaHPO_4 + 4 H_2O$) si ha sviluppo gassoso di ammoniacca e acqua:



che tende a staccare la perla dal filo. Col sale di fosforo conviene quindi scaldare moderatamente il sale tenendo il filo al disopra della fiamma, finchè non sia cessato lo sviluppo gassoso.

Ottenuta così la perla incolore la si rammollisce per riscaldamento, poi la si immerge ancora calda nella sostanza, facendone aderire una piccola quantità, quindi si riscalda a fiamma ossidante fino ad ottenerne una perla trasparente. È consigliabile l'aggiunta di poca sostanza perchè il colore della perla risulti più netto. In casi più rari è necessario saturare la perla: ciò si fa aggiungendo la sostanza a poco a poco.

Perchè la perla fondendo al riscaldamento non abbia a staccarsi dal filo, è conveniente tenere questo quasi orizzontale, in modo che possa scorrere su esso prima di staccarsi. Allo scopo di evitare che delle perle si stacchino dal filo e vadano a cadere nel tubo del becco Bunsen è consigliabile tenere quest'ultimo non verticale ma inclinato.

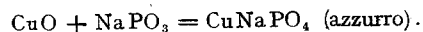
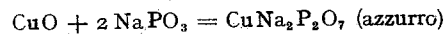
Il colore che assume la perla, prima a caldo poi a freddo, si guarda davanti ad un foglio di carta bianca. Si può talora notare un cambiamento della colorazione durante il raffreddamento. La perla così ottenuta si riscalda poi a fiamma riducente: essa potrà allora divenire incolore o assumere una colorazione diversa. I fenomeni di riduzione si facilitano aggiungendo alla perla un frammento di stagnola.

Quando la sostanza da esaminare contiene zolfo o arsenico, prima di impiegarla per farne la perla, è conveniente calcinare la sostanza per tra-

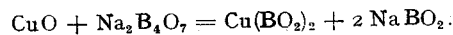
sformare i solfuri e gli arseniuri in ossidi che colorano più facilmente la perla.

La colorazione della perla è dovuta alla formazione di ortofosfati e di metaborati metallici che presentano colorazioni caratteristiche.

Il metafosfato di sodio, che abbiamo visto si forma nell'arroventamento del sale di fosforo, se viene scaldato con ossido metallico si trasforma nel piro o nell'ortofosfato di sodio e del metallo, che si trovava allo stato di ossido:



Nella fusione del tetraborato cogli ossidi metallici si formano invece i metaborati, di cui alcuni presentano colorazione caratteristica:



La colorazione delle perle può talora cambiare per riscaldamento alla fiamma riducente. Questo cambiamento è dovuto alla riduzione parziale o totale dei composti metallici costituenti la perla. Così l'ortofosfato sodico-rameico CuNaPO_4 azzurro, nella fiamma riducente passa prima a composto rameoso ed infine a rame metallico estremamente suddiviso, che impartisce alla perla una colorazione rossa. Analogamente per il metaborato rameico azzurro. Il passaggio dall'azzurro al rosso si agevola aggiungendo una traccia di stagno o cloruro stannoso che agisce da riducente. Questa reazione permette inversamente di riconoscere con facilità alla perla lo stagno. La perla col solo stagno è incolore mentre una perla debolmente azzurra per tracce di rame diviene subito rossa allorchè si aggruga un composto contenente un sale stannoso.

Il comportamento dei silicati è diverso secondo che la perla è fatta col sale di fosforo o col borace. I silicati si possono ritenere dualmente costituiti dall'addizione dell'ossido e dell'anidride. Es. $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ silicato di calcio (wollastonite).

Il metafosfato sodico ad alta temperatura scompone il silicato lasciando indisciolta la silice, che costituisce il cosiddetto scheletro di silice, facilmente riconoscibile per il suo aspetto caratteristico (*). Lo scheletro non appare con la perla al borace, perchè questo discioglie la silice.

Nel caso che siano presenti nella perla sostanze insolubili questa appare opaca; in questi casi è conveniente fare una perla poco carica altrimenti la sostanza indisciolta attenua le diverse colorazioni.

(*) Spesso anche l'acido stannico da un scheletro simile a quello della silice ma più opaco e più finemente diviso.

ELEMENTI	PERLA AL BORACE				PERLA AL SAL DI FOSFORO			
	Fiamma ossidante		Fiamma riducente		Fiamma ossidante		Fiamma riducente	
	a caldo	a freddo	a caldo	a freddo	a caldo	a freddo	a caldo	a freddo
COBALTO	azzurra	azzurra	azzurra	azzurra	azzurra	azzurra	azzurra	azzurra
(debolmente satura ... fortemente satura ...)	gialla	incolore	verde pallida	verde pallida	gialla	incolore	verde-opalina	verde-opalina
FERRO	rosso bruno	gialla	verde bottiglia	verde bottiglia	rosso bruno	gialla	verde bottiglia	verde bottiglia
NICHELIO	rosso bruno	rosso bruno	grigia opaca	grigia opaca	rosso bruno	gialla rossastra	grigio opaca	grigio opaca
MANGANESE	violetta	rosso violacea	incolore	incolore	violetta	violetta	incolore	incolore
CROMO	giallo rossastra	verde giallastra	rosso bruno	verde smeraldo	giallo rossastra	verde smeraldo	rosso bruno	verde
RAME	verde	azzurra	rosso opaca	rosso opaca	verde	azzurra	rosso opaca	rosso opaca
STAGNO	incolore	incolore	(con tracce di rame, rosso rubino)	incolore	incolore	incolore	incolore	incolore
URANIO	gialla	gialla opaca	giallo rossastra	verde	gialla	verde	verde	verde
TITANIO	incolore	incolore	gialla	violetta	incolore	incolore	gialla	violetta
MOLIBDENO	gialla	incolore	bruno scuro	verde erba	gialla	incolore	bruno scuro	verde erba
TUNGSTENO	incolore	incolore	giallo bruno	giallo bruno	incolore	incolore	incolore	incolore
VANADIO	gialla	gialla	verde smeraldo	verde smeraldo	gialla	gialla	azzurra (per aggiunta di FeSO_4 diventa rosso sangue)	verde
SILICE	limpida	incolore	limpida	incolore	limpida	incolore	incolore con scheletro silicico	incolore con scheletro silicico

Una distinzione rigorosa dei saggi per via secca, in due classi: quelli per la ricerca dei cationi e quelli per la ricerca degli anioni, non è possibile. Basta pensare che molti elementi capaci di dare acidi (As, Sb, Cr, Mn, Mo, W) vengono riscontrati nella ricerca dei metalli. I saggi però sottodescritti servono particolarmente alla ricerca degli anioni.

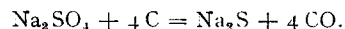
VIII. Ricerca dei composti solforati e degli acidi dello zolfo.

Lo zolfo in tutti i composti solforati (solfuri, solfiti, solfati, tiosolfati, ecc.) si riconosce, riducendo la sostanza, mescolata con carbonato sodico, sul carbone, come è detto al saggio VI b), pag. 78. Quale residuo della fusione rimane una massa color bruno fegato, da cui questo saggio prese il nome di reazione dell'*hepar*.

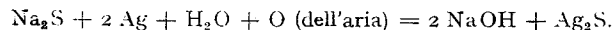
Questo residuo è costituito da solfuro di sodio, che si riconosce dalla macchia nera che lascia sull'argento allorchè venga tolto dal carbone e bagnato. Consideriamo l'esempio del solfato di calcio (gesso). La fusione con carbonato sodico lo trasforma dapprima nel sale sodico.



Il solfato sodico viene poi ridotto dal carbone e trasformato in solfuro:



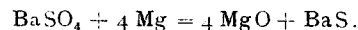
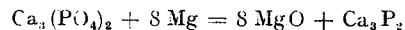
La massa, staccata dal carbone, posta sopra una lamina d'argento e umettata con acqua dà una macchia nera di solfuro d'argento:



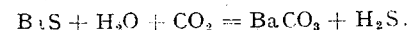
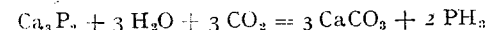
Con acido cloridrico sviluppa idrogeno solforato riconoscibile dall'odore e dall'annerimento di una strisciolina di carta da filtro imbevuta d'acetato di piombo.

IX. Ricerca dei composti fosforati e solforati e degli acidi del fosforo e dello zolfo.

In un tubicino, chiuso ad una estremità, come quello che serve per il primo saggio descritto si scalda la sostanza, precedentemente seccata, con polvere di magnesio. Questo metallo riduce il composto fosforato o solforato qualunque esso sia, a fosfuro o solfuro:



Rompendo il tubo e alitandovi sopra, l'umidità libera dell'idrogeno solforato, dotato di odore caratteristico (simile a quello che svolge con acqua il carburato di calcio commerciale, contenente sempre fosfuri) o dell'idrogeno solforato:



Se sono presenti composti di metalli pesanti questi vengono ridotti a metalli.

In presenza di ossidanti, zolfo libero o composti molto ricchi di zolfo la reazione è così violenta da riuscire esplosiva; occorre in questi casi operare con precauzione. Comunque il saggio deve essere sempre fatto con piccola quantità di sostanza.

X. Comportamento della sostanza con acido solforico diluito e con acido solforico concentrato o bisolfato potassico.

In un tubo da saggio si tratta una piccola quantità di sostanza con un volume triplo o quadruplo di acido solforico diluito (1:5), e si osserva se a freddo si ha sviluppo di gas. Si ripete poi il saggio con acido solforico concentrato scaldando leggermente.

Con acido solforico diluito a freddo si osserva sviluppo di:

a) GAS INCOLORI SENZA ODORE:

Anidride carbonica, intorbida l'acqua di barite, da *carbonati* e *cianati*.

b) GAS INCOLORI CON ODORE:

Anidride solforosa, manda odore di zolfo bruciato e inverdisce la carta al cromato di potassio, da *solfiti* e *iposolfiti*. Nel caso degli iposolfiti lo sviluppo gassoso è accompagnato da precipitazione di zolfo.

Acido solfidrico, ha odore di uova fradicie ed annerisce la carta all'acetato di piombo, dai *solfuri solubili*.

Acido cianidrico, brucia ed ha odore di mandorle amare, dai *cianuri*.

c) GAS COLORATI:

Ipoazotide, rosso bruna, dai *nitriti*

Cloro, giallo, dagli *ipocloriti*.

Con acido solforico concentrato a caldo (1) si ha sviluppo di:

a) GAS INCOLORI E INODORI:

Ossigeno, riattiva la combustione, dai *cromati*, *permanganati*, *perossidi*.

(1) Il riscaldamento deve essere moderato perchè riscaldando troppo si ha la decomposizione dell'acido solforico accompagnata da sviluppo di fumi bianchi di anidride solforica.

Anidride carbonica, dai *carbonati* e dagli *ossalati*.

Ossido di carbonio, brucia con fiamma azzurra; da *ossalati*, *formiati*, *cianuri semplici* e *complessi*.

Parecchi acidi organici, fra questi gli acidi tartarico, citrico, tannico, gallico, ecc., danno anidride carbonica ed ossido di carbonio misti ad anidride solforosa che proviene dalla riduzione dell'acido solforico.

b) GAS INCOLORI E DOTATI D'ODORE:

Acido cloridrico, intorbida una goccia di nitrato d'argento sospesa ad una bacchetta di vetro, dai *cloruri*.

Acido bromidrico, dà la reazione precedente ed è spesso frammisto a bromo, dai *bromuri*.

Acido fluoridrico, intacca il vetro, dai *fluoruri*.

Fluoruro di silicio, da *fluosilicati* e dai *fluoruri* in presenza di silice (in piccole quantità anche dai soli fluoruri usando recipienti di vetro).

Acido cianidrico, dai *cianuri*.

Acido solfidrico, dai *solfuri*.

Acido acetico, la sostanza primitiva con alcool e acido solforico concentrato dà odore caratteristico gradevole dovuto all'etere acetico: dagli *acetati*.

Anidride solforosa, da *zolfo*, *iposolfiti*, *solfiti*, *solfocianati*, *solfuri* e da molte sostanze riducenti e composti organici.

c) GAS COLORATI:

Giallo verdastri:

Cloro, da *ipocloriti* e miscele di *cloruri con ossidanti*.

Biossido di cloro, esplosivo, dai *clorati*, la sostanza primitiva deflagra sul carbone.

Rosso bruni:

Ipoazotide, dai *nitrati* e da alcuni *nitrati*.

Bromo, dai *bromuri* e dai *bromati con riducenti*.

Cloruro di cromile CrO_2Cl_2 , da miscele di *cloruri e cromati*. Si condensa in gocce rosso-brune sulle pareti fredde del tubo da saggio.

Violetti:

Jodio, da *ioduri* e dagli *iodati per aggiunta di riducenti* (ad es. FeSO_4).

Anidride permanganica, facilmente esplosiva, da *permanganati*.

In presenza di permanganati la prova con acido solforico concentrato è molto pericolosa. La loro presenza è facilmente riconoscibile per la loro solubilità in acqua, alla quale impartiscono una colorazione violetta intensissima.

ANALISI PER VIA UMIDA

Dissoluzione della sostanza.

Per eseguire l'analisi per via umida, come già dice il nome, la sostanza da esaminare deve trovarsi in soluzione. Per ciò se si presenta solida la prima operazione da fare consiste nel discioglierla.

Per il buon andamento dell'analisi è preferibile impiegare il solvente meno energico, sempre che sia capace di disciogliere la sostanza.

I solventi comunemente impiegati sono:

1° l'acqua distillata;

2° l'acido cloridrico;

3° l'acido nitrico;

4° l'acqua regia.

Il solvente ideale è l'acqua pura (1). Per fare la soluzione dapprima si polverizza e si mescola accuratamente la sostanza, indi la si tratta con acqua distillata prima a freddo e poi se occorre a caldo. Se si scioglie, si passa senz'altro la soluzione all'analisi. Sulla solubilità delle sostanze in acqua non abbiamo leggi generali, essa dipende in parte dall'anione ed in parte dal catione del sale. È però della più grande importanza ritenere i seguenti fatti:

Sono solubili in acqua:

a) **tutti i composti dei metalli alcalini**, salvo rarissime eccezioni (*tartrato acido*, *perclorato*, *fluosilicato*, e *cloroplatinato potassico*; *piroantimoniato sodico*; *fosfato* e *fluoruro di litio*).

b) **tutti gli ipocloriti, ipofosfiti, clorati, perclorati, manganati, permanganati**.

c) **tutti i formiati ed acetati** eccettuati quelli di *argento* e di *mercurio* monovalente ed alcuni sali basici.

(1) Si tenga presente che una sostanza può essere solubile in acqua pura e non in acidi concentrati ed acqua regia p. es. BaCl_2 , Na_2SiO_3 .

d) *tutti i nitrati e nitriti* salvo alcuni sali basici. Il *nitrito d'argento* è poco solubile nell'acqua fredda.

e) *tutti i cloruri e bromuri* eccetto quelli d'*argento*, di *rame*, di *mercurio* e d'*oro* monovalenti, di *platino bivalente*, e gli *ossicloruri* di *bismuto*, *antimonio* e *magnesio*. Difficilmente solubili sono i *cloruri* e *bromuri* di *piombo* e *tallio*.

f) *tutti gli ioduri* eccettuati quelli di *argento*, di *mercurio* mono e bivalente, di *piombo*, di *tallio*, di *rame* monovalente e di *palladio* bivalente.

g) *tutti i solfati* (esclusi gli *alcalino terrosi* e quello di *piombo*).

h) *tutti i tiosolfati* (sono insolubili però quelli di *piombo*, *bario* e *argento*).

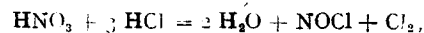
i) *i cromati* di *calcio*, *stronzio*, *magnesio*, *zinco*, *manganese*, *rame*, *ferro* (ferrico).

l) *i sali alcalino terrosi* degli acidi: **solfidrico**, **ferrocianidrico**, **ferricianidrico**, **solfocianico** (di quest'acido sono solubili inoltre i sali *ferrico*, *rameico* e *mercurico*), **cianidrico** (è solubile anche il *sale mercurico*) e *i sali acidi del solforoso*.

m) *i bicarbonati* di *calcio*, *stronzio*, *bario*, *magnesio*, *manganese* e *ferro* (ferroso).

Se la dissoluzione in acqua non è completa si tenta di sciogliere con acidi diluiti (HNO_3 , HCl) a freddo e a caldo. Non raggiungendo lo scopo si usano gli stessi acidi concentrati. *Si impiega l'acido nitrico solo quando la sostanza non si scioglie nel cloridrico*, perchè il nitrico per le sue proprietà ossidanti dà luogo in chimica analitica a gravi inconvenienti. Infatti quando si adopera nell'analisi l'acido solfidrico, questo viene ossidato dall'acido nitrico con separazione di zolfo che talvolta precipita in fiocchi bianchi o giallastri che possono indurre in errore. Tuttavia se non si può sciogliere in acido cloridrico non si deve tralasciare di tentare la soluzione in acido nitrico, perchè se fossero presenti argento, mercurio (mercurioso) e piombo, questi elementi formerebbero con l'acido cloridrico i rispettivi cloruri insolubili; ciò porterebbe a ritenere erroneamente che una parte della sostanza primitiva sia insolubile negli acidi. Se invece si adopera l'acido nitrico e poi si esclude la presenza dei predetti metalli aggiungendo qualche goccia di acido cloridrico, si può senz'altro fare la soluzione della sostanza in quest'ultimo acido.

Se gli acidi cloridrico e nitrico sono da soli insufficienti a sciogliere la sostanza si ricorre all'*acqua regia*, costituita da una miscela di 1 parte di acido nitrico e 3 parti di acido cloridrico. Questi due acidi reagiscono fra loro secondo l'equazione:



l'acqua ed il cloruro di nitrosile possono reagire ancora fra loro dando acido nitroso e acido cloridrico. L'energica proprietà solvente dell'acqua regia è dovuta al cloro che si svolge. L'acqua regia va usata il *meno possibile* per parecchi motivi, fra i quali la perdita assai grande di tempo poichè la *soluzione ottenuta con acqua regia deve essere portata fin quasi a secco prima dell'analisi per togliere tutti i prodotti di reazione in eccesso*; nell'evaporazione non bisogna scaldare troppo forte per non eliminare dei composti facilmente volatili come quelli d'arsenico e di mercurio. Si deve tener presente che il residuo dell'evaporazione deve essere ripreso con acido cloridrico diluito (per impedire l'idrolisi che subiscono per aggiunta d'acqua i composti di Bi, Sn, e Sb, eventualmente presenti), quindi scaldato sino ad ottenere una soluzione limpida. In linea di massima è *utile fare il trattamento con acqua regia solo nel caso che la sostanza, insolubile negli acidi diluiti e concentrati, si sciogla completamente in essa*. Se ciò non si verifica, se rimane cioè anche dopo trattamento con acqua regia un residuo, non si deve adoperarla: si scioglie allora la parte della sostanza solubile in acido nitrico o cloridrico, e si esamina a parte il residuo.

Talvolta, se abbiamo prima estratto con acido nitrico o cloridrico una parte della sostanza, il residuo diventa solubile in acqua regia. Supponiamo il caso di una miscela di un silicato e di ossido ferrico; trattandolo direttamente con acqua regia si ottiene silice insolubile e cloruro ferrico solubile. Trattando invece con acido cloridrico diluito si forma acido silicico colloidale, che passa attraverso il filtro, mentre il residuo di ossido ferrico che rimane si scioglie poi interamente nell'acqua regia.

Indichiamo le sostanze più importanti insolubili negli acidi, il modo di individuarle e di procedere alla loro soluzione.

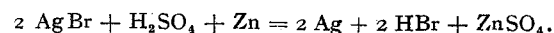
1° Solfati di calcio, stronzio, bario e piombo. Residuo bianco. Si riconosce la presenza dell'acido solforico mediante la prova dell'hepar (vedi pag. 84); il piombo dal globulo metallico con aureola gialla che dà per riduzione sul carbone in presenza di carbonato sodico; il solfato di piombo si può sciogliere, come abbiamo già detto, trattando il residuo con eccesso di soluzione calda di acetato ammonico. I solfati dei metalli alcalino-terrosi si disgregano come è detto a pag. 40.

2° Alogenuri di argento bianchi, anneriscono alla luce, si riconoscono aggiungendone una piccola quantità ad una perla al sal di fosforo satura di ossido di rame. Questa perla colora allora la fiamma non luminosa del becco Bunsen se è presente il cloruro in azzurro porpureo, il bromuro in azzurro bordato di verde, lo ioduro in verde smeraldo. Si riconoscono pure dal globulo metallico d'argento che si ottiene per riduzione sul carbone con carbonato sodico.

Gli alogenuri d'argento si riconoscono anche disaggregando per fusione

la massa, lasciandola raffreddare, versandovi sopra dell'acido solforico diluito e immergendo nell'acido un pezzetto di zinco in modo che venga a contatto con la sostanza.

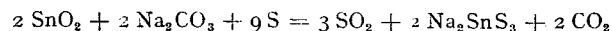
La reazione è la seguente:



Dopo un certo tempo si decanta il liquido, si ricerca in esso l'acido alogenidrico, il residuo si lava accuratamente con acqua distillata, si scioglie l'argento con acido nitrico diluito, si filtra per separare le eventuali altre sostanze presenti nel residuo (solfati, silicati, ecc.) e nella soluzione nitrica si ricerca l'argento con acido cloridrico (vedi: **Reazioni dell'ione Ag⁺** pag. 97).

3° **Silice e silicati**, si riconoscono dallo scheletro silicico alla perla col sal di fosforo. Si disaggregano (vedi pag. 40) fondendoli con 4-6 parti di carbonato sodico-potassico. Si riprende con acido cloridrico concentrato, si evapora a secco a bagno-maria. Si riprende con acido cloridrico ripetendo 3 o 4 volte questa operazione allo scopo di rendere insolubile l'acido silicico. La soluzione cloridrica finale filtrata contiene i cloruri metallici ed in essa si eseguisce la ricerca sistematica dei cationi. Il residuo è costituito dalla silice che si può confermare arroventandola su carbone con nitrato di cobalto (colorazione azzurra).

4° **Biossido di stagno naturale o calcinato, e acido metastannico**. Si riconosce per riduzione sul carbone; globulo metallico duttile, o facendo una perla con una traccia di composto di rame (colorazione rossa), (vedi pag. 82). Il metodo migliore di disaggregazione è quello con carbonato sodico e zolfo. Per eseguirlo si pone in un piccolo crogiuolo di porcellana la sostanza, vi si aggiunge sei volte il suo peso di soda e una di zolfo, si fa un'intima miscela e la si riscalda sopra una piccola fiamma finchè lo zolfo in eccesso sia completamente bruciato (in circa mezz'ora). Si liscivia con acqua e si filtra se è necessario. Lo stagno passa in soluzione come solfoestannato, Na_2SnS_3 :



Dalla soluzione acidificando precipita lo stagno come solfuro, solubile a caldo nell'acido cloridrico.

5° **Tetrossido di antimonio e acidi dell'antimonio** formano per fusione con carbonato potassico antimonati solubili nell'acqua.

6° **Biossido di titanio** si riconosce dalla perla incolore alla fiamma ossidante, violetta alla riducente; si disgrega per fusione con bisolfato potassico (vedi pag. 41).

7° **Anidride wolframica** (gialla). Trattata con un grano di zinco e acido solforico diluito dà colorazione azzurra. Si attacca per fusione con carbonato sodico che la trasforma in wolframato sodico solubile in acqua.

8° **Ossido ferrico** (rosso) e **magnetite** (nera). Quelli minerali ed alcune forme artificiali dell'ossido ferrico insolubili negli acidi possono venire attaccate trasformandole in cloruri per riscaldamento in corrente di acido cloridrico gassoso, oppure per riscaldamento con acido solforico concentrato a 300°, meglio per fusione con bisolfato alcalino. È necessario perchè l'attacco riesca completo che il prodotto sia assai finemente polverizzato.

9° **Ilmenite** (cristallini neri lucenti). Ridotta in polvere finissima può essere attaccata per trattamento con acido solforico concentrato a 300°, meglio per fusione con bisolfato alcalino. La soluzione diluita, che contiene i solfati di ferro e di titanio, dà colorazione aranciata con acqua ossigenata.

10° **Sesquiossido di cromo e cromite**. Sono colorati e danno perle verdi; si disaggregano per fusione con carbonato sodico e nitrato potassico che li trasforma in cromati (vedi pag. 153).

11° **Fluoruri e fluosilicati** (bianchi). Si riconoscono trattandoli con acido solforico dallo sviluppo di SiF_4 (i fluoruri lo sviluppano solo in presenza di silice) che intorbida l'acqua (vedi pag. 212). Si disaggregano in crogiuolo di platino fondendoli con bisolfato.

12° **Allumina** (bianca) e **alluminati**. Danno per arroventamento con nitrato di cobalto una massa infusibile azzurra (vedi pag. 80). Si disaggregano per fusione con bisolfato, che li trasforma in solfati, ovvero con carbonato alcalino, che forma alluminato alcalino solubile. In entrambi i casi si riprende il prodotto fuso con acqua.

13° **Solfuri metallici minerali**. Sono colorati, danno la reazione dell'hepar e sviluppano anidride solforosa al saggio II in tubicino aperto alle due estremità. Si decompongono riscaldandoli in corrente di cloro entro un tubo munito di bolle: si volatilizzano i cloruri di S, As, Sb, Hg, restano nella bolla quelli di Ag, Pb, Cu, Zn, ecc. Si può anche per discioglierli polverizzarli, sospenderli e farli digerire a lungo con acqua di bromo che li ossida a solfati.

14° **Composti insolubili del cianogeno**. Vengono decomposti facilmente e completamente quando si facciano bollire con idrato sodico concentrato in capsula di porcellana. Dopo diluizione filtrando abbiamo una soluzione che contiene i sali sodici degli acidi ed eventualmente lo zinco e l'alluminio sotto forma di zincati e alluminati (vedi: **Reazioni dell'ione Zn⁺⁺** a) pag. 167 e **dello ione Al⁺⁺⁺** a) pag. 146). Si separano questi due metalli acidificando con acido acetico e saturando con ammoniaca e

con idrogeno solforato la soluzione, cosicchè precipitano come $\text{Al}(\text{OH})_3$ e ZnS . Questi precipitati si sciolgono nell'acido cloridrico e si ricerca nella soluzione l'alluminio e lo zinco. Nella parte che rimane indisciolta dall'idrato sodico sono contenuti gli idrati metallici e l'uranato sodico, se fosse stato presente ferrocianuro di uranile.

12° **Carbone**, nero. Se amorfo sparisce per arroventamento all'aria, se grafite difficilmente. Per riscaldamento con nitrato potassico deflagra lasciando un residuo di carbonato potassico.

CARATTERI ANALITICI DEGLI IONI E LORO CLASSIFICAZIONI.

Le reazioni analitiche sono, come si è già detto, per lo più caratteristiche, non per una sostanza o per gli elementi che la costituiscono, ma per gli ioni di cui è formata. Si conoscono molti ioni che pur essendo formati degli stessi elementi, come Fe^{++} e Fe^{+++} , $\text{Fe}(\text{CN})_4^{4-}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, presentano caratteri completamente diversi. Per queste ragioni nei capitoli successivi tratteremo principalmente delle reazioni degli ioni. La conoscenza di queste è essenziale per poter comprendere i processi analitici.

Lo studio delle reazioni riesce assai più semplice e comprensivo riunendo in gruppi le sostanze che presentano, dal punto di vista analitico, delle analogie. Questo raggruppamento secondo le proprietà utilizzabili nell'analisi fu l'origine della prima riunione sistematica degli elementi e il precursore del sistema periodico di Mendeleieff, la cui portata è però assai più vasta. Questo sistema consiste nel disporre gli elementi nell'ordine progressivo del numero atomico e nel disporli secondo i periodi e i gruppi indicati nella tabella della pagina seguente.

Il testa alla tabella, sotto l'indicazione dei gruppi, sono indicate le formule dei composti con l'ossigeno e con l'idrogeno degli elementi del gruppo che presentano la valenza massima.

Sistema periodico degli elementi

Periodo	Serie	O	Gruppo	VIII	Gruppo I.	Gruppo II	Gruppo III	Gruppo IV	Gruppo V.	Gruppo VI	Gruppo VII
I	1	2 He 4,00	RH		RH	RH ₂	RH ₃	RH ₄	RH ₃	RH ₂	RH
II	2	10 Ne 20,18	R ₂ O	RO ₂	R ₂ O	R ₂ O ₂	R ₂ O ₃	R ₂ O ₄	R ₂ O ₅	R ₂ O ₆	K ₂ O ₇
III	3	18 Ar 39,94	I H 1,008								
IV	4	36 Kr 82,9	3 Li 6,94	4 Be 9,02	11 Na 23,00	12 Mg 24,32	13 Al 26,97	14 Si 28,06	15 P 31,03	16 S 32,06	17 Cl 35,46
	5	54 X 130,2	19 K 39,10	20 Ca 40,07	29 Cu 63,57	30 Zn 65,38	21 Sc 45,10	22 Ti 47,90	23 V 50,95	24 Cr 52,01	25 Mn 54,93
	6	86 Em 222	37 Rb 85,45	38 Sr 87,63	47 Ag 107,88	48 Cd 112,4	31 Ga 69,72	32 Ge 72,6	33 As 74,96	34 Se 79,2	35 Br 79,92
V	7	64 Gd 157,3	55 Cs 132,8	56 Ba 137,36	67 Ho 167,3	68 Er 167,3	39 Y 88,93	40 Zr 91,22	41 Nb 93,5	42 Mo 96,0	43 Ma —
	8	76 Os 193,1	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	69 Tu 169,4	70 Yb 173,5	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,5	53 I 126,93
VI	9	87 —	76 Os 193,1	77 Ir 195,2	79 Au 197,2	80 Hg 200,6	57 La 138,9	58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,3	61 — 152,0
	10	86 Em 222	87 —	88 Ra 226,0	89 Ac (227)	80 Hg 200,6	71 Lu 175,0	72 Hf 178,6	73 Ta 181,5	74 W 184,0	75 Re 187,71
							81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209,0	84 Po (210,0)	85 —
							90 Th 232,1	91 Pa (230)	92 U 238,14		

Non entriamo in dettagli sulla importanza e sulla interpretazione di questa tabella che dobbiamo ritenere a tutti nota, essendo il sistema periodico svolto ampiamente in tutti i testi di chimica generale. Tuttavia non si può tralasciare di riprodurla dovendo essere tenuta sempre presente per ben comprendere le reazioni di cui diremo in seguito.

I gruppi analitici però coincidono solo parzialmente con quelli del sistema periodico. Ciò è dovuto al fatto che quest'ultimo ci rappresenta l'insieme dei caratteri generali dei diversi elementi, mentre il sistema analitico si basa talvolta su piccole differenze nel modo di comportarsi dell'elemento rispetto ad una sola proprietà che può avere per il sistema periodico un'importanza assai secondaria. Ad esempio nei primi gruppi la distinzione si basa su differenze assai delicate nella solubilità dei solfuri. Per gli anioni la corrispondenza dei gruppi analitici con quelli del sistema periodico è ancora meno completa, a meno che non si paragonino tra loro gli ioni a egual numero di atomi di ossigeno.

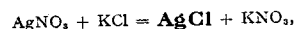
Per gli anioni anziché dare una suddivisione in gruppi analitici, abbiamo riuniti in gruppi gli acidi che derivano dallo stesso metalloide.

Nella descrizione dei cationi e degli anioni ci siamo serviti di due diversi caratteri tipografici; quello ordinario per gli elementi e gli ioni più importanti ed uno più piccolo per quelli meno comuni, che per la minore importanza riteniamo possano non fare oggetto di ricerca per gli studenti di ingegneria industriale e di scienze naturali.

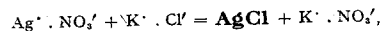
Allorchè nelle reazioni intervengono gli ioni il processo stesso sarà rappresentato mediante le equazioni così dette ioniche nella loro forma più semplificata (1).

Nelle equazioni scriveremo in grassetto le formole corrispondenti ai composti insolubili, inoltre segneremo con un asterisco le reazioni più caratteristiche.

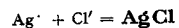
(1) Si rappresentano le reazioni con delle equazioni, per esempio tra una soluzione di nitrato d'argento e una di cloruro potassico:



la stessa equazione, essendo le molecole dei sali solubili dissociate in soluzione acquosa, si può scrivere:



o più semplicemente eliminando dalla equazione gli ioni che non prendono parte alla reazione:



I composti insolubili si scrivono non separati nei loro ioni, essendo questi presenti nella soluzione solo in numero piccolissimo.

RICERCA SISTEMATICA DEI CATIONI.

Questo capitolo tratta della separazione e della identificazione per via umida dei cationi.

Daremo da principio uno sguardo alle reazioni dei metalli (cationi) che entrano nei diversi gruppi, e alla fine di ogni gruppo descriveremo il procedimento da seguire per la separazione e il riconoscimento dei vari cationi in essi compresi.

La divisione dei cationi in gruppi si basa essenzialmente sulla differenza di solubilità: dei cloruri nell'acqua; dei solfuri nell'acqua, negli acidi e nel solfuro ammonico; degli idrati e carbonati nell'acqua in presenza di sali ammoniaci.

1° GRUPPO. — Gruppo del rame. — Ioni i cui solfuri sono insolubili negli acidi e nel solfuro ammonico.

CARATTERI ANALITICI DEL GRUPPO.-- I solfuri dei metalli del 1° gruppo sono insolubili negli acidi diluiti e nel solfuro ammonico (1).

L'idrogeno solforato precipita questi ioni in soluzione acida (moderatamente), neutra e alcalina.

La proprietà di questi ioni di essere precipitati dall'acido solfidrico in presenza di acidi liberi li distingue dagli ioni del gruppo terzo e dei gruppi successivi, la proprietà del solfuro precipitato di non sciogliersi nel solfuro ammonico li differenzia dagli ioni del secondo gruppo. Per rendere la classificazione meglio corrispondente al procedimento analitico di separazione, divideremo ancora gli ioni di questo gruppo in due sottogruppi:

α) Ioni precipitati dall'acido cloridrico: *argento, piombo, mercurioso.*

β) Ioni non precipitati dall'acido cloridrico: *mercurico, rameico, bismuto, cadmio.*

L'ione piombo rientra in entrambi i sottogruppi, perchè, pur essendo la solubilità del cloruro abbastanza piccola da farlo precipitare con acido cloridrico assieme all'ione argento e a quello mercurioso, rimangono però nella soluzione, dopo la separazione del cloruro, ancora tanti ioni quanti bastano per la precipitazione con idrogeno solforato.

ARGENTO

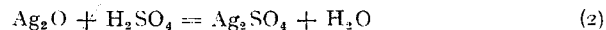
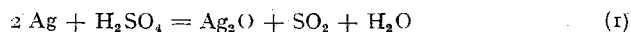
(peso spec. = 10,5; punto di fus. = 961°).

L'argento in natura si trova allo stato nativo oppure combinato specialmente con lo zolfo, l'arsenico e l'antimonio. Questi ultimi composti

(1) I solfuri di sodio e potassio disciolgono un po' quello di mercurio e meglio quello di rame, mentre non disciolgono gli altri solfuri del gruppo.

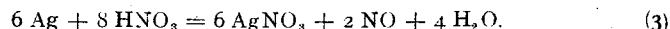
sono abbastanza diffusi, ma sempre in piccole quantità, e spesso accompagnano la galena. Tra i minerali dell'argento vanno citati la *cerargente* (AgCl) monometrica, l'*argentite* (Ag_2S) pseudomonometrica ⁽¹⁾, la *proustite* (Ag_3AsS_3) e la *pirargirite* (Ag_3SbS_3) romboedriche.

L'argento, come il mercurio, è meno elettropositivo dell'idrogeno e non può spostarlo quindi dagli acidi. Così l'acido cloridrico ed il solforico diluito non lo sciolgono. L'acido solforico concentrato lo attacca solo a caldo, prima ossidandolo:



La solubilità nell'acido solforico distingue l'argento dall'oro e dal platino e ne permette la separazione.

Il miglior solvente dell'argento è l'acido nitrico: anche la dissoluzione in quest'acido avviene previa ossidazione:



L'argento dà origine ad un solo ione monovalente Ag^+ al quale corrisponde una serie di sali stabili che derivano dall'ossido Ag_2O . È questo una polvere bruna che si ottiene solo per via indiretta, non essendo l'argento ossidabile, e che a 300° si decompone in ossigeno e argento.

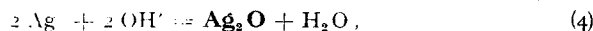
L'ione Ag^+ è incolore, però alcuni suoi sali insolubili sono colorati (l'ioduro in giallo, il solfuro in nero, il fosfato e l'arsenito in giallo, l'arseniato in rosso mattone) pur essendo l'anione di questi sali incolore. I sali d'argento imbruniscono alla luce, separando il metallo e sono nella maggior parte insolubili nell'acqua. Molto solubili sono invece il nitrato, il clorato e il perchlorato, poco il nitrito, il solfato e l'acetato.

Reazioni dello ione Ag^+

Si impiega una soluzione di nitrato d'argento.

L'ione argento:

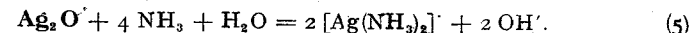
a) con **idrati alcalini** dà un precipitato bruno d'ossido d'argento (l'idrato poco stabile si decompone):



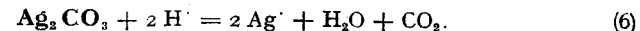
insolubile in un eccesso del solvente, facilmente solubile nell'acido nitrico e nell'ammoniaca.

(1) L'argentite non è monometrica ma lo diventa al disopra di 180° , ed è per questo che il minerale presenta un abito esterno monometrico.

b*) con **ammoniaca** in difetto dà un precipitato di ossido. Un eccesso di ammoniaca scioglie il precipitato. La soluzione nell'ammoniaca, sia dell'ossido che degli altri composti insolubili in acqua, è dovuta alla formazione di ioni complessi $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:

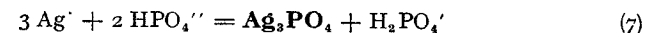


c) con **carbonati alcalini** dà un precipitato bianco gialliccio di carbonato d'argento, solubile in ammoniaca, in acido acetico e in acido nitrico:



Per ebollizione imbrunisce trasformandosi in ossido.

d) con **fosfato bisodico** dà un precipitato giallo di fosfato triargentico:

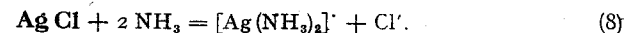


solubile nell'acido nitrico e nell'ammoniaca. La precipitazione è completa solo in presenza di un eccesso di reattivo.

e) con **idrogeno solforato** dà precipitato nero di solfuro d'argento, insolubile in ammoniaca, nei solfuri alcalini, nel cianuro potassico, solubile in acido nitrico diluito a caldo con separazione di zolfo e formazione di nitrato d'argento.

f) con **cromato o bicromato alcalino** dà precipitato rosso bruno rispettivamente di cromato o bicromato d'argento.

g*) con **acido cloridrico o cloruri solubili** dà un precipitato bianco caseoso di cloruro d'argento, che alla luce assume una colorazione violetta, decomponendosi in cloro e argento finemente suddiviso. Il cloruro d'argento è insolubile in acido nitrico, solubile in ammoniaca per formazione di ioni argentoammonici $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:



Da questa soluzione riprecipita il cloruro per neutralizzazione con acido nitrico. Acido cloridrico concentrato e soluzioni concentrate di cloruri sciolgono quantità apprezzabili di cloruro d'argento formando combinazioni del tipo $\text{H}[\text{AgCl}_2]$. Da queste soluzioni precipita il cloruro d'argento per diluizione.

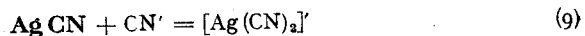
h) con **bromuri solubili** dà un precipitato giallognolo di bromuro d'argento difficilmente solubile in ammoniaca.

i) con **ioduri solubili** dà precipitato giallo d'ioduro d'argento insolubile nell'ammoniaca.

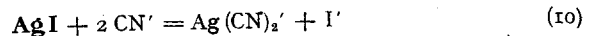
Il diverso comportamento degli alogenuri d'argento rispetto all'ammoniaca si spiega così: il cloruro d'argento, pur essendo pochissimo solubile, manda in soluzione ancora un numero di ioni Ag^+ superiori a quelli provenienti dalla dissociazione dell'ione

$(Ag(NH_3)_2)^+$, che per la sua grande stabilità è decomposto nell'ione Ag^+ e in NH_3 solo in quantità minima. Gli ioni Ag^+ del cloruro sono quindi sottratti dall'ammoniaca in eccesso per formare l'ione complesso, altri ioni Ag^+ devono allora andare in soluzione a sostituire quelli consumati dall'ammoniaca, e, se quest'ultima è in quantità sufficiente, tutto il cloruro finirà con lo sciogliersi. La solubilità del bromuro è tale che la concentrazione degli ioni Ag^+ nella sua soluzione è all'incirca eguale a quella della soluzione del complesso argentiammonico; perciò il bromuro si scioglie difficilmente e solo con forte eccesso di ammoniaca. La solubilità dello ioduro è invece così piccola che gli ioni Ag^+ della sua soluzione sono in numero minore di quelli esistenti nella soluzione dell'ione argentiammonico, perciò l'ammoniaca non attacca praticamente lo ioduro di argento.

l) con **cianuri alcalini** dà un precipitato bianco di cianuro d'argento facilmente solubile nell'eccesso, per formazione di un ione cianargentico:

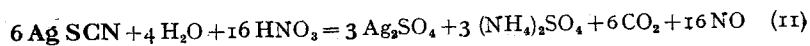


È questo il più stabile degli ioni complessi dell'argento, per cui il cianuro scioglie anche i composti d'argento pochissimo solubili in acqua quale lo ioduro:

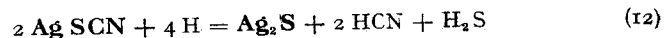


Solo il solfuro d'argento, per la sua estrema insolubilità in acqua, contiene nella sua soluzione satura ioni Ag^+ in numero inferiore a quelli contenuti nelle soluzioni dell'ione cianargentico, per cui il cianuro non può discioglierlo. L'idrogeno solforato precipita quindi il metallo come solfuro da tutti i complessi dell'argento.

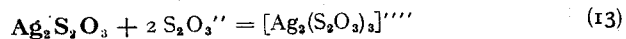
m) con **solfofocianati alcalini** dà precipitato bianco di solfofocianato d'argento, solubile in eccesso di reattivo, nonchè in ammoniaca, in tiosolfato e cianuro alcalino, insolubile in acido nitrico diluito. Fatto bollire a lungo con acido nitrico concentrato si decompone completamente con sviluppo di anidride carbonica:



L'idrogeno nascente lo riduce a solfuro d'argento liberando acido cianidrico:

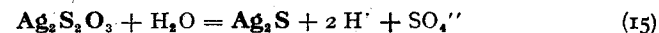
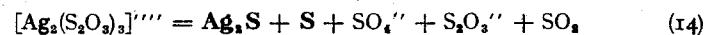


n) con **tiosolfato alcalino** in difetto precipita in bianco come tiosolfato d'argento, solubile in un eccesso di reattivo in seguito alla formazione dell'ione $[Ag_2(S_2O_3)_3]^{4-}$:



Riscaldando sia questa soluzione, sia il precipitato bianco di $Ag_2S_2O_3$, si osserva un annerimento dovuto alla separazione di solfuro d'argento.

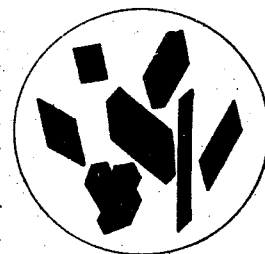
Le due reazioni sono:



o) con **zinco** in soluzione neutra si separa allo stato d'argento metallico.

p) Per la **ricerca microchimica** dell'argento lo si precipita allo stato di **cloruro** (sens. 0,1 μ g. d'argento) finissimo, che si fa ricristallizzare scaldandolo con acido cloridrico concentrato, oppure sciogliendolo in ammoniaca ed evaporando la soluzione. Il cloruro d'argento si separa allora in cristalli cubici od ottaedrici; questa reazione è assai caratteristica.

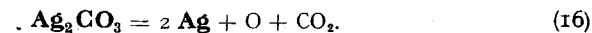
Si può riconoscere l'argento anche provocando la formazione del suo **bicromato** (sens. 0,15 μ g. di argento), cristallizzato in tavole rettangolari troncate e in grossi prismi o rombi con angoli acuti di 43° d'un magnifico colore rosso sangue, che si ottiene trattando la soluzione leggermente nitrica con bicromato potassico (fig. 40).



(ingrand. 60 volte)

Fig. 40.

I **composti solidi d'argento** danno per riscaldamento con carbonato sodico, argento metallico. La reazione non richiede l'intervento di carbonio, perchè dato il carattere nobile del metallo, il carbonato d'argento, formatosi per doppio scambio, si decompone secondo l'equazione:



Nel sal di fosforo e nel borace i sali d'argento vengono sciolti con debole colore giallo. Alla fiamma Bunsen non impartiscono colorazione caratteristica.

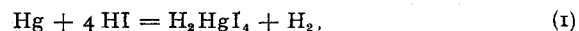
MERCURIO

peso spec. = 13,595; punto di fus. = $-38^\circ,9$; punto di eboil. = $356^\circ,7$.

Il mercurio si trova in natura come **cinabro** (HgS), rosso, cristallizzato nel sistema romboedrico, spesso accompagnato da goccioline di mercurio metallico. Del solfuro di mercurio esiste una modificazione monometrica nera la **metacinnabarite**, corrispondente alla forma che si ottiene per precipitazione da un sale di mercurio con idrogeno solforato. I giacimenti

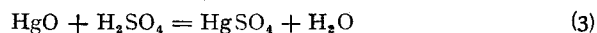
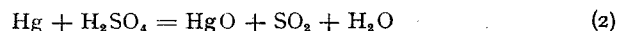
principali di cinabro sono in Italia, (Idria, Monte Amiata), in California (New Almaden) e nella Spagna (Almaden).

Il mercurio è l'unico metallo liquido alla temperatura ordinaria, esso è meno elettropositivo dell'idrogeno per cui non può spostare questo dagli acidi. Viene sciolto solo dall'acido iodidrico con sviluppo di idrogeno:

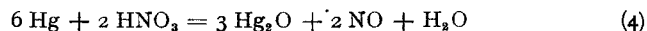


ciò è dovuto alla poca stabilità di questo acido che si decompone in idrogeno e iodio capace di unirsi al mercurio per formare ioduro HgI_2 . Quest'ultimo si scioglie nell'eccesso di acido.

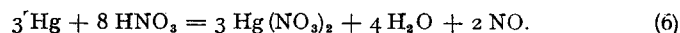
Il mercurio si può sciogliere in alcuni acidi ossigenati previa ossidazione. Così l'acido solforico caldo e concentrato lo scioglie formando solfato mercurioso o mercurico, secondo che il metallo o l'acido sono in eccesso. La formazione del solfato mercurico avviene secondo le equazioni:



Il solfato di mercurio è però poco solubile in acqua, per questo *il solvente più appropriato del mercurio è l'acido nitrico*. Secondo le condizioni in cui si opera si forma il nitrato mercurioso o quello mercurico. Trattando il mercurio in eccesso a freddo con acido nitrico diluito si forma nitrato mercurioso. Scrivendo il processo in due tempi si hanno le reazioni:



Se invece si opera a caldo e con eccesso di acido nitrico si ottiene il nitrato mercurico:



Il mercurio forma due ossidi: l'ossido mercurioso Hg_2O nero e quello mercurico HgO giallo.

Nei composti mercuriosi invece dell'ione Hg^+ sembra probabile sia contenuto l'ione bivalente $\text{Hg}-\text{Hg}^+$, costituito dall'unione tra loro di due atomi di mercurio bivalenti (1).

I sali mercuriosi si trasformano facilmente in mercurici: si evita la

(1) Lo studio röntgenografico degli alogenuri mercuriosi, ha riscontrato l'esistenza di gruppi di atomi susseguenti in questo ordine $\text{X}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{X}$, ciò accorda colla supposizione di un ione doppio, già confermata con parecchi altri metodi.

trasformazione del nitrato mercurioso in mercurico tenendo al fondo della sua soluzione del mercurio metallico che compie la trasformazione inversa:

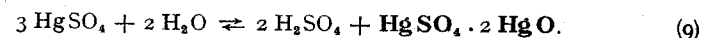


I sali mercuriosi ossigenati in soluzioni molto diluite danno sali basici insolubili:

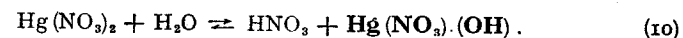


Questa idrolisi denota che l'ione mercurioso ha un carattere basico pochissimo pronunciato.

Anche l'ione mercurico ha un carattere basico assai debole e i suoi composti si idrolizzano facilmente, così il solfato mercurico con molta acqua si trasforma in un sale basico giallo insolubile:



Analogamente il nitrato mercurico subisce l'idrolisi:



Una caratteristica degli alogenuri mercurici, alla quale abbiamo già accennato, è quella di essere pochissimo dissociati. Nel cianuro mercurico la dissociazione è così piccola che il numero di ioni Hg^{++} presenti è insufficiente a raggiungere il prodotto di solubilità anche dei suoi composti meno solubili. Per questo il cianuro di mercurio non dà molte delle reazioni caratteristiche dell'ione Hg^{++} , per es. quella con idrati alcalini, mentre dà quella con acido solfidrico.

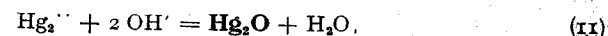
Tanto l'ione mercurioso che quello mercurico sono incolori e perciò incolore è pure la maggior parte dei composti del mercurio.

Reazioni dell'ione Hg_2^{++} .

Si impieghi una soluzione di nitrato mercurioso.

L'ione mercurioso:

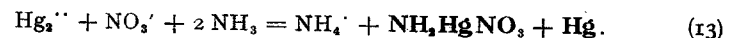
a*) con **idrati alcalini** dà precipitato nero di ossido mercurioso:



L'ossido mercurioso alla luce o ad alta temperatura si decompone in ossido mercurico e mercurio:

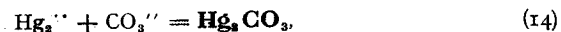


b*) con **ammoniaca** dà pure un precipitato nero, che però è costituito da nitrato di mercuriammonio misto a mercurio:

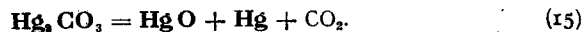


L'ione mercuriammonio deriva dall'ione NH_4^+ per sostituzione di due atomi di idrogeno con uno di mercurio bivalente. La presenza del mercurio libero si riconosce dal fatto che strofinando questo precipitato su una lastra d'oro vi lascia una macchia argentea costituita da amalgama d'oro.

c) con **carbonati alcalini** dà precipitato di carbonato mercurioso giallo:

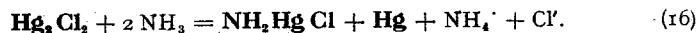


che diventa rapidamente grigio decomponendosi in ossido mercurico, mercurio e anidride carbonica:



d) con **carbonato ammonico** dà il medesimo precipitato che con ammoniaca.

e*) con **acido cloridrico** o **cloruri** precipita in bianco come cloruro mercurioso, solubile nell'acido nitrico concentrato e nell'acqua regia (passa in queste condizioni a sale mercurico). Coll'ammoniaca; a differenza del cloruro d'argento, non si scioglie ma diventa nero per formazione di cloruro mercuriammonico e mercurio:



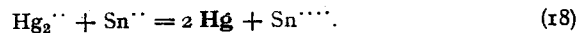
f) con **ioduro potassico** dà un precipitato di ioduro mercurioso verde, che si decompone facilmente in ioduro mercurico e mercurio:



l'eccesso di ioduro potassico scioglie l'ioduro mercurico [vedi **Reazioni dell'ione Hg^{++}** d*) pag. 104] lasciando un residuo di mercurio.

g) con **cianuro potassico** dà precipitato grigio di mercurio, perchè il cianuro mercurioso, che si forma in un primo tempo, si decompone, analogamente all'ioduro, in mercurio e cianuro mercurico solubile.

h*) con **cloruro stannoso** si riduce a mercurio metallico, questa riduzione è accompagnata dall'ossidazione dello stagno bivalente a tetraivalente:

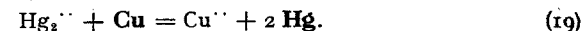


i) con **cromati alcalini** precipita come cromato mercurioso che a freddo è di color bruno, mentre a caldo diventa cristallino e rosso.

l*) con **idrogeno solforato** dà precipitato nero costituito da una miscela di solfuro mercurico e mercurio, essendo il solfuro mercurioso così instabile da decomporre all'istante in cui si forma.

m*) con **rame ed altri metalli non nobili** separa il mercurio

metallico, mentre il rame va in soluzione allo stato di ione secondo lo schema:



Il mercurio si può, con questo metodo, riconoscere anche in quantità assai piccole. Si introduce a questo fine nel liquido una striscia di nastro di rame, che si tiene immersa per circa un quarto d'ora agitando il liquido. Dopo di che si lava la lamina con acqua, con alcool, infine con etere. Sfregando con leggera pressione con carta da filtro la striscia di rame questa diviene argentea splendente per formazione di amalgama di rame se nel liquido era presente mercurio. Per rendere sensibile questo saggio a piccolissime quantità di mercurio, si trasforma quest'ultimo in ioduro. Si eseguisce praticamente la trasformazione, arrotolando la striscia di lamina metallica fino a formare una piccola pallottola che si introduce al fondo di un tubetto di vetro assieme ad una squametta di iodio. Si riscalda il fondo del tubetto mantenendo questo quasi orizzontale. Il sublimato di ioduro di mercurio appare alquanto sopra il punto riscaldato.

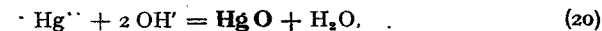
n) **Le reazioni microchimiche** dell'ione mercurioso non sono sensibili, per ciò si preferisce trasformarlo in mercurico per riscaldamento con acido nitrico concentrato ed eseguire la ricerca h) della pag. 105.

Reazioni dell'ione Hg^{++} .

Si impieghi una soluzione di cloruro o nitrato mercurico.

Una soluzione contenente l'ione mercurico:

a*) con **idrati alcalini** dà un precipitato giallo di ossido mercurico:

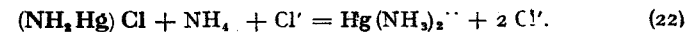


facilmente solubile negli acidi, nei solfiti, cianuri e solfuri alcalini in presenza d'alcali.

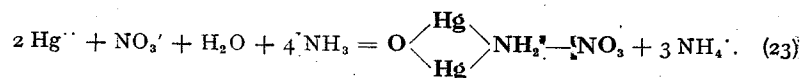
b) con **ammoniaca** dà precipitato bianco. La composizione di questo precipitato differisce secondo l'anione del sale mercurico, così con cloruro mercurico si ottiene il cloruro di mercuriammonio:



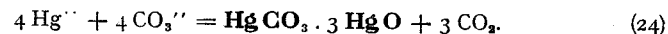
Questo composto volatilizza senza fondere per cui assume il nome di *precipitato infusibile*. È solubile negli acidi e nella soluzione calda di cloruro ammonico col quale forma il composto $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ detto *precipitato fusibile*:



Facendo agire invece l'ammoniaca sul nitrato mercurico si forma un nitrato ossiamidomercurico:



c) con **carbonati alcalini** dà un precipitato rosso-bruno di carbonato basico; l'equazione è probabilmente la seguente:

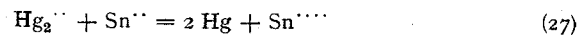
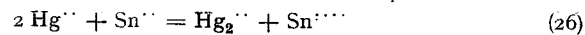


Questo precipitato per riscaldamento in seno al liquido diventa giallo trasformandosi in ossido.

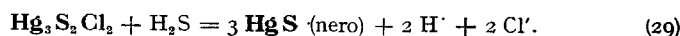
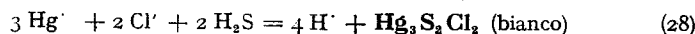
d*) con **ioduro potassico** dà un precipitato rosso d'ioduro mercurico, solubile in eccesso di reattivo in seguito alla formazione dell'ione complesso HgI_4'' :



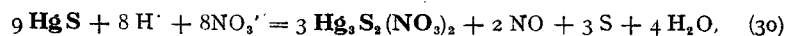
e*) con **cloruro stannoso** dà un precipitato bianco di cloruro mercurioso; con eccesso di reattivo il precipitato diventa grigio passando a mercurio. I due processi sono rappresentati dagli schemi:



f*) con **idrogeno solforato** dà precipitato nero di solfuro mercurico. Il precipitato in un primo tempo è bianco per formazione di composti intermedi $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{NO}_3)_2$ oppure $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$:

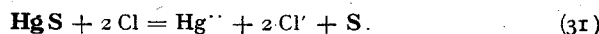


Il solfuro mercurico è insolubile negli acidi diluiti bollenti, il che lo differenzia dagli altri solfuri del suo gruppo (Pb, Ag, Cu, Cd, Bi). L'acido nitrico concentrato e caldo lo trasforma a poco a poco nel composto bianco $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{NO}_3)_2$:



che poi per lunga ebollizione si scioglie diventando nitrato.

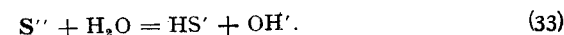
L'acqua regia scioglie facilmente il solfuro di mercurio:



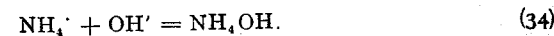
Anche le soluzioni contenenti ioni S'' sciolgono il solfuro di mercurio, perchè si forma l'ione HgS_2'' :



per questo il solfuro mercurico si scioglie nei solfuri di sodio e di potassio, non nel solfuro ammonico troppo poco dissociato. L'aggiunta di acqua spostata verso sinistra l'equilibrio della (32); l'eliminazione degli ioni S'' avviene secondo lo schema:



I sali ammoniacali favoriscono il processo indicato dalla (33) perchè tolgono gli ioni ossidrilici:



g*) I **metalli più elettropositivi** del mercurio spostano questo dalle sue soluzioni come abbiamo già visto per l'ione Hg_2'' . Il riconoscimento del mercurio si pratica come è stato detto alla reazione m*) dei sali mercuriosi.

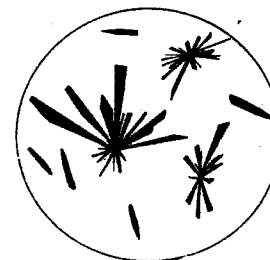
h) Per la **ricerca microchimica**, si provoca la formazione del solfocianato di cobalto e di mercurio $\text{HgCo}(\text{SCN})_4$. (Sens. 0,04 μg . di mercurio).

Per far questo la soluzione in esame dopo aggiunta di poco acido nitrico si evapora fin quasi a secco (non completamente però). L'evaporazione deve essere fatta a debole calore. Dopo completo raffreddamento si aggiunge una piccola goccia del reattivo (preparato sciogliendo acetato di cobalto in una soluzione concentrata di solfocianato di ammonio). Si deve evitare l'aggiunta di troppo reattivo perchè il sale doppio è solubile nel solfocianato ammonico.

Si formano così cristalli azzurri assai caratteristici ramificati, spesso riuniti in rosette come si vede nella fig. 41.

La separazione dei cristalli si fa talvolta attendere, lo sfregamento con un ago di platino facilita la formazione. Per ricercare il mercurio mercurioso con questa reazione lo si ossida prima a bivalente, come è detto a pagina 103, oppure per esposizione ai vapori di bromo. In questo secondo modo si possono trasformare in mercurici anche sali solidi semplicemente inumiditi, come il cloruro mercurioso.

Grandi quantità di piombo e di bismuto impediscono la reazione.



(ingrand. 80 volte)

Fig. 41.

I composti solidi di mercurio volatilizzano in parte senza decomporci come (Hg_2Cl_2 , HgCl_2 , HgI_2) in parte con separazione di uno specchio di mercurio. Con la lente sono facilmente riconoscibili le goccioline di mercurio.

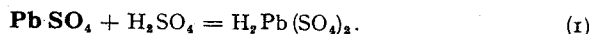
I composti di mercurio non danno reazioni caratteristiche alla perla ed alla fiamma Bunsen. Ricordare che i vapori di mercurio e dei suoi composti sono assai velenosi.

PIOMBO

(peso spec. = 11,34; punto di fus. = 326°9; punto di eboll. = 1600°).

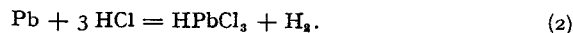
I minerali più comuni di piombo sono la *galena* (PbS) monometrica, la *cerussite* (PbCO_3) rombica, l'*anglesite* (PbSO_4) pure rombica. Si possono ancora ricordare: la *wulfenite* (PbMoO_4) e la *stolzite* (PbWO_4) isomorfe tetragonali, e la *crocoite* (PbCrO_4) monoclina.

Il piombo è un metallo di color grigio azzurro, viene attaccato da tutti gli acidi, ma siccome la maggior parte dei suoi sali è insolubile in acqua, si forma sopra il metallo un velo di sale insolubile che lo protegge da un attacco ulteriore. Così l'acido solforico diluito praticamente non scioglie il piombo, questo metallo può servire a rivestire le camere e i recipienti che si impiegano per la preparazione di questo acido. Non si può in essi concentrare l'acido solforico oltre l'80 % perchè l'acido solforico più concentrato scioglie il solfato di piombo trasformandolo in bisolfato:



L'acido solforico poi continua l'attacco del piombo non più protetto dal solfato insolubile.

In modo analogo si comporta l'acido cloridrico concentrato che forma dapprima uno strato superficiale di cloruro che poi si discioglie formando l'acido cloropiomboso:



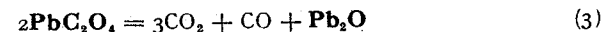
L'acido fluoridrico attacca pure il piombo, formando però il fluoro, insolubile nell'acido anche concentrato, che protegge poi il metallo. Recipienti di piombo possono quindi servire per la conservazione dell'acido fluoridrico.

L'acido nitrico e l'acido acetico costituiscono i due migliori solventi del piombo. L'acido nitrico diluito è preferibile al concentrato perchè in quest'ultimo il nitrato di piombo è insolubile.

Il piombo è bi- e tetravalente; a questi due gradi di ossidazione corrispondono i due ossidi:



Benchè esista un ossido Pb_2O nero vellutato, esso non deriva da un ipotetico ione piombo monovalente. Infatti l'esame röntgenografico ha dimostrato che esso contiene il piombo allo stato di atomo neutro e non di ione (1). Tale sottossido, che si ottiene decomponendo fuori del contatto dell'aria l'ossalato di piombo:



è molto instabile, infatti scaldato all'aria passa facilmente a PbO .

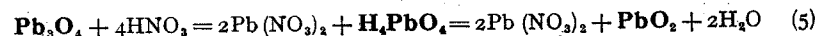
L'ossido PbO si ottiene scaldando il piombo all'aria, oppure decomponendo il carbonato per riscaldamento:



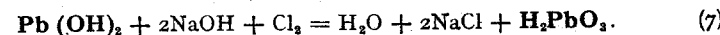
L'ossido di piombo bivalente che ha subito la fusione si chiama in commercio *litargirio*.

Esistono poi due ossidi salini Pb_2O_3 e Pb_3O_4 formati da piombo bivalente e tetravalente.

L'ossido salino Pb_3O_4 , rosso, costituisce il *minio*, il più stabile degli ossidi del piombo, che si forma da essi per riscaldamento prolungato all'aria. Lc si deve considerare come il sale di piombo dell'acido ortopiombico H_4PbO_4 analogo all'acido ortosilicico. Nello stesso modo il sesquiossido, giallo-aranciato, si deve ritenere come il sale di piombo dell'acido metapiombico H_2PbO_3 . Questa costituzione viene confermata dal comportamento di tali ossidi coll'acido nitrico diluito. Una parte del piombo passa in soluzione come nitrato lasciando un residuo costituito da biossido di piombo, che vediamo così presentare carattere acido, perchè lo si può considerare come l'anidride degli acidi ortopiombico e metapiombico:



Il biossido di piombo si ottiene, oltre che per decomposizione del minio, anche ossidando con cloro, bromo, ipocloriti i sali di piombo:



L'acido metapiombico a 100° si decompone in PbO_2 e H_2O .

(1) A. FERRARI, Gazz. Chim., LVI, 1926, pag. 630.

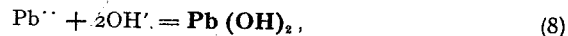
Da quanto abbiamo detto sugli ossidi risulta che solo il piombo bivalente ha carattere basico. In chimica analitica interessano quindi solo le reazioni del catione Pb^{++} .

Reazioni dell'ione Pb^{++} .

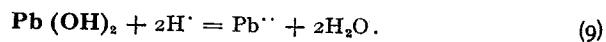
Si impiega una soluzione di acetato di piombo.

L'ione piombo:

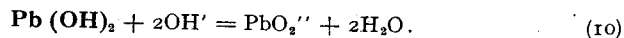
a) con **idrati alcalini** dà un precipitato bianco di idrato di piombo:



solubile in acido acetico e acido nitrico:



L'idrato di piombo ha carattere anfotero, si scioglie facilmente nell'eccesso di idrato sodico o potassico:



L'ione PbO_2^{--} che si forma è detto ione piombito.

b) con **ammoniaca** dà un precipitato di idrato, la cui solubilità, secondo la (10), nell'eccesso di reattivo è trascurabile per la piccola dissociazione dell'ammoniaca.

c) con **carbonati alcalini** dà un precipitato bianco costituito da una miscela di carbonato e idrato di piombo.

d*) con **acido cloridrico** o **cloruri** dà un precipitato di cloruro di piombo bianco:

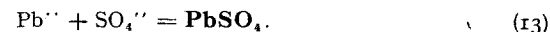


difficilmente solubile nell'acqua fredda (1 parte di $PbCl_2$ in 135 d'acqua) facilmente nella bollente. Per riscaldamento il precipitato si scioglie e per raffreddamento si separa nuovamente in forma di aghi lucenti caratteristici. L'acido cloridrico molto diluito ne diminuisce la solubilità, mentre quello concentrato lo scioglie formando l'ione $PbCl_3'$.

e*) con **ioduro potassico** precipita l'ioduro di piombo PbI_2 giallo, alquanto solubile in acqua calda; in grande eccesso di ioduro potassico il precipitato si scioglie per formazione di ioni PbI_3' :

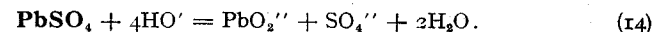


f*) con **acido solforico** o **solforati** dà un precipitato bianco di solfato di piombo:



Il solfato di piombo si scioglie in proporzione notevole nell'acido nitrico concentrato (densità 1,4). Si scioglie pure nell'acetato ammonico e nel tartrato ammonico in seguito alla formazione di complessi poco dissociati, fornendoci un ottimo metodo per estrarre il solfato di piombo da una miscela insolubile negli acidi (vedi pag. 42).

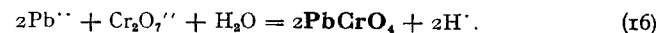
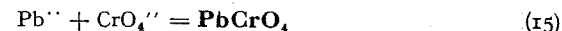
Il solfato di piombo è solubile negli idrati alcalini secondo lo schema:



Queste reazioni distinguono il solfato di piombo dai solfati alcalino-terrosi che non vengono sciolti.

La soluzione di tartrato ammonico si prepara aggiungendo ad una soluzione di acido tartarico ammoniaca fino a reazione nettamente alcalina.

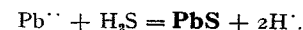
g*) con **cromato o bicromato alcalino** dà un precipitato di cromato di piombo giallo:



La formazione degli ioni H' nel processo (16) si riconosce dalla reazione nettamente acida che dà il liquido dopo separato il cromato di piombo.

Il cromato di piombo si scioglie nell'acido nitrico, non nell'acetico; quello fuso si scioglie assai difficilmente anche nell'acido nitrico. Negli idrati alcalini si scioglie in modo perfettamente analogo al solfato di piombo.

h*) con **idrogeno solforato** dà un precipitato nero di solfuro di piombo:



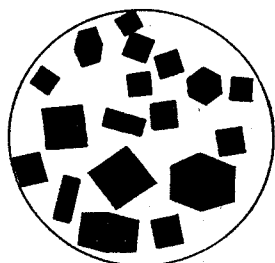
In soluzione fortemente cloridrica si ha un precipitato dapprima rosso, di composizione non ancora definita con sicurezza (probabilmente $Pb_2S_2Cl_2$ o $Pb_3S_2Cl_2$). Il passaggio prolungato di idrogeno solforato lo trasforma in solfuro nero, più rapidamente diluendo la soluzione per diminuire la concentrazione dell'acido.

Il solfuro di piombo è insolubile nel solfuro ammonico; a caldo si scioglie nell'acido nitrico ed è l'unico composto insolubile del piombo che non sia sciolto dagli idrati alcalini.

i) Per la **ricerca microchimica** la reazione migliore è quella del cosiddetto **nitrito triplo** $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ (sens. 0,03 $\mu g.$ di piombo).

Per ottenere questo composto una goccia del liquido in esame viene

addizionata ad una goccia di soluzione diluita di acetato di rame ed evaporata a secco sulla fiamma. Si mescolano poi in volumi eguali una soluzione contenente parti eguali di acqua, acido acetico glaciale e acetato ammonico, e una soluzione satura di nitrito potassico. Dopo raffreddamento si pone una goccia di questa miscela accanto al residuo e lo si lascia mescolare lentamente. Si formano così grandi cristalli cubici. (vedi fig. 42) di colore variabile da quello del fegato a bruno scuro. Per diluizione del reattivo i cristalli che si ottengono sono più grandi, però diminuisce la sensibilità della reazione. Il cloruro mercurico e quello di cadmio disturbano la reazione, tuttavia si



(ingrand. 120 volte)
Fig. 42.

possono riconoscere ancora piccole quantità di piombo accanto a notevoli quantità di questi composti.

I composti solidi di piombo danno per riscaldamento con carbonato sodico sul carbone un globulo argenteo, facilmente ossidabile, ed una aureola gialla orlata di bianco.

Alla perla al sal di fosforo e al borace e per volatilizzazione nella fiamma Bunsen i sali di piombo non danno reazioni caratteristiche.

Separazione degli ioni Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} .

La soluzione fredda della sostanza primitiva in acqua o acido nitrico viene addizionata goccia a goccia di acido cloridrico diluito, fino a che l'aggiunta non produce più precipitato. Perchè quest'ultimo sia facilmente filtrabile conviene agitare il precipitato per qualche tempo in seno al liquido, oppure precipitare a caldo e poi raffreddare fortemente prima della filtrazione. Si filtra il precipitato e lo si lava con acido cloridrico molto diluito (1 : 10). Al filtrato si addiziona qualche goccia di acido cloridrico, per accertarci che non precipita più, nel qual caso lo si passa all'esame del II sottogruppo.

Sul precipitato si eseguisce:

a) **Ricerca del piombo.** — Il precipitato viene lavato con acqua calda, nel filtrato passa così il cloruro di piombo che si identifica aggiungendo acido solforico diluito (precipitato di PbSO_4 bianco) o bicromato potassico (precipitato di PbCrO_4 giallo).

b) **Ricerca dell'argento.** — Si lava il residuo sul filtro con acqua calda fintanto che il liquido filtrato non dà più le reazioni del piombo, e lo si tratta poi con ammoniaca diluita. Il cloruro d'argento passa nella

soluzione e si riconosce acidificando con acido nitrico che riprecipita il cloruro di argento bianco caseoso che annerisce alla luce.

c) **Ricerca del mercurio.** — Il residuo di cloruro mercurioso, insolubile nell'ammoniaca, nel trattamento con quest'ultima annerisce.

TABELLA I — Trattamento del I. sottogruppo.

Il precipitato contenente: AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 viene estratto con acqua calda sul filtro:			
SOLUZIONE: (PbCl_2) con H_2SO_4 diluito: precipitato bianco di PbSO_4		RESIDUO: (AgCl , Hg_2Cl_2) si tratta con ammoniaca:	
con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: precipitato giallo di PbCrO_4 Si riconosce il Piombo .		SOLUZIONE: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ acidificata con acido nitrico: precipitato bianco di AgCl Si riconosce l' Argento	RESIDUO: $\text{NH}_2\text{HgCl} + \text{Hg}$ (nero) Si conferma la presenza di Mercurio .

Possono ancora precipitare in questo gruppo:

a) **Zolfo** da tiosolfati e polisolfuri, si può separare seccando il precipitato ed estraendolo con solfuro di carbonio.

b) **Acido borico** (cristallino) dai borati, non disturbando le reazioni di identificazione dei detti metalli si tralascia di allontanarlo.

c) **Acido silicico** (gelatinoso) dai silicati alcalini, come l'acido borico non disturba le reazioni dei metalli del I Gruppo.

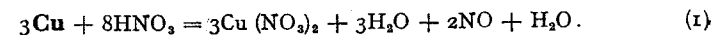
RAME

(peso spec. = 8,94; punto fus. = 1083°)

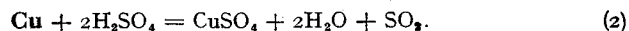
Il rame si trova in natura: allo stato nativo cristallizzato nel sistema monometrico; combinato, nella *cuprite* (Cu_2O) monometrica, nella *calcosina* (Cu_2S) rombica, nella *calcopirite* (CuFeS_2) tetragonale, e in due carbonati basici la *malachite* $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ e l'*azzurrite* $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, entrambi monoclini.

Il rame è di color rosso chiaro, per riscaldamento all'aria si ossida coprendo la sua superficie di un velo nero di ossido rameico.

È più elettronegativo dell'idrogeno; viene quindi sciolto soltanto dagli acidi che hanno proprietà ossidanti. Il suo miglior solvente è l'acido nitrico:



Si scioglie anche nell'acido solforico a caldo:



Lo sviluppo di anidride solforosa è la dimostrazione che il rame viene, prima di sciogliersi, ossidato a spese di un atomo d'ossigeno dell'acido solforico.

Il rame è mono- e bivalente, forma quindi due ossidi Cu_2O e CuO e le due corrispondenti serie di composti: i *rameosi* e i *rameici*.

I composti del rame monovalente sono assai instabili e incolori. Il solfato rameoso, che si dovrebbe ottenere sciogliendo la cuprite in acido solforico, si decompone subito in rame metallico e solfato rameico.

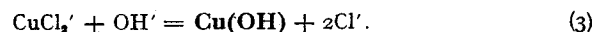
Più stabili sono i composti alogenidrici del rame, tutti insolubili nell'acqua, ma solubili negli idracidi concentrati con formazione di complessi CuCl_2' e CuCl_3'' .

Importante da ricordare, perchè trova impiego nell'analisi dei gas, è la fissazione dell'ossido di carbonio da parte del cloruro rameoso.

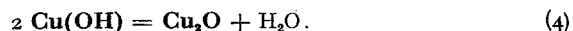
Reazioni dei composti rameosi.

Si eseguiscano impiegando una soluzione contenente l'ione CuCl_2' , (1) che:

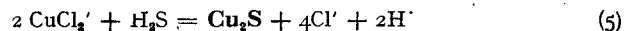
a*) con idrati alcalini dà un precipitato di idrato rameoso giallo:



Per ebollizione l'idrato diventa rosso-arancio trasformandosi nell'ossido:

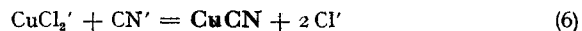


b) con idrogeno solforato dà un precipitato di solfuro rameoso nero:



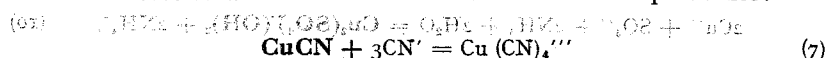
solubile a caldo nell'acido nitrico diluito con formazione di nitrato rameico e separazione di zolfo.

c) con cianuro potassico dà un precipitato di cianuro rameoso bianco:



(1) Per prepararla: si sciolgono 2 gr. di ossido rameico in 25 cm^3 di acido cloridrico del peso specifico 1,124, si versa la soluzione in un pallone di grandezza opportuna, si aggiungono 0,58 gr. di rame finamente diviso e una spirale di filo di rame che dal fondo del pallone salga fino al collo di esso: si chiude e si lascia alcuni giorni in riposo. A poco a poco la soluzione dapprima scura diventa completamente incolore ed è allora pronta per l'uso. (TREADWELL, *Chimica analitica*, I, 4 ediz. ital., p. 235).

solubile in eccesso di cianuro con formazione dell'ione cuprocianico:



La stabilità di questo ione è molto grande per cui la sua dissociazione secondo lo schema:



è così piccola che gli ioni Cu' sono presenti in quantità insufficiente a raggiungere con idrogeno solforato il prodotto di solubilità del Cu_2S . Se però la soluzione è molto diluita il complesso cuprocianico può essere precipitato dall'idrogeno solforato; per impedire ciò è bene operare in presenza di un eccesso di cianuro potassico, che sposta maggiormente verso sinistra l'equilibrio della (8).

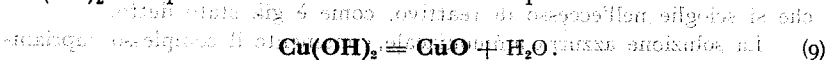
Reazioni dell'ione Cu' .

Il colore dell'ione rameico è azzurro, quindi le soluzioni che lo contengono presentano questo colore.

Si impiega una soluzione di solfato di rame $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, di cloruro $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, o di nitrato $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Una soluzione contenente l'ione rameico:

a) con idrati alcalini dà un precipitato azzurro di idrato di rame Cu(OH)_2 che per riscaldamento in seno al liquido diviene nero:

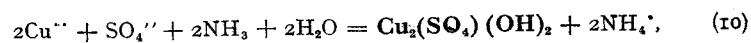


I tartrati sciogliono l'idrato di rame, specialmente in presenza di alcali, per formare un anione complesso rametartrico (1).

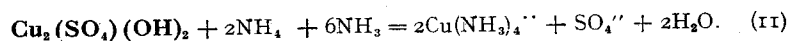
b) con carbonati alcalini dà un precipitato azzurro-verde di carbonato basico che si scioglie nell'eccesso di soluzione concentrata di carbonato alcalino con colorazione azzurra.

(1) Questa soluzione colorata intensamente in azzurro, costituisce il *reattivo di Fehling*, che serve per determinazioni anche quantitative di molte sostanze riducenti. Infatti esso per riscaldamento in presenza di glucosio, aldeidi, acido arsenioso, ecc., in un primo tempo dà un precipitato di idrato rameoso giallo e poi di ossidulo Cu_2O . Filtrando, lavando, seccando e pesando questo precipitato si può risalire alla quantità di sostanza riducente presente. La determinazione si può fare anche per via volumetrica aggiungendo alla soluzione calda della sostanza da analizzare, una soluzione titolata di reattivo fino a che questa si scolora. Il reattivo di Fehling si prepara mescolando parti eguali di una soluzione che contiene gr. 34,639 di solfato di rame cristallizzato in 500 d'acqua e di un'altra soluzione che contiene 173 gr. di sale di Seignette (tartrato sodico potassico) e 52 gr. di idrato sodico in 500 d'acqua. Queste soluzioni devono essere conservate separate e mescolate solo al momento dell'uso.

c*) con **ammoniaca** dà un precipitato azzurro di sale basico:

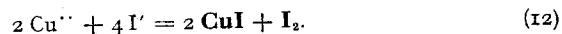


solubile in eccesso per formazione di un ione complesso cupriammonico, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ intensamente colorato in azzurro:

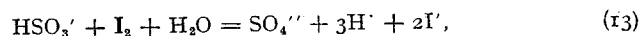


L'ammoniaca si fissa ai sali rameici anidri dando complessi con 6 NH_3 per atomo di metallo. Precipitando invece le soluzioni ammoniacali dei sali rameici con alcool si ottengono i complessi con 4 NH_3 .

d) con **ioduro alcalino** dà un precipitato di ioduro rameoso bianco secondo lo schema:

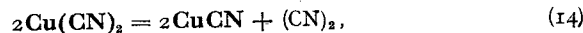


L'iodio impartisce però al precipitato una colorazione bruno rossa. Se aggiungiamo al liquido una sostanza capace di trasformare l'iodio elementare allo stato di ione iodio incolore, es. bisolfito alcalino:



il precipitato appare col suo vero colore.

e) con **cianuro alcalino** dà un precipitato di cianuro rameico verdastro che si trasforma ben presto con eliminazione di cianogeno nel sale rameoso bianco:



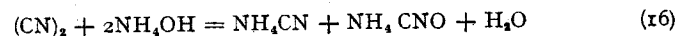
che si scioglie nell'eccesso di reattivo, come è già stato detto.

La soluzione azzurra ammoniacale, contenente il complesso cupriammonico, viene scolorata dal cianuro potassico perchè il complesso cuprocianico incolore viene a sostituirsi al cupriammonico colorato. La reazione, che è abbastanza complessa, si spiega facilmente se la immaginiamo compiersi attraverso le seguenti fasi: eliminazione di ammoniaca e formazione di cianuro rameico:

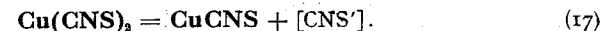


questo si decompone secondo la (14) in cianuro rameoso e cianogeno; il cianuro rameoso poi si scioglie nell'eccesso di cianuro alcalino formando il cuprocianuro.

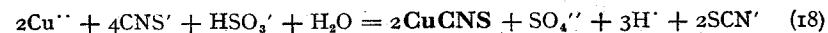
Il cianogeno che si svolge reagisce con l'ammoniaca dando cianuro e cianato ammonico:



f) con **solfofocianato potassico** dà un precipitato di solfofocianato rameico nero che spontaneamente si trasforma nel sale rameoso secondo lo schema:



Questa decomposizione viene facilitata dall'aggiunta di sostanze capaci di formare ioni positivi che assumono la carica ceduta dal rame, ad esempio il bisolfito già impiegato nel caso della reazione con ioduro. La reazione in questo caso si esprime con la equazione:



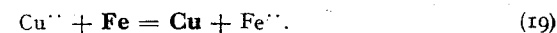
g*) con **ferrocianuro alcalino** dà un precipitato rosso di ferrocianuro rameico, $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ insolubile negli acidi diluiti, solubile nell'ammoniaca con colorazione azzurra. La potassa lo scompone in idrato rameico e ferrocianuro potassico. Questa reazione non si può quindi fare in presenza di ammoniaca e idrati alcalini. Nel caso che fosse presente qualcuna di queste sostanze è necessario prima rendere la soluzione acida con acido acetico.

h) con **idrogeno solforato** dà un precipitato nero di solfuro rameico che, se la soluzione è debolmente acida, rimane facilmente allo stato colloidale. È quindi preferibile precipitare in soluzione fortemente acida per acido solforico.

Il solfuro rameico è solubile, per riscaldamento, in acido nitrico diluito, insolubile nell'acido solforico diluito e bollente (diff. dal cadmio), solubile nel cianuro di potassio col quale forma l'ione cuprocianico. Nel solfuro ammonico si scioglie in quantità apprezzabile.

Il solfuro rameico allo stato umido si ossida con facilità: per questa ragione, se il lavaggio del precipitato non è fatto con acqua contenente acido solfidrico, una parte del rame passa sempre nel filtrato allo stato di solfato.

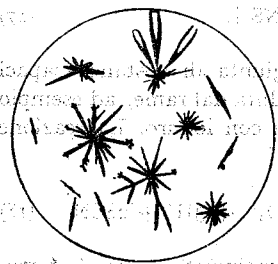
i) **Il ferro e gli altri metalli non nobili** immersi nella soluzione di un sale di rame, si ricoprono di uno strato rosso di rame metallico. Il processo è analogo a quello del mercurio ed è espresso dallo schema:



l) Per la **ricerca microchimica** si impiega la formazione del *solfofocianato mercurico-rameico* $\text{CuHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [α] (sens. 0,1 μg . di rame) oppure del *nitrito di potassio, piombo e rame* $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ [β] (sens. 0,03 μg . di rame).

α) Una goccia della soluzione in esame viene evaporata, dopo aggiunta

di acido acetico, e il residuo, dopo completo raffreddamento, addizionato di una goccia del reattivo (costituito da una soluzione di 30 gr. di HgCl_2 e 33 gr. di NH_4SCN in 50 gr. d'acqua). Si formano cristalli giallo-verdi appuntiti e, con grande quantità di rame, aggregati in individui ramificati come quelli della fig. 43. La formazione dei cristalli avviene spesso con ritardo. In presenza di zinco si formano cristalli bruno-cioccolato di solfocianato di mercurio e zinco. I sali di cobalto danno con lo stesso reattivo cristalli azzurri (vedi pag. 181) per cui è necessario eseguirne prima la separazione.



(ingrand. 90 volte).

Fig. 43

β) Per questa reazione la soluzione viene trattata con la minor quantità possibile di acetato di piombo. Dopo evaporazione il residuo viene trattato con una miscela di acido acetico, acetato ammonico e nitrito potassico preparata nel modo descritto a pag. 110 per il piombo. Nel caso di una separazione di cristalli troppo fini il reattivo viene diluito con una goccia di acqua. La descrizione dei cristalli è stata fatta a pag. 110. In presenza di cadmio è necessario impiegare una maggior quantità di acetato di piombo. Grandi quantità di cadmio (più di 100 : 1) disturbano il riconoscimento del rame. In questo caso è necessaria una separazione.

I composti solidi di rame danno, per riscaldamento sul carbone, globulo metallico senza aureola.

Il sale di fosforo ed il borace sciolgono i sali di rame con colorazione azzurra. Per riscaldamento alla fiamma riducente la perla al borace si scolora, mentre la perla al sal di fosforo è, secondo la concentrazione, incolore oppure rosso-bruna e talvolta opaca (per separazione di rame). Le perle incolore (al fosfato o borato) danno, per riscaldamento con una traccia di stagno, di cloruro stannoso o di biossido di stagno, colorazione rossa trasparente, talora opaca, dovuta alla riduzione operata dallo stagno o dal sale stannoso. L'ossido stannico diventa stannoso nel riscaldamento ed agisce quindi anch'esso da riducente.

I sali di rame volatili impartiscono alla fiamma una colorazione leggermente azzurra, quasi verde, che non è però caratteristica.

CADMIO

peso spec. = 8,64

punto di fus. = 321°

punto di eboll. = 770°

Il cadmio accompagna frequentemente lo zinco ed è contenuto spesso in piccola quantità nelle blende e nelle calamine (0,2-2%). Minerali di cadmio tipici non si conoscono all'infuori della *greenockite* (CdS) esagonale.

Il cadmio ha pochissima importanza pratica per cui, sebbene non si possa considerare come un elemento raro, si presenta difficilmente nelle comuni analisi.

Il cadmio è un metallo bianco argenteo, duttile, che brucia all'aria dando l'ossido CdO bruno. Si scioglie assai lentamente nell'acido solforico e cloridrico diluito, facilmente nel nitrico. Il cadmio è solo bivalente, si discute però sull'esistenza di un sottossido Cd_2O .

L'ione cadmio è incolore e quindi sono incolore anche i suoi sali che hanno l'anione non colorato.

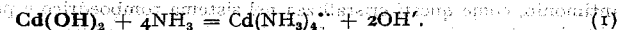
Reazioni dell'ione Cd^{++} .

Si può impiegare per eseguirle una soluzione di cloruro $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, di nitrato $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, oppure di solfato $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

La soluzione:

a) con idrati alcalini dà un precipitato bianco di idrato di cadmio $\text{Cd}(\text{OH})_2$, insolubile in eccesso di reattivo, facilmente solubile negli acidi diluiti.

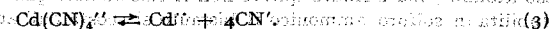
b) con ammoniaca dà dapprima precipitato d'idrato, ma poi questo si ridiscioglie formando l'ione cadmioammonico:



c) con cianuro potassico dà un precipitato bianco di cianuro di cadmio, solubile nell'eccesso. La soluzione è dovuta alla formazione dell'anione $\text{Cd}(\text{CN})_4^{--}$:



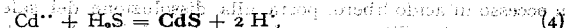
Il complesso cadmiocianico è dissociato secondo:



La dissociazione di questo anione è tale da permettere la precipitazione con idrogeno solforato del solfuro di cadmio.

Questa proprietà lo distingue dal rame e su essa è basata la separazione analitica del rame dal cadmio.

d*) con idrogeno solforato precipita in giallo il solfuro:

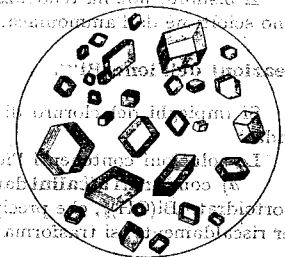


il cui colore può variare dal giallo chiaro al giallo scuro secondo il contenuto in ioni idrogeno della soluzione. Nelle soluzioni più acide il colore è più scuro. Gli acidi diluiti sciolgono a caldo il solfuro di cadmio, essendo questo tra i solfuri del gruppo quello più facilmente solubile negli acidi. Quindi la sua precipitazione non è completa se il tenore in idrogenioni della soluzione è elevato.

e) Per la ricerca microchimica si provoca la formazione del cloruro di cadmio e rubidio Rb_2CdCl_6 (sens. 0,01 μg . di cadmio)

Per questa reazione si evapora a secco una goccia della soluzione e dopo completo raffreddamento si addiziona di una goccia di soluzione satura a freddo di cloruro di rubidio. Il sale doppio forma allora cristalli romboedrici fortemente rifrangenti (fig. 44), assieme a lamine esagonali appiattite secondo la (001).

I cristalli del reattivo si distinguono facilmente per



(ingrand. 150 volte)

Fig. 44

chè monometrici. Col solfato di cadmio si ottengono cristalli ben formati solo nel caso che il sale sia in piccola quantità ed il reattivo in grande eccesso. I sali di bismuto, piombo e rame disturbano la reazione. Specialmente quest'ultimo rende difficile il riconoscimento del cadmio, per cui spesso conviene, prima di eseguire questa reazione, separarlo.

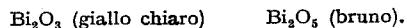
I **composti solidi di cadmio** danno, per riscaldamento con carbonato sodico alla fiamma riducente, un'aureola bruna senza globulo metallico. Alla perla e alla fiamma Bunsen i sali di cadmio non danno reazioni caratteristiche.

BISMUTO

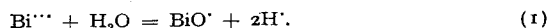
peso spec. = 9,8 punto di fus. = 271° punto di eboll. = 1435°

Il bismuto si trova allo stato nativo in filoni frammisto ai minerali di cobalto e nichelio. I suoi minerali sono di importanza secondaria: merita di essere ricordata solo la *bismutinite* Bi_2S_3 isomorfa con l'antimonite.

Il bismuto appartiene, pel tipo dei suoi composti, al gruppo dell'arsenico e dell'antimonio, come questi cristallizza nel sistema romboedrico e presenta i gradi di ossidazione tre e cinque, ai quali corrispondono gli ossidi:



Per la regola generale che le proprietà acide degli ossidi degli elementi appartenenti ad uno stesso gruppo del sistema periodico, diminuiscono col crescere del peso atomico, nel bismuto queste non si riscontrano quasi più. Anche per la sua insolubilità in solfuro ammonico il bismuto si scosta dall'arsenico e dall'antimonio e, analiticamente, rientra nel gruppo del rame. Il bismuto forma solo un catione trivalente a carattere basico assai debole. I suoi sali vengono per lo più scissi idroliticamente dall'acqua con formazione di sali basici difficilmente solubili. Lo schema dell'idrolisi è il seguente:



Un eccesso di acido libero, porta alla dissoluzione del sale basico perchè gli ioni H^+ spostano l'equilibrio verso sinistra. La reazione è quindi reversibile. Anche l'antimonio mostra un comportamento simile, però i sali basici del bismuto si differenziano da quelli dell'antimonio per la insolubilità nell'acido tartarico.

Il bismuto non ha tendenza a formare complessi quindi i suoi sali insolubili non sono sciolti nè dall'ammoniaca, nè dai cianuri alcalini. I sali di bismuto sono incolori.

Reazioni dell'ione Bi^{+++} .

Si impieghi del cloruro di bismuto o del nitrato in soluzione moderatamente acida.

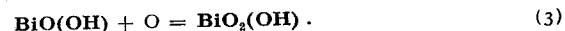
Le soluzioni contenenti l'ione Bi^{+++} :

a) con **idrati alcalini** danno un precipitato bianco di idrato misto a sale basico. L'ortoidrato $\text{Bi}(\text{OH})_3$, che precipita, è poco stabile e in seno al liquido, specialmente per riscaldamento, si trasforma nel metaidrato giallognolo:



Entrambi questi idrati sono insolubili in eccesso di reattivo, mentre sono sciolti dagli acidi. Se si sospende l'idrato in una soluzione alcalina e lo si tratta poi con ossi-

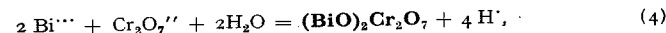
danti (cloro, bromo, ipocloriti, acqua ossigenata) l'idrato bianco gialliccio diventa bruno perchè si ossida ad acido bismutico:



b) con **ammoniaca** danno un precipitato bianco di sale basico, la cui composizione varia con la concentrazione, insolubile nell'eccesso di reattivo. Con un piccolo contenuto di bismuto il precipitato è difficilmente visibile, ma si riunisce in fiocchi per riscaldamento.

c) con **carbonato alcalino** danno un precipitato di carbonato basico bianco di composizione variabile.

d*) con **bicromato alcalino** danno un precipitato giallo di bicromato di bismutite:

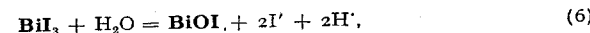


solubile negli acidi minerali, insolubile negli idrati alcalini (diff. dal piombo).

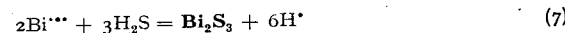
e*) con **ioduro di potassio**, anche in soluzione moderatamente acida, danno un precipitato di ioduro di bismuto BiI_3 , nero, solubile nell'eccesso di reattivo con colore giallo aranciato:



Diluendo la soluzione con non troppa acqua, riprecipita l'ioduro nero che, per ulteriore aggiunta d'acqua, si trasforma in ioduro di bismutite di colore arancio:

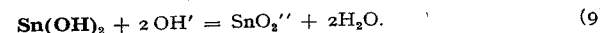
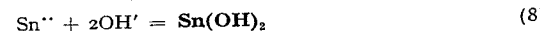


f) con **idrogeno solforato** danno precipitato di solfuro di bismuto bruno:

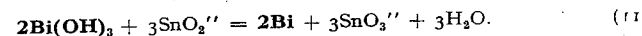
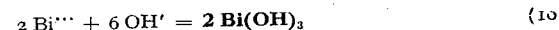


insolubile negli acidi diluiti e nel solfuro d'ammonio, solubile nell'acido nitrico diluito caldo e nell'acido cloridrico concentrato bollente.

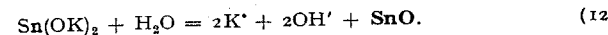
g*) con gli **stanniti alcalini** (soluzione alcalina di cloruro stannoso) danno un precipitato nero di bismuto metallico. La reazione sensibilissima va eseguita nel modo seguente: si trattano alcune gocce di cloruro stannoso con idrato alcalino fino a ottenere la ridissoluzione del precipitato di idrato che si forma in un primo tempo:



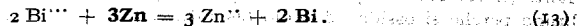
La soluzione contenente lo stannito ed un eccesso di idrato si aggiunge a quella contenente l'ione bismuto: questo precipita allo stato metallico per la riduzione operata dall'anione stannoso che passa a stannico SnO_3^{--} :



La reazione deve essere eseguita a freddo perchè all'ebollizione lo stannito si scompone dando ossido stannoso nero:

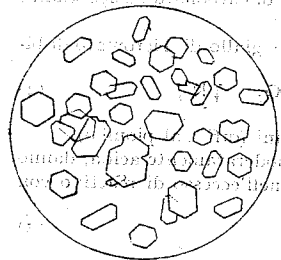


h) Lo zinco precipita dalle soluzioni di bismuto il metallo:



i) Per la ricerca microchimica si impiega la formazione del cloruro di bismuto e di cesio $\text{Cs}_2\text{BiCl}_4 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ [α] (sens. 0,13 μg. di bismuto), oppure quella del solfato di sodio e di bismuto: $3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ [β].

α) Una goccia della soluzione in esame viene trattata con poco acido cloridrico 2n, poi addizionata di una piccola goccia di soluzione di cloruro di cesio e lentamente evaporata sopra un vetro porta-oggetti finché comincia a cristallizzare il cloruro di cesio. Tra la massa compatta di cristalli monometrici di cloruro di cesio compaiono piccoli cristalli incolori trasparenti esagonali o rettangolari, o rombici, o a lamine e a liste (vedi fig. 45) di cloruro di cesio e di bismuto $\text{Cs}_2\text{BiCl}_4 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$. Per rendere più caratteristica la reazione si addiziona la soluzione cloridrica contenente il cloruro di cesio con poco ioduro di sodio. Si separano allora cristalli esagonali rosso-sangue costituiti da una soluzione solida di cloruro doppio di cesio e bismuto con lo ioduro doppio. In presenza di stagno il cloruro di cesio forma cristalli di Cs_2SnCl_6 che spesso sono colorati in bruno per il contenuto di Cs_2SnI_6 isomorfo. In presenza di notevoli quantità

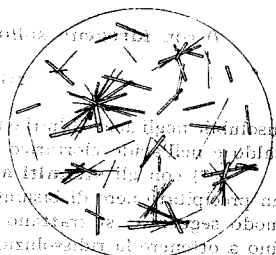


(ingrand. 120 volte)

Fig. 45.

di stagno si tratta dapprima con eccesso di CsCl e quando lo stagno è precipitato si fa scorrere sul vetrino il liquido rimasto che viene addizionato di ioduro di sodio e lasciato evaporare lentamente. Il piombo se è presente viene precipitato prima con ioduro. L'antimonio si comporta come il bismuto. Questo però non è un inconveniente perché questi due elementi si trovano in gruppi separati.

β) La soluzione di sale di bismuto (nitrato) viene trattata con una piccola quantità di acido solforico 2n e con una piccola goccia di solfato di sodio diluito, e concentrata per riscaldamento a bagno maria fin quando i primi cristalli appaiono. Si formano in questo modo cristalli ben formati a bacchetta, prevalentemente isolati, ma in parte anche incrociati o raccolti a ciuffi (vedi fig. 46). La reazione riesce straordinariamente facile e serve anche per la ricerca del sodio. Per evitare errori è conveniente allontanare i sali di piombo e di mercurio.



(ingrand. 120 volte)

Fig. 46.

I composti solidi di bismuto danno, per riscaldamento con carbonato sodico sul carbone, un globulo metallico fragile ed un'aureola gialla di ossido.

Caratteristica è l'aureola rossa lucente che i composti di bismuto danno sul carbone per riscaldamento con ioduro potassico e zolfo.

Alla perla e alla fiamma i sali di bismuto non danno reazioni caratteristiche.

Separazione degli ioni Hg^{++} , Pb^{++} , Cu^{++} , Bi^{+++} , Cd^{++} .

Il filtrato, dal quale si è separato il precipitato del primo sottogruppo, o la soluzione acida per acido cloridrico della sostanza primitiva nel caso che questo non abbia dato precipitato, si scalda a $60^\circ - 70^\circ$ e si fa attraversare da una corrente di acido solfidrico. Per rendere completa la precipitazione è necessario poi diluire la soluzione con molta acqua fredda e continuare la saturazione con acido solfidrico. Prima di filtrare si lascia riposare il precipitato per qualche minuto. I solfuri filtrati vengono lavati con acqua solfurea (satura di idrogeno solforato). Il precipitato può contenere i solfuri del gruppo del rame e quelli del gruppo dello stagno (vedi II gruppo). Si separano i solfuri dei due gruppi trattandoli con solfuro ammonico giallo, in una capsula, alla temperatura di $50^\circ - 60^\circ$. Si filtra, nel filtrato passano i solfuri del gruppo dello stagno allo stato di solfosali. Dell'analisi di questi diremo al II gruppo.

Nel residuo possono essere contenuti:

Solfuro di mercurio, HgS , nero

Solfuro di piombo, PbS , nero

Solfuri di rame, Cu_2S e CuS , neri

Solfuro di bismuto, Bi_2S_3 , nero-bruno

Solfuro di cadmio, CdS , giallo.

La loro separazione si compie nel seguente modo: I solfuri insolubili in solfuro ammonico, ben lavati con acqua solfurea, vengono posti in una capsula con 20-cm³ di acido nitrico diluito e riscaldati all'ebollizione per qualche minuto. Si sciolgono così i solfuri di piombo, rame, bismuto e cadmio. Rimane indisciolti il solfuro di mercurio.

Il residuo viene filtrato e lavato, poi sciolto in acqua regia. Alla soluzione, riscaldata fino a che non dà più sviluppo di vapori colorati e diluita con acqua, si addiziona cloruro stannoso. Se è presente mercurio si ha un precipitato bianco o grigio di cloruro mercurioso o di mercurio metallico.

Alla soluzione nitrica dei solfuri si aggiunge qualche goccia di acido solforico diluito: un precipitato bianco di solfato ci permette di riconoscere il piombo. Se ne conferma la presenza sciogliendo il precipitato in potassa caustica, acidificando la soluzione alcalina con acido acetico e aggiungendo bicromato potassico per precipitare il cromato di piombo giallo.

Separato il solfato di piombo, al liquido filtrato si aggiunge ammoniaca in eccesso e si filtra. Una colorazione azzurra intensa del liquido indica la presenza del rame. Una porzione del liquido ammoniacale si rende acida con acido acetico, si addiziona ferrocianuro potassico, un precipitato rosso-bruno ci conferma la presenza del rame.

Un'altra porzione si scolora con cianuro potassico (questo trattamento è superfluo se non è presente il rame) e si sottopone all'idrogeno solforato: un precipitato giallo ci permette di riconoscere il **cadmio**.

Se il precipitato non è giallo puro lo si filtra e si conferma il cadmio per riscaldamento sul carbone al cannello (aureola bruna in presenza di cadmio) ⁽¹⁾.

Se durante il trattamento con ammoniaca si è avuto un precipitato bianco, questo denota la presenza di bismuto. Sul filtro nel quale è stato separato il precipitato ottenuto con ammoniaca, si versa una soluzione di stannito alcalino (vedi pag. 119 g*); un annerimento del residuo conferma il **bismuto**.

TABELLA II. — Trattamento del II Sottogruppo.

Il precipitato con idrogeno solforato si tratta con solfuro ammonico. Il residuo insolubile che può contenere: HgS, PbS, CuS, Bi₂S₃, CdS , si tratta con acido nitrico diluito e si scalda. Si può così ottenere:			
RESIDUO:	SOLUZIONE:		
HgS	contenente gli ioni Pb^{++} , Cu^{++} , Cd^{++} , Bi^{+++} con qualche goccia di acido solforico diluito dà:		
Si scioglie in acqua regia e si evapora. Il residuo ripreso con acqua:	PRECIPITATO:	SOLUZIONE:	
a) con cloruro stannoso precipita Hg_2Cl_2 bianco o Hg grigio.	$PbSO_4$ bianco solubile in tartrato ammoniacale.	ioni Bi^{+++} , Cu^{++} , Cd^{++} , con eccesso di ammoniaca dà:	
b) con idrato potassico precipita HgO giallo	La soluzione in idrato potassico, acidificata con acido acetico, precipita con bicromato potassico in giallo.	SOLUZIONE:	PRECIPITATO:
Si riconosce:		$Cu(NH_3)_4^{++}$	$Bi(OH)_3$
il mercurio		Una parte si scolora con cianuro potassico, se era azzurra, si scolora con acido solfidrico: precipitato giallastro.	con stannito alcalino separa bismuto metallico colorandosi in nero.
	Si riconosce:	$Cd(NH_3)_4^{++}$	
il piombo	il piombo	Una parte acidificata con acido acetico dà precipitato di $Cu_2Fe(CN)_6$ rosso bruno. Si conferma: il rame	Si riconosce il bismuto
		CdS	
		Si riconosce: il cadmio	

⁽¹⁾ Il precipitato può essere bruno e talora perfino nero per la incompleta precipitazione del piombo coll'acido solforico. Un precipitato od una colorazione rosso-arancio di *acido rubeanidrico* $C_2H_4S_2$ può formarsi nel passaggio di acido solfidrico in una soluzione ammoniacale contenente cianuro potassico. La formazione di questo precipitato che simula il solfuro di cadmio è favorita dalla bassa temperatura e impedita da un eccesso di cianuro potassico.

2° GRUPPO. — Gruppo dello stagno. — Metalli i cui solfuri sono insolubili negli acidi e solubili nel solfuro ammonico.

CARATTERI ANALITICI DEL GRUPPO. — Gli elementi di questo gruppo occupano posizioni svariate nel sistema periodico ed hanno tendenza più o meno spiccata a formare con l'ossigeno degli anioni; si avvicinano quindi al comportamento dei metalloidi. Allo stato elementare presentano però carattere di metalli, e, per questa ragione, li studiamo fra i cationi.

I metalli di questo gruppo si distinguono analiticamente per la proprietà di formare solfuri insolubili negli acidi diluiti e solubili nel solfuro ammonico. Questa solubilità è dovuta alla formazione di solfosali, ossia di sali di costituzione analoga a quella degli ossigenati, con la differenza però che contengono zolfo al posto dell'ossigeno. Es. il solfoarseniato d'ammonio $(NH_4)_3AsS_4$ che corrisponde all'arseniato $(NH_4)_3AsO_4$. I sali alcalini così formati, sono solubili in acqua e si decompongono per acidificazione in solfuro metallico ed idrogeno solforato.

La proprietà di formare solfosali è strettamente legata alla proprietà del metallo di formare con l'ossigeno composti a carattere acido. Così lo stagno bivalente, che presenta carattere metallico abbastanza netto, forma un solfuro, che non è solubile nel solfuro d'ammonio bianco ma solo in quello giallo ⁽¹⁾ (polisolfuro) capace di trasformarlo in stagno tetravalente il cui carattere basico è estremamente debole.

Gli elementi che rientrano in questo gruppo sono:

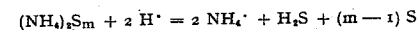
elementi comuni: arsenico, antimonio e stagno

elementi meno comuni: oro, platino, molibdeno, tungsteno, vanadio

elementi rari: metalli del gruppo del platino (rutenio, rodio, palladio, osmio e iridio), germanio, selenio e tellurio.

Del molibdeno, del wolframio e del vanadio diremo in appendice perchè la loro ricerca, pur essendo oggi assai più frequente di quella dell'oro e del platino, si inquadra male nella ricerca sistematica. Pure nell'appendice daremo le caratteristiche analitiche degli elementi rari.

⁽¹⁾ Il polisolfuro presenta la formula $(NH_4)_2S_m$; per acidificazione si decompone in acido solfidrico e zolfo:



Bisogna quindi tener presente che anche l'acidificazione del solo solfuro ammonico dà un precipitato di zolfo, onde non scambiare questo con un solfuro che riprecipita.

ARSENICO

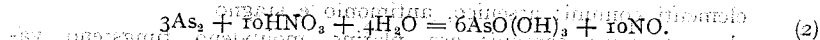
peso spec. = 5,73 punto di fus. = 850° punto sublim. = 630°

L'arsenico è molto diffuso in natura. Nativo si trova in forma d'anioni e misto all'antimonio nell'*allemontite*; combinato all'ossigeno forma il triossido As_2O_3 che esiste in due modificazioni: monometrica l'*arsenolite*, monoclinica la *claudetite*. Ma i minerali più importanti sono indubbiamente i solfuri, e gli arseniuri: il *realgar* [As_2S_2] monoclinico, l'*orpimento* [As_2S_3] monoclinico, l'*arsenopirite* [$Fe(AsS)$] rombica, la *nichelina* o *niccolite* [$NiAs$] esagonale, la *smaltina* [(Fe, Co, Ni) As_2] monometrica, la *proustite* [Ag_3AsS_3] esagonale.

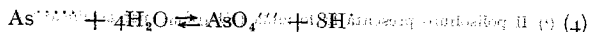
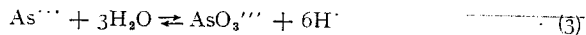
Piccole quantità di arsenico sono contenute in quasi tutti i solfuri minerali: blenda, piriti, ecc., per questa ragione lo zinco e l'acido solforico del commercio contengono sempre piccole quantità di questo elemento.

L'arsenico si presenta sotto diverse forme allotropiche: la più comune è quella metallica, fragile, di color grigio acciaio. Per riscaldamento sublima diffondendo un odore agliaceo caratteristico, che permette di riconoscerlo anche in quantità minime.

L'arsenico è insolubile nell'acido cloridrico, si scioglie nell'acido nitrico diluito formando acido arsenioso As_2O_3 e nell'acido nitrico concentrato e nell'acqua regia formando acido arsenico: $As_2O_3 + 2HNO_3 + 2H_2O = 2As(OH)_3 + 2NO$ (1)



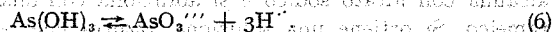
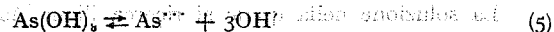
L'arsenico, che è un omologo dell'azoto e del fosforo, presenta come questi nelle sue combinazioni le valenze tre e cinque, alle quali corrispondono l'anidride arseniosa As_2O_3 e quella arsenica As_2O_5 . A questi due diversi gradi di ossidazione dell'arsenico corrispondono due cationi elementari As^+ e As^{3+} pochissimo stabili, e due anioni ossigenati AsO_3^{3-} e AsO_4^{3-} . Gli ioni As^+ e AsO_3^{3-} e quelli As^{3+} e AsO_4^{3-} contengono rispettivamente l'arsenico colle valenze tre e cinque. Il passaggio dal catione all'anione si effettua secondo gli schemi:



Il catione e l'anione corrispondenti alla stessa valenza sono sempre presenti nelle soluzioni d'arsenico in uno stato d'equilibrio; le quantità re-

lative variano secondo la concentrazione degli ioni idrogeno e degli ioni ossidrilici esistenti nella soluzione. Gli ioni H^+ , essendo uno dei prodotti della reazione dei cationi con l'acqua, sposteranno l'equilibrio delle (3) e (4) verso sinistra. Quindi in soluzione acida può essere presente un numero abbastanza grande di cationi arsenico specie per l'arsenico trivalente. Neutralizzando la soluzione, per aggiunta di alcali, gli ioni H^+ vengono sottratti e l'equilibrio si sposta verso destra. In soluzione neutra o alcalina, quasi tutto l'arsenico si trova quindi sotto forma di anione.

L'acido arsenioso da quanto abbiamo detto ha carattere anfotero potendosi dissociare secondo gli schemi:



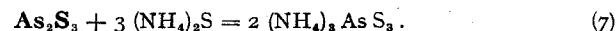
Per ora interessandoci le reazioni dell'arsenico allo stato di catione, si deve, per le ragioni sovraesposte, operare in soluzione fortemente acida.

Delle reazioni degli anioni AsO_3^{3-} e AsO_4^{3-} diremo trattando delle reazioni degli acidi.

Reazioni dell'ione As^{3+} .

Per eseguire queste reazioni serve una soluzione fortemente cloridrica di anidride arseniosa.

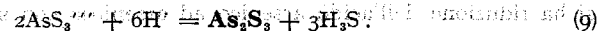
Le soluzioni dell'ione As^{3+} con idrogeno solforato danno un precipitato giallo di trisolfuro. In soluzione non acida si ha solo una colorazione gialla dovuta a solfuro colloidale, che si separa acidificando. Il trisolfuro è solubile nel solfuro ammonico bianco e nel polisolfuro giallo:



Ammettendo anche il solfuro ammonico, in parte dissociato in ioni solfo e ammonio la (7) si può scrivere:



Per acidificazione riprecipita il solfuro:



Il trisolfuro d'arsenico si scioglie anche negli idrati alcalini, nell'ammoniaca e nel carbonato ammonico:

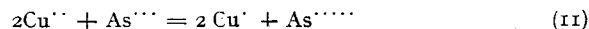


Nell'ammoniaca, per la piccola concentrazione degli OH', la dissoluzione del solfuro è assai difficile. Più facilmente agisce il carbonato ammonico; la sua azione è dovuta alla idrolisi del sale per cui esso si comporta come una soluzione di ammoniaca molto diluita. Il solfuro d'arsenico si scioglie più facilmente in una miscela di idrati alcalini e acqua ossigenata perchè si forma arseniato dal solfato formatosi nella ossidazione del solfuro.

Il trisolfuro d'arsenico non si scioglie affatto nell'acido cloridrico di media concentrazione (1:1), ma abbastanza in quello fumante e meglio nell'acido nitrico concentrato, che lo ossida ad acido arsenico e ad acido solforico.

b) col **solfato di rame** riducono il sale rameico a rameoso.

La soluzione nella quale si ricerca l'ione As⁺⁺⁺ si rende nettamente alcalina con idrato sodico e si addiziona con una piccola quantità di sale rameico. Si ottiene una soluzione azzurra che per riscaldamento separa ossido rameoso rosso. La reazione è rappresentata dallo schema:



Gli ossidrilioni presenti si uniscono all'ione rameoso per dare l'ossido:



e gli ioni As⁺⁺⁺⁺ passano ad anioni secondo la (4).

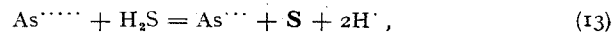
c) Per la **ricerca microchimica** si ossida l'arsenico trivalente a pentavalente per debole riscaldamento con acqua regia e dopo evaporazione, si ricerca l'arsenico mediante la formazione dell'*arseniato ammonico-magnesiaco* (vedi: **Reazioni dell'acido arsenico f**) pag. 253).

Reazioni dell'ione As⁺⁺⁺⁺

Si impiega una soluzione di acido arsenico che si può ottenere ossidando l'acido arsenioso per riscaldamento con alcali e acqua ossigenata, od acido nitrico. In quest'ultimo caso si deve evaporare fino a secco a bagno maria e riprendere con acido cloridrico il residuo ottenuto.

Questa soluzione:

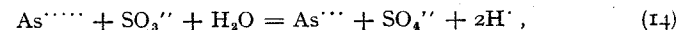
a*) con **acido solfidrico** a freddo in ambiente moderatamente acido dapprima rimane incolore, poi a poco a poco si intorbida perchè si ha riduzione dell'acido arsenico ad arsenioso con separazione di zolfo:



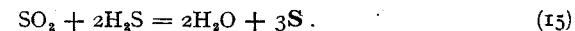
e infine precipita il trisolfuro. A caldo la riduzione, e quindi la precipitazione, è più rapida.

In ambiente fortemente acido precipita in breve tempo tutto l'arsenico allo stato di pentasolfuro. A caldo, nelle stesse condizioni, precipita una miscela di trisolfuro e di pentasolfuro.

Volendo precipitare rapidamente l'arsenico da soluzioni in cui è contenuto allo stato pentavalente senza operare con un forte eccesso di acidi liberi si può compiere la riduzione dell'As⁺⁺⁺⁺ ad As⁺⁺⁺ con anidride solforosa:

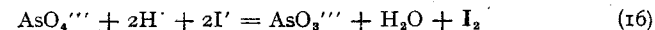


scacciandone poi l'eccesso che altrimenti decomporrebbe l'acido solfidrico:



Sulla solubilità del pentasolfuro vale esattamente quanto è stato detto per il trisolfuro.

b) con **ioduro potassico** in presenza di acido cloridrico concentrato separa iodio (l'acido arsenico ossida l'ione iodio a iodio elementare):

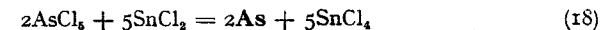
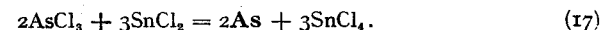


La reazione è reversibile, perchè essa si sposti da sinistra a destra è necessario un forte eccesso di acido. Agitando la soluzione con solfuro di carbonio o cloroformio, lo iodio viene estratto e impartisce al solvente una colorazione violetta.

c) Per la **ricerca microchimica** si usa la reazione dell'*arseniato ammonico-magnesiaco* descritta al citato capitolo dell'acido arsenico.

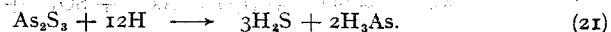
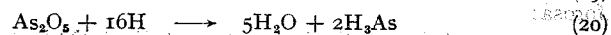
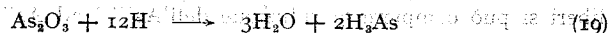
Reazioni comuni dei composti di arsenico (trivalente e pentavalente).

a) **Reazione di Bettendorf.** — Alla soluzione nella quale si ricerca l'arsenico si aggiunge un volume doppio di acido cloridrico concentrato e 3 ÷ 5 cm³ di soluzione satura di cloruro stannoso in acido cloridrico concentrato. Per riscaldamento si ha formazione di un precipitato nero di arsenico (diff. dall'antimonio):



b) **Reazione di Marsh.** — Questa reazione ha importanza soprattutto per la ricerca di piccole quantità d'arsenico nei casi di avvelenamento. È basata sulla proprietà dell'idrogeno arsenicale gassoso di decomorsi,

per riscaldamento, in idrogeno e arsenico. Quest'ultimo si deposita sulle pareti fredde del recipiente allo stato di specchio metallico. La formazione dell'idrogeno arsenicale si ottiene per azione dell'idrogeno nascente sopra qualsiasi composto d'arsenico:



L'idrogeno è ottenuto facendo agire l'acido solforico sullo zinco. L'acido cloridrico si presta poco bene perchè difficilmente si riesce a liberarlo completamente da tracce di arsenico.

L'apparecchio più adatto per questa reazione è quello della figura 47. È costituito da una bottiglia di Woulf a tre colli nella quale si

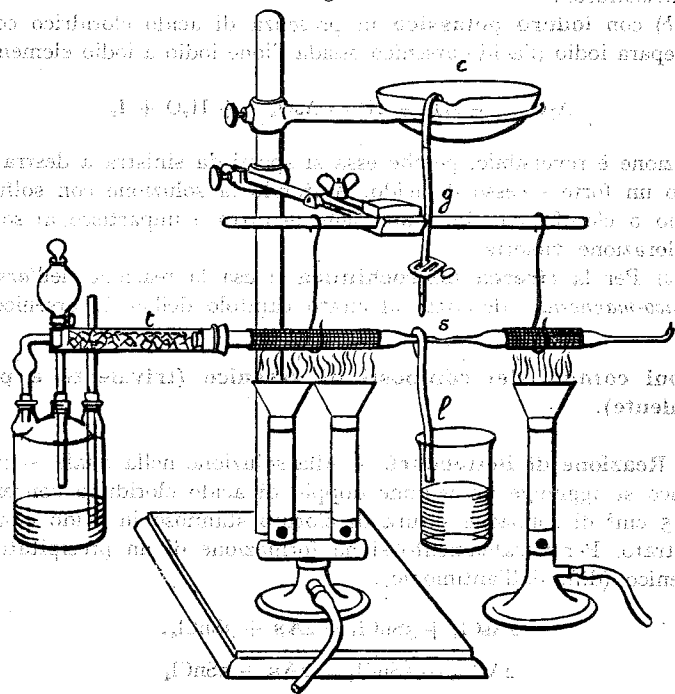


Fig. 47.

fa reagire lo zinco e l'acido solforico nel collo mediano, passa un imbuto pel quale s'introduce l'acido solforico diluito, per uno dei laterali, passa un tubo che funziona da valvola, per l'altro si fa effluire l'idrogeno, che

si essicca nel tubo *t* pieno di cloruro di calcio anidro e poi passa in un tubo di vetro poco fusibile, strozzato in due o tre punti e la cui estremità assottigliata è ripiegata a squadra. La strozzatura *s* del tubo infusibile, sulla quale si deve depositare l'arsenico proveniente dalla decomposizione dell'idrogeno arsenicale, è raffreddata avvolgendovi attorno il lucignolo *l* sul quale si fa gocciolare dell'acqua proveniente dalla capsula *c* per mezzo del sifone *g* munito di pinza a vite.

Dopo aver fatto passare l'idrogeno per qualche minuto allo scopo di scacciare l'aria, che potrebbe causare una esplosione, si può accenderlo.

Si deve aver cura che la fiamma abbia una lunghezza non superiore ai due o tre millimetri, se è troppo grande si raffredda la bottiglia di Woulf con acqua, nel caso contrario si aumenta la quantità di acido. Si scalda poi il tubo, difficilmente fusibile e avvolto in una rete come mostra la figura 47, per decomporre l'arsina eventualmente presente in idrogeno e arsenico. Se dopo venti minuti nella strozzatura a destra della fiamma non si forma specchio metallico di arsenico, ciò significa che i reattivi sono puri e si passa alla ricerca propriamente detta. Per far questa, la soluzione da esaminare esente da cloruri, nitrati (¹), solfuri, sostanze organiche (²), si fa scendere mediante l'imbuto nella bottiglia di Woulf. Se l'arsenico è presente si forma nella strozzatura il deposito metallico. Dopo un'ora tutto l'arsenico è scacciato; si lascia allora raffreddare in corrente d'idrogeno.

Confrontando lo specchio con altri ottenuti con quantità note d'arsenico si può anche determinare con buona approssimazione la quantità d'arsenico contenuta nella soluzione in esame.

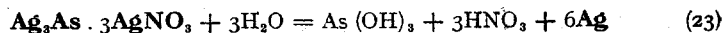
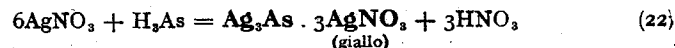
Si può sullo specchio eseguire qualche prova di controllo: si taglia il tubo dalle due parti del deposito e lo si riscalda tenendolo inclinato. La corrente d'aria ossida l'arsenico e in questa operazione si deve sviluppare l'odore agliaceo caratteristico.

Se non si scalda in *a*, ma si accende il gas che si svolge in *b* e si tiene sopra la fiamma una capsula di porcellana, in presenza d'arsenico si forma sopra a questa una macchia bruna di questo elemento che umettata con ipoclorito sodico sparisce (differenza dall'antimonio).

c) Reazione di Gutzeit. — Si basa sull'azione dell'idrogeno arsenicale sul nitrato d'argento. Il nitrato d'argento si colora prima in giallo poi in nero. Si hanno le seguenti reazioni:

(¹) Se la soluzione contiene nitrati si evapora con acido solforico fino a quando comincia a svilupparsi fumi bianchi. Si è allora certi di avere eliminato interamente l'acido nitrico e i nitrati.

(²) Le sostanze organiche devono prima essere interamente ossidate con acido nitrico: l'eccesso di questo va poi eliminato nel modo detto sopra.



Si effettua la reazione nel modo seguente: In un tubo da saggio (fig. 48) si mette una piccola quantità della sostanza da esaminare, si aggiunge un grano di zinco esente d'arsenico, e dell'acido solforico diluito. Nella parte superiore del tubo da saggio si pone dell'ovatta che trattiene eventuali spruzzi di liquido. Sul bordo del tubo si pone un pezzo di carta da filtro, sopra di esso un cristallo di nitrato d'argento bagnato, oppure una goccia di soluzione concentrata (50 %) di AgNO_3 . Se vi è dell'arsenico nella sostanza, l'idrogeno arsenicale che si sviluppa venendo a contatto col nitrato d'argento lo colora in giallo: la macchia gialla bagnata con acqua diventa nera.

Questa reazione è impiegata frequentemente per ricercare l'arsenico. È però meno sicura di quella di Bettendorff perchè l'idrogeno fosforato e l'idrogeno antimoniato danno col nitrato d'argento reazioni completamente analoghe, mentre i composti del fosforo e dell'antimonio non sono ridotti dal cloruro stannoso.

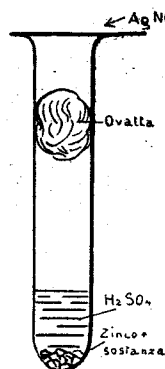


Fig. 48.

ANTIMONIO

peso spec. = 6,70; punto di fus. = 630°; punto eboll. = 1450°.

L'antimonio si trova raramente allo stato nativo: i minerali più importanti sono come per l'arsenico i composti solforati, tra questi ricordiamo la *stibina* (Sb_2S_3) rombica, che si presenta spesso in bellissimi cristalli aghiformi. Tra i composti ossigenati si può ricordare il triossido Sb_2O_3 dimorfo, che cristallizza regolare, *senarmonite*, e rombico, *valentinite*, e la *cervantite* Sb_2O_4 . Si conoscono anche solfosali quali il solfoantimonito d'argento *argirosio* Ag_3SbS_3 . L'antimonio è un metallo bianco argenteo friabile, che brucia all'aria dando triossido Sb_2O_3 . L'unico solvente dell'antimonio è l'acqua regia che lo trasforma in cloruro. L'acido nitrico l'attacca ossidandolo in parte a Sb_2O_3 in parte a Sb_2O_5 .

L'antimonio forma tre ossidi: il triossido Sb_2O_3 che mostra particolarmente proprietà basiche, il pentossido Sb_2O_5 a carattere acido e un ossido salino assai stabile Sb_2O_4 , antimoniato d'antimonile $(\text{SbO})\text{SbO}_3$, che si forma riscaldando all'aria gli altri due.

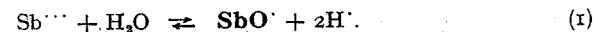
Come l'arsenico, l'antimonio forma i cationi Sb^{+++} e Sb^{++++} e gli anioni

corrispondenti alle valenze tre e cinque: SbO_2' (1) e SbO_4''' . Il catione Sb^{++++} è meno stabile di quello Sb^{+++} ma più stabile del corrispondente catione dell'arsenico.

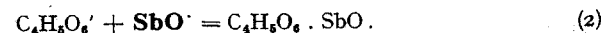
Reazioni dell'ione Sb^{+++} .

Si impiega una soluzione cloridrica di Sb_2O_3 , ottenuta trattando la quantità pesata d'anidride antimoniosa dapprima con acido cloridrico di densità 1,12 e diluendo poi con acqua fino al volume voluto. Se si ha intorbidamento si aggiunge acido cloridrico.

L'intorbidamento è dovuto all'idrolisi che avviene secondo lo schema:



Questa reazione è caratteristica per tutti i sali solubili di antimonio. Il precipitato è costituito da combinazioni dell'antimonile, che contengono l'ione SbO^+ . Nel caso del cloruro si forma il composto SbOCl . I sali d'antimonile si sciolgono nell'acido tartarico, a differenza dei sali di bismutite, formando il tartrato acido di antimonile solubile e non idrolizzabile:



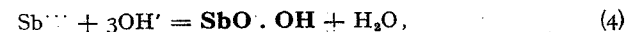
L'aggiunta di un grande eccesso di ioni idrogeno trasforma gli ioni SbO^+ in Sb^{+++} perchè sposta verso sinistra l'equilibrio della (1).

Gli ioni antimonile possono reagire ancora con acqua per dare l'acido metaantimonioso:



La soluzione contenente l'ione Sb^{+++} preparata come è detto sopra:

a) con **idrati alcalini** o **ammoniaci** dà un precipitato di acido metaantimonioso secondo lo schema:



(1) Il triossido d'antimonio forma tre idrati a carattere acido debolissimo:

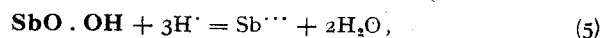
H_2SbO_4	$\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$	HSbO_4
acido ortoantimonioso	acido piroantimonioso	acido metaantimonioso

I sali che si conoscono derivano però tutti dall'acido metaantimonioso. Anche il pentossido dà tre idrati che funzionano da acidi debolissimi:

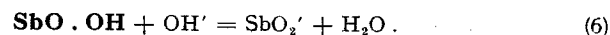
H_2SbO_4	$\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$	HSbO_4
acido ortoantimonico	acido piroantimonico	acido metaantimonico

Dei sali che derivano sono principalmente conosciuti quelli degli ultimi due. Importante per l'impiego in chimica analitica è il piroantimonato acido di potassio $\text{H}_2\text{K}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$.

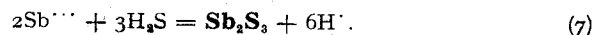
solubile negli acidi:



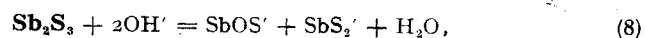
e nell'eccesso di idrato alcalino con formazione dell'anione antimonioso SbO_2' :



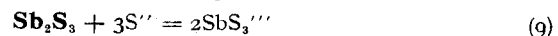
b*) con **idrogeno solforato**, in soluzione acida, dà un precipitato di trisolfuro d'antimonio giallo-aranciato:



Il trisolfuro d'antimonio è solubile: negli idrati alcalini:



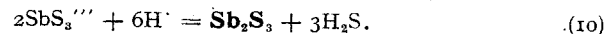
nel solfuro ammonico incolore o giallo formando il solfosale:



e negli acidi di media concentrazione.

Nell'ammoniaca e nel carbonato ammonico il trisolfuro d'antimonio è insolubile.

Acidificando il solfosale riprecipita il trisolfuro:



c) Lo **zinco** separa dalle soluzioni dei composti d'antimonio il metallo. Si può eseguire questa prova versando su una lamina di platino alcune gocce della soluzione e immergendo in esse un pezzetto di zinco. L'antimonio che precipita forma una macchia nera, che non scompare quando si allontana lo zinco, a differenza di quella prodotta nelle stesse condizioni dallo stagno.

d) Per la **ricerca microchimica** dell'antimonio si approfitta della formazione dell'*ioduro di antimonio e cesio* $\text{Cs}_2\text{SbI}_5 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. (sens. 0,16 μg di antimonio). La reazione viene eseguita nel seguente modo: si tiene in soluzione l'antimonio con la minor quantità possibile di acido cloridrico ed accanto ad una goccia della soluzione si pone un granello di cloruro di cesio ed un altro di ioduro di potassio. Nella zona di diffusione si forma un precipitato visibile ad occhio nudo, che al microscopio appare costituito da tavole esagonali gialle fino a brune, oppure da stelle dell'ioduro doppio. Se manca l'ioduro si formano cristalli del cloruro doppio in grandi esagoni incolori, che si trasformano in quelli dell'ioduro per aggiunta di ioduro potassio. Anche i sali d'antimonio pentavalente danno questa

reazione, però con separazione di piccoli cristalli di iodio a forma di rombi che si distinguono da quelli dell'ioduro doppio per il loro colore scuro e per la solubilità in ioduro potassico (vedi: **Reazioni dell'ione Sb**..... e) pag. 134). I sali stannici danno anch'essi con cloruro di cesio un sale doppio poco solubile. Ciò rende più difficile il riconoscimento dell'antimonio. Tuttavia il cloruro di stagno non influisce notevolmente sul riconoscimento dell'antimonio fin quando la quantità di stagno non è 50 volte superiore a quella dell'antimonio.

I **composti solidi d'antimonio** danno, per riscaldamento con carbonato sodico alla fiamma riducente, un globulo metallico, bianco, fragile che alla fiamma ossidante brucia sviluppando fumi pesanti e lasciando un'au-reola bianca leggermente bordata di azzurro. La riduzione dei composti di antimonio viene facilitata se si mescola il carbonato di sodio con alquanto cianuro o formiato alcalino.

Alla perla e alla fiamma Bunsen i composti di antimonio non danno comportamento caratteristico.

Reazioni dell'ione Sb.....

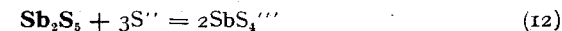
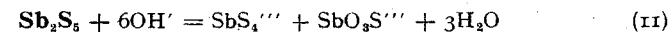
Si impiega una soluzione di pentossido in acido cloridrico concentrato oppure una soluzione di antimoniato potassico. La soluzione di pentossido in acido cloridrico precipita per aggiunta d'acqua in seguito alla formazione di ossicloruro (SbO_2Cl), che passa per ulteriore idrolisi ad acido antimonico.

La soluzione di pentacloruro:

a) con **idrati alcalini** o **ammoniaca** dà un precipitato bianco di composizione indeterminata. Il precipitato si scioglie in acido cloridrico e nell'eccesso d'idrato alcalino (non nell'ammoniaca). La soluzione alcalina contiene il sale dell'acido ortoantimonico.

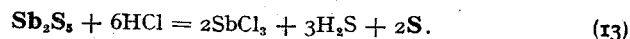
b) Gli **acidi** separano dalle soluzioni degli antimoniati alcalini un precipitato bianco di acido antimonico che si scioglie nell'eccesso di acido cloridrico, specialmente a caldo.

c*) L'**idrogeno solforato** precipita dalle soluzioni acide del pentacloruro d'antimonio il pentasolfuro Sb_2S_5 aranciato il quale si scioglie, come il trisolfuro, negli idrati alcalini e nel solfuro ammonico sia giallo che incolore:



Il solfosale riprecipita, come al solito, il solfuro per acidificazione

Il pentasolfuro si scioglie per riscaldamento con acido cloridrico:



d) Lo zinco si comporta coi composti dell'antimonio pentavalente in modo analogo a quanto si è detto per l'antimonio trivalente.

e) L'ioduro potassico con le soluzioni acide di pentacloruro di antimonio separa iodio (diff. dall'antimonio trivalente). Per lo più non si separa l'iodio allo stato solido ma si colora la soluzione in bruno.

Tutti i composti d'antimonio trattati con idrogeno nascente si riducono a idrogeno antimoniale decomponibile per riscaldamento in antimonio e idrogeno. Nell'apparecchio di Marsh si ottiene uno specchio simile a quello dell'arsenico, come pure raffreddando la fiamma su di un coperchio di porcellana. Tale deposito bagnato con ipoclorito sodico non si scioglie a differenza di quello prodotto dall'arsenico. Il saggio di Gutzeit dà direttamente una macchia nera, anche prima di bagnare con acqua.

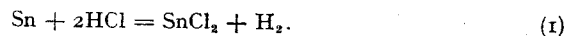
I composti solidi dell'antimonio pentavalente si comportano nell'analisi per via secca come quelli trivalenti.

STAGNO

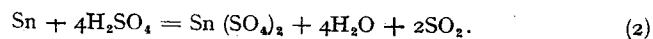
peso spec. = 7,28; punto di fus. = 232°

Lo stagno si ritrova in natura quasi esclusivamente allo stato di biossido (SnO_2), *cassiterite*, cristallizzato nel sistema tetragonale. Lo stagno è dimorfo: la forma comune tetragonale, bianco argentea, al disotto di 20° diventa instabile e si trasforma lentamente in una modificazione grigia pulverulenta (densità 5,7) che ha la struttura monometrica dei metalloidi del IV gruppo (Si, C (diamante), Ge).

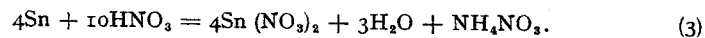
Lo stagno si scioglie nell'acido cloridrico dando il cloruro stannoso:



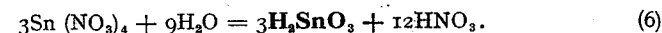
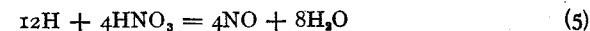
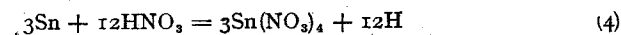
Con acido solforico diluito a freddo lo stagno dà lentamente solfato stannoso; a caldo e con l'acido concentrato, solfato stannico e anidride solforosa:



L'acido nitrico freddo e diluito scioglie lo stagno formando nitrato stannoso $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, contemporaneamente una parte di acido nitrico viene ridotta ad ammoniacca:



Con acido nitrico concentrato si forma nitrato stannico che, alla temperatura a cui avviene la reazione, si idrolizza formando dell'acido metastannico (acido β stannico) insolubile:

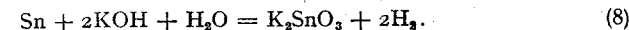


Globalmente questo processo si può esprimere con l'equazione semplificata:



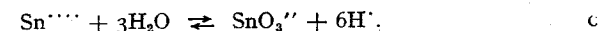
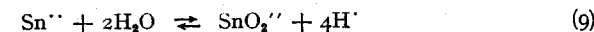
Il prodotto insolubile cede gradualmente per lavaggio con acqua l'acido nitrico. Lo stagno non si scioglie quindi nell'acido nitrico concentrato.

Lo stagno sposta l'idrogeno anche dagli alcali formando metastannato:



Dello stagno si conoscono due serie di sali: stannosi e stannici contenenti rispettivamente lo stagno bivalente e quello tetravalente (*).

A queste due valenze corrispondono i cationi Sn^{++} e Sn^{++++} e i corrispondenti anioni: SnO_2^{--} stannito e SnO_3^{--} stannato; il passaggio dal catione all'anione è rappresentato dalle espressioni:



Questi equilibri mostrano come l'aggiunta di alcali tenda a formare l'anione, l'aggiunta di acidi il catione.

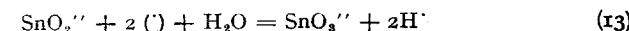
Il passaggio da Sn^{++} a Sn^{++++} e quello da stannito a stannato avviene secondo gli schemi:



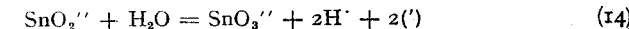
oppure:



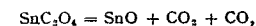
e



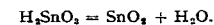
o



(*) A questi due gradi di ossidazione corrispondono i due ossidi SnO bruno e SnO_2 bianco. Il primo si ottiene riscaldando l'ossalato fuori del contatto dell'aria:

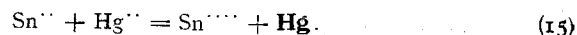


il secondo riscaldando l'acido metastannico:

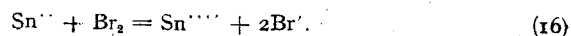


Si vede dunque che l'ossidazione può avvenire per due vie: aggiunta di sostanze capaci di cedere cariche positive oppure aggiunta di sostanze capaci di assumere cariche negative.

Un esempio del primo tipo è la reazione già ricordata:



Del secondo l'ossidazione con cloro o bromo elementari:

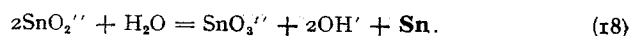


Il bromo si presta particolarmente bene perchè, quando tutto lo stagno bivalente è diventato tetravalente, l'eccesso di bromo è riconoscibile dalla colorazione rossa che impartisce alla soluzione.

Il passaggio da SnO_2'' a SnO_3'' si può ottenere con l'ione bismuto, come è detto a pag. 119, oppure con l'ossigeno dell'aria:



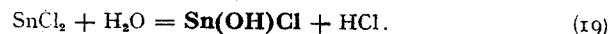
od anche a spese dello stesso ione SnO_2'' :



Per la facilità con cui passano a stannici, i composti stannosi si impiegano come riducenti.

Reazioni dell'ione Sn'' .

Si impiega più comunemente il cloruro stannoso $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Il cloruro stannoso ha grande tendenza ad idrolizzarsi dando cloruro basico insolubile:

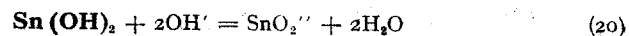


Per fare una soluzione di questo sale si tratta 1 parte di esso con 2 di acido cloridrico concentrato e si aggiungono 8 parti di acqua.

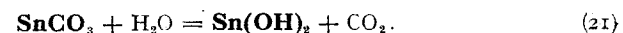
È bene mantenere la soluzione così preparata in presenza di stagno metallico per impedire la trasformazione a sale stannico.

La soluzione di cloruro stannoso:

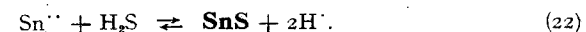
a) con **idrati alcalini** dà un precipitato di idrato stannoso bianco, solubile negli acidi diluiti e nell'eccesso di reattivo. Con quest'ultimo la dissoluzione è dovuta alla formazione dello stannito:



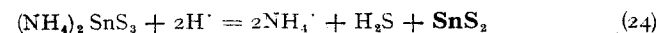
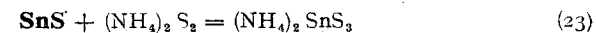
b) con **ammoniaca** o con **carbonati alcalini** dà lo stesso precipitato di idrato stannoso, il quale però, a differenza del caso precedente, non si scioglie nell'eccesso di reattivo. Il carbonato di stagno, che si può ammettere si formi in un primo tempo, si idrolizza, essendo l'acido carbonico un acido debole e l'idrato stannoso pure una base molto debole:



c*) con **idrogeno solforato** dà un precipitato bruno di solfuro:

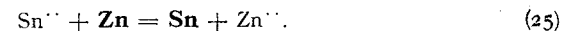


Il solfuro stannoso si scioglie nell'acido cloridrico concentrato, ma è insolubile nell'ammoniaca, nel carbonato ammonico e nei monosolfuri alcalini, mentre è sciolto dai polisolfuri formando solfo-stannati, nei quali lo stagno si comporta come tetravalente. Infatti l'acido cloridrico diluito riprecipita da questo soltosale non più SnS bruno, ma SnS_2 giallo:



d) con **cloruro mercurico** precipita in bianco il cloruro mercurioso, che in presenza di un eccesso di sale stannoso diventa grigio venendo ridotto a mercurio metallico (differenza dai composti stannici) (confronta: **Reazioni dell'ione Hg'' e*)** pag. 104).

e*) Lo **zinco** separa dalle soluzioni dei sali stannosi lo stagno allo stato elementare in fiocchi grigi, mentre lo zinco passa in soluzione come ione Zn'' :



Lo stagno si differenzia dall'antimonio, che si può separare nelle stesse condizioni, per la sua solubilità in acido cloridrico.

f) Per la **ricerca microchimica** i composti stannosi si trasformano in quelli dello stagno tetravalente esponendoli ai vapori di bromo (vedi pag. 139).

I **composti solidi dello stagno bivalente** danno per riscaldamento sul carbone a fiamma riducente un globulo bianco duttile e una aureola bianca, che inumidita con poco nitrato di cobalto e nuovamente riscaldata dà un colore verde azzurro (differenza dallo zinco). La riduzione dei composti di stagno in questo modo non è però facile e riesce più agevole se si aggiunge alquanto ossalato o cianuro potassico.

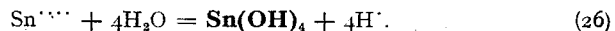
Per riscaldamento alla perla oppure nella fiamma Bunsen i composti di stagno non danno reazioni caratteristiche; invece a fiamma riducente colorano in carmino-rosso una perla al borace contenente piccole quan-

tità di sali di rame (1:1000). Si deve tuttavia osservare che anche altre sostanze (sali ferrosi per esempio) danno per riscaldamento a fiamma riducente nella perla di rame una colorazione rossa.

Reazioni dell'ione Sn^{+++} .

Si possono eseguire con una soluzione di cloruro stannico ottenuta, come si è detto, ossidando quello stannoso con acqua di bromo fino a quando si osserva un leggero colore giallo.

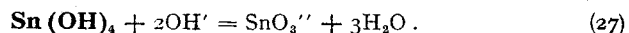
I sali stannici si idrolizzano ancora più facilmente degli stannosi essendo il carattere basico di Sn^{+++} più debole di quello di Sn^{++} :



Le soluzioni si devono quindi conservare sempre in presenza di un eccesso di acido.

Le soluzioni contenenti l'ione Sn^{+++} :

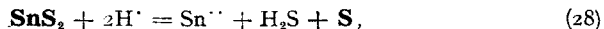
a) con **idrati alcalini** o **ammoniaca** danno precipitato bianco d'idrato o acido stannico $\text{Sn}(\text{OH})_4$ (vedi sotto). Il precipitato si ridiscioglie nell'eccesso di idrato alcalino, solo in piccolissima quantità nell'ammoniaca che è poco dissociata, formando uno stannato:



Il precipitato di $\text{Sn}(\text{OH})_4$ viene ordinariamente chiamato acido α stannico in contrapposto al cosiddetto acido β stannico, che abbiamo visto si forma trattando lo stagno con acido nitrico concentrato. Sembra dimostrato che non esistono due soli acidi stannici di composizione definita, ma tutta una intera serie di sostanze corrispondenti ad un grado più o meno spinto di idratazione dell'ossido di stagno, nelle quali il rapporto $\text{SnO}_2/\text{H}_2\text{O}$, analogamente al comportamento di certi colloidi, può assumere tutti i valori possibili.

Secondo il modo di preparazione, si possono ottenere dei diversi ossiidrati di stagno con un contenuto d'acqua variabile i quali possiedono un diverso potere assorbente per l'acqua, per gli acidi e le basi. Questi composti per trattamento prolungato con gli acidi e le basi finiscono col peptizzarsi ossia col formare soluzioni colloidali. Questi fatti spiegherebbero il diverso comportamento che presentano gli acidi stannici e la suddivisione di questi in α e β composti. Gli stannati deriverebbero da un acido esaossistannico $\text{H}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$.

b*) con **idrogeno solforato** danno un precipitato di solfuro stannico giallo facilmente solubile negli acidi a caldo:

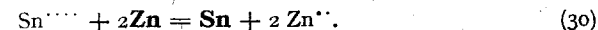


nel solfuro e polisolfuro ammonico:



e negli idrati alcalini; insolubile nel carbonato ammonico (diff. dall'arsenico).

c) con lo **zinco** separano stagno come i composti stannosi:



d) Per la **ricerca microchimica** si usa il **cloruro doppio di rubidio e stagno** (Rb_2SnCl_6) oppure quello di **cesio e stagno** (Cs_2SnCl_6). I sali stannosi vengono trasformati in stannici per esposizione ai vapori di bromo. Ciò si ottiene nel modo migliore tenendo per alcuni minuti il vetro portaoggetti, sotto il quale è sospesa la goccia del liquido in esame, a coprire il collo di una boccetta contenente bromo. La ricerca con cloruro di rubidio dà cristalli più grandi per la maggiore solubilità del sale doppio di rubidio rispetto a quello di cesio. La prova viene eseguita evaporando una goccia della soluzione, addizionata di acido cloridrico concentrato, con una di soluzione satura di cloruro di rubidio o di cesio. Dopo poco sotto il microscopio si osservano cristalli, per lo più tetraedrici piccoli ed incolori, talvolta ottaedrici, assieme ad altri grossi cristalli cubici del reattivo che possono essere distinti senza difficoltà perchè facilmente decomponibili quando vi si aliti sopra. La reazione con cloruro di rubidio serve meglio, di quella con cloruro di cesio, anche perchè meno facilmente viene disturbata dall'antimonio. Infatti in soluzione fortemente cloridrica Rb_2SnCl_6 cristallizza assai più facilmente del cloruro di rubidio e di antimonio.

I **composti solidi stannici** si comportano per riscaldamento sul carbone come quelli stannosi.

Separazione dello stagno, dell'arsenico e dell'antimonio.

La soluzione ottenuta nel trattamento con solfuro ammonico del precipitato prodotto dall'idrogeno solforato (vedi pag. 121) contiene gli elementi comuni del secondo gruppo allo stato di solfosali. Questa soluzione viene acidificata con acido solforico diluito. Il precipitato che si forma, nel quale possono essere contenuti i solfuri As_2S_5 , Sb_2S_5 e SnS_2 assieme a dello zolfo, viene filtrato e lavato con acqua contenente una piccola quantità di cloruro ammonico.

Nel caso che un piccolo saggio abbia mostrato l'assenza degli elementi del gruppo del rame (soluzione completa dei solfuri nel solfuro ammonico) si elimina il trattamento con solfuro ammonico e si opera direttamente su tutto il precipitato dell'idrogeno solforato.

Il precipitato contenente i predetti solfuri, ben lavato, vien fatto digerire per alcuni minuti con una soluzione di carbonato ammonico e poi filtrato. Se il filtrato acidificato con acido cloridrico diluito dà un precipitato giallo si riconosce la presenza dell'**arsenico**. Se il precipitato non è di colore giallo puro lo si filtra, e lo si scioglie in alcuni cm³ di acido cloridrico fumante. La soluzione limpida così ottenuta (se è necessario filtrata) viene addizionata di un egual volume di acido cloridrico concentrato e di alcuni cm³ di cloruro stannoso e riscaldata: un precipitato nero ci conferma l'**arsenico**.

Il residuo del trattamento con carbonato ammonico viene sciolto in acido cloridrico concentrato ed evaporato per scacciare assieme all'acido solfidrico la maggior parte dell'acido cloridrico. Una goccia di questo liquido, posta su una lamina di platino, toccata con stagno dà una macchia nera se è presente **antimonio**.

Il liquido rimanente si tratta con zinco, si decanta la polvere nera, se si è deposta, e la si fa reagire con acido cloridrico. Si separa la soluzione dal residuo insolubile: la soluzione si addiziona di cloruro mercurico e, se si ottiene un precipitato bianco o grigio, si riconosce la presenza dello **stagno**.

Il residuo sciolto in acqua regia, evaporato a bagno-maria, ripreso con acido cloridrico e trattato con acido solfidrico precipita in giallo aranciato confermando la presenza dell'**antimonio**.

TABELLA III — Trattamento del II gruppo (elementi comuni).

Il precipitato: As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , SnS , SnS_2 si fa digerire con carbonato ammonico:	
SOLUZIONE: AsO_3''' , AsO_4''' acidificata con acido cloridrico diluito dà precipitato giallo di As_2S_3 o As_2S_5 Si riconosce l' arsenico .	RESIDUO: Sb_2S_3 o Sb_2S_5 ; SnS o SnS_2 si scalda con acido cloridrico concentrato, si evapora l'acido, si tratta con zinco e si filtra. Se rimane una polvere nera si tratta con acido cloridrico diluito: RESIDUO: Sb sciolto in acqua regia evaporato a b. m. dà residuo che, sciolto in acido cloridrico, con acido solfidrico precipita in giallo aranciato. Si individua l' antimonio
	SOLUZIONE: Sn'' con cloruro mercurico dà precipitato bianco di cloruro mercurioso o grigio di mercurio metallico. Si riconosce: lo stagno

ORO

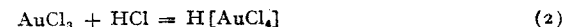
peso specifico = 19,3

punto di fus. = 1064°

L'oro si trova per lo più allo stato nativo nelle rocce quarzifere e nelle sabbie che provengono dalla disgregazione di queste. È un metallo giallo, che fonde senza ossidarsi; il suo solvente è l'acqua regia. L'oro è nei suoi composti mono e trivalente. I composti dell'oro monovalente sono in soluzione pochissimo stabili. Gli alogenuri si decompongono secondo lo schema:



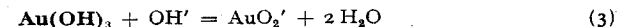
Per il riconoscimento dell'oro hanno importanza soltanto le reazioni dell'oro trivalente. Il cloruro aurico dà con l'acido cloridrico l'acido cloroaurico $\text{H}(\text{AuCl}_4)$:



Reazioni dei composti aurici.

Una soluzione di acido cloroaurico:

a) con **idrati alcalini** dà un precipitato rosso bruno di idrato aurico $\text{Au}(\text{OH})_3$, solubile in eccesso di reattivo formando l'anione degli aurati AuO_2' :

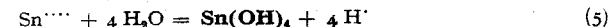
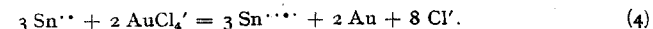


b) con **ammoniaca** dà un precipitato giallo sporco della composizione $[\text{Au}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ che essiccato esplose all'urto (oro fulminante).

c*) coi **riducenti** (ione ferroso, ione stannoso, zinco, rame, aldeide formica, acido ossalico, acido solforoso) separa oro metallico. Si differenzia così dall'acido cloro-platinico che non viene ridotto dall'acido ossalico e dal solfato ferroso.

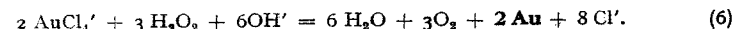
Molto caratteristica è la riduzione con **cloruro stannoso** che viene ossidato a stannico. Si ottiene così un precipitato rosso porpora (porpora di Cassio); se la soluzione è molto diluita si ha solo una colorazione.

Esso è costituito da una miscela di oro colloidale e acido stannico, che funziona da colloide protettore, quest'ultimo proviene dalla idrolisi del cloruro stannico formatosi nella riduzione del sale d'oro:



Questa reazione è estremamente sensibile. La sensibilità aumenta maggiormente se la soluzione d'oro viene riscaldata dopo l'aggiunta del cloruro stannoso.

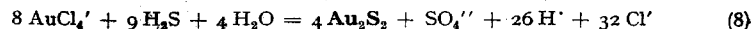
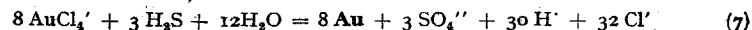
d*) con **acqua ossigenata** in soluzione alcalina precipita istantaneamente l'oro finemente suddiviso



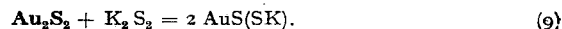
Il metallo precipitato si presenta a luce incidente colorato in bruno nero, per trasparenza in verde azzurro.

e) con **idrogeno solforato** alla ebollizione dà un precipitato bruno di oro metallico; a freddo invece precipita il solfuro nero.

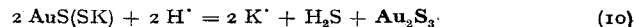
Le reazioni sono le seguenti:



Per riscaldamento coi polisolfuri alcalini il solfuro d'oro si scioglie facilmente dando solfoaurati contenenti l'ione AuS_2' :



Nel polisolfuro ammonico si scioglie difficilmente. Il solfosale acidificato riprecipita il solfuro, che non è più quello primitivo, ma presenta color giallo-bruno, è insolubile negli acidi, solubile nell'acqua regia:



f) Le reazioni microchimiche dell'oro sono poco caratteristiche per cui non le descriviamo.

I composti solidi d'oro sono facilmente riducibili e danno sul carbone globulo metallico duttile. L'oro si separa anche per semplice riscaldamento.

PIATINO

peso specif. = 21,5

punto di fusione = 1771°

Il platino si trova in natura solo allo stato nativo spesso associato all'iridio al rodio, all'osmio, al rutenio ed al palladio.

Il platino si scioglie solo nell'acqua regia e nei suoi composti può essere bi e tetravalente. Il carattere basico del platino è poco accentuato, per cui i suoi cationi hanno scarsa importanza. Sono invece importanti gli anioni complessi che esso forma cogli alogeni, PtCl_4'' e PtCl_6'' , contenenti rispettivamente il platino bivalente e tetravalente. Il secondo anione è il più stabile ed il più importante. Tratteremo quindi soltanto delle reazioni di questo.

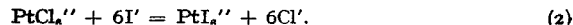
Reazioni dell'ione PtCl_6'' .

Il più importante dei composti contenenti questo ione è l'acido cloroplatinico H_2PtCl_6 . Si ottiene sciogliendo sopra un bagno maria il platino in acqua regia con eccesso di acido cloridrico ed evaporando fino a consistenza sciropposa. Nel raffreddamento si separa una massa cristallina rosso bruna. Ordinariamente si fanno soluzioni al 5 o al 10% che:

a*) con gli ioni potassio o ammonio danno un precipitato cristallino giallo di cloroplatinato potassico o ammonico:



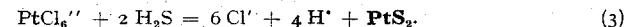
b*) con ioduro potassico danno una colorazione intensa rosso scura dovuta alla formazione dell'anione iodoplatinico PtI_6'' :



La reazione, molto sensibile, è però impedita dalla presenza di idrogeno solforato acido solforoso, iposolfiti, cloruro mercurico.

c) con nitrato d'argento danno precipitato di cloroplatinato d'argento Ag_2PtCl_6 giallo chiaro, insolubile in ammoniaca, solubile negli iposolfiti e cianuri alcalini.

d) con idrogeno solforato danno un precipitato nero di solfuro:



Il solfuro di platino è insolubile negli acidi, solubile in acqua regia, difficilmente solubile nei solfuri alcalini, si scioglie più facilmente nei polisolfuri, formando solfosali decomponibili dagli acidi con riprecipitazione del solfuro di platino.

e) L'acido cloroplatinico si differenzia da quello cloroaurico per una maggiore stabilità rispetto ai riducenti, per es. il solfato ferroso. L'acido cloroplatinico non viene da questo ridotto in soluzione acida, come l'acido cloroaurico, ma solo in soluzione alcalina. Con altri riducenti, acido formico, glicerina e soda caustica, cloruro stannoso, viene ridotto a platino metallico. Per azione del cloruro stannoso e di altri riducenti si forma una soluzione colloidale di platino. Estruendo la soluzione con etere la colorazione passa in esso, diluendo con acqua precipita una «porpora di platino» di color cioccolato e di composizione variabile. Con questa reazione si possono riconoscere 10^{-7} gr. di platino in un cm^3 di liquido.

f) Per la ricerca microchimica si impiega il cloroplatinato potassico.

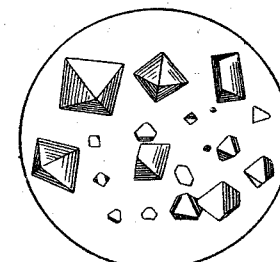
Il cloruro potassico dà con le soluzioni d'acido cloroplatinico dei bei cristalli ottaedrici colorati in giallo-citrino (sens. 0,6 μg). I cristalli sono rappresentati dalla fig. 49.

Nelle soluzioni diluite ha grande importanza la concentrazione del reattivo. Le soluzioni contenenti 0,1% di cloruro di platino devono essere evaporate fino ad un terzo del volume primitivo. Le soluzioni molto diluite vanno evaporate fino a piccolo volume e poi l'evaporazione completata fino a secco a temperatura ordinaria. Alitando sopra il residuo secco rimasto si portano in soluzioni i sali di potassio presenti, mentre restano soltanto i cristalli di cloroplatinato. Procedendo in questo modo si ottengono dei cristalli di grandezza e perfezione sorprendenti anche in condizioni poco favorevoli.

I composti solidi di platino vengono facilmente decomposti con separazione del metallo; così sul carbone si formano pagliuzze metalliche grigie.

SEPARAZIONE DEL SECONDO GRUPPO IN PRESENZA DELL'ORO E DEL PIATINO

Qualora assieme all'arsenico, all'antimonio e allo stagno fossero presenti l'oro ed il platino la separazione riesce facile approfittando della insolubilità del solfuro d'oro (Au_2S_3) e di quello di platino PtS_2 in acido cloridrico (1:1) bollente. Nel trattamento del precipitato dei solfuri del II gruppo con acido cloridrico della suddetta



(ingrand. 120 volte)

Fig. 49.

concentrazione rimangono quindi indisciolti i solfuri d'oro, di platino, e di arsenico. L'antimonio e lo stagno passati in soluzione allo stato di cloruri, si riconoscono come è stato detto a pag. 140. I solfuri di arsenico, di oro e di platino si sciolgono in acqua regia, si evapora l'acido e si concentra la soluzione.

Da questa soluzione si precipita il **platino** allo stato di cloroplatinato ammonico aggiungendo una soluzione concentrata di cloruro ammonico.

Il filtrato ottenuto dopo separazione del cloroplatinato si rende alcalino con ammoniaca, si addiziona ancora di alcuni cm. di soluzione concentrata di ammoniaca e poi a goccia a goccia di una soluzione di cloruro ammonico e cloruro di magnesio. Un precipitato bianco cristallino di arseniato ammonico-magnesiaco ci dà l'indizio della presenza dell'**arsenico**.

Filtrato il precipitato di arseniato ammonico-magnesiaco, al liquido si aggiunge qualche cm. di soluzione satura di acido ossalico e si evapora a piccolo volume. Se il liquido reagisce ancora alcalino si aggiunge dell'altro acido ossalico fino a netta reazione acida al tornasole. Si diluisce il liquido con acqua fino a raddoppiare il volume e si riscalda a bagno maria per alcuni minuti. In presenza d'oro si forma un precipitato rosso.

TABELLA IV — Trattamento del II Gruppo in presenza di oro e platino

Il precipitato, As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , SnS , SnS_2 , Au_2S_3 , PtS_2 , si scalda con acido cloridrico 1:1 e si filtra:			
SOLUZIONE: Sb^{+++} , Sn^{++} e Sn^{++++} si evapora l'eccesso d'acido e si tratta con zinco. Se rimane un residuo nero si tratta con acido cloridrico diluito:		RESIDUO: As_2S_3 , As_2S_5 , Au_2S_3 , PtS_2 si scioglie in acqua regia, si evapora l'acido, si concentra la soluzione e si aggiunge cloruro ammonico in soluzione concentrata.	
RESIDUO: Sb , sciolto in acqua regia si evapora a b. m.; si riprende con acido cloridrico e si satura con acido solfidrico. Un precipitato aranciato ci fa riconoscere l' antimonio	SOLUZIONE: Sn^{++} , con cloruro mercurico dà precipitato bianco di cloruro mercurioso, o grigio di mercurio. Si riconosce lo stagno	SOLUZIONE: As^{+++} , As^{++++} , Au^{+++} si rende fortemente alcalina con ammoniaca e poi si aggiunge una soluzione di cloruro ammonico e di cloruro di magnesio:	PRECIPITATO: $(NH_4)_2PtCl_6$ giallo cristallino. Si riconosce il platino
		PRECIPITATO: NH_4MgAsO_4 bianco cristallino. Si riconosce l' arsenico	SOLUZIONE: Au^{+++} si aggiunge acido ossalico fino a reazione acida e si scalda a b. m. per alcuni minuti. Un precipitato rosso ci dà l'indizio della presenza dell' oro .

(*) La presenza del platino è facilmente riconoscibile dal fatto che la miscela dei solfuri riprecipitata dai solfosali è colorata in bruno.

III GRUPPO. — Gruppo dell'alluminio. — Ioni che precipitano allo stato di idrati con ammoniaca in presenza di cloruro ammonico.

CARATTERI ANALITICI DEL GRUPPO. — Appartengono a questo gruppo i metalli alluminio, ferro e cromo come cationi trivalenti. Questi cationi precipitano con l'ammoniaca allo stato di idrato, insolubile nell'eccesso di reattivo. Operando in presenza di una quantità notevole di cloruro ammonico si impedisce, come diremo in seguito, la precipitazione allo stato di idrato del magnesio e del manganese eventualmente presenti.

Precipita pure, in questo gruppo, l'uranio come uranato d'ammonio $(NH_4)_2U_2O_7$. Di questo elemento, per la sua minor importanza, tratteremo solo brevemente.

In questo gruppo sono compresi ancora: titanio, indio, berillio, torio, zirconio, ittrio, erbio, cerio, lantanio, didimio, tantalio e niobio di cui daremo nell'appendice le principali caratteristiche analitiche.

Qualora siano presenti determinati anioni (fosforico, borico, silicico, fluoridrico, fluosilicico, ossalico, ecc.), possono precipitare in questo gruppo, allo stato dei rispettivi sali, alcuni cationi (calcio, stronzio, bario, magnesio) che, nelle condizioni normali, si ritrovano nei gruppi successivi. Questo è dovuto al fatto che il terzo gruppo è il primo che si eseguisce in ambiente alcalino. Diventa così possibile la precipitazione dei suddetti sali che sono insolubili nell'acqua, ma solubili nelle soluzioni acide.

ALLUMINIO

peso specif. = 2,70; punto fus. = 658°; punto eboll. = 1800°

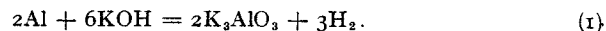
L'alluminio è straordinariamente diffuso in natura, si trova in tutte le specie di terreni e come parte costitutiva di molti minerali soprattutto silicati. Fra questi ultimi presentano la maggior importanza i *feldspati* (es. *ortoclasio* $KAlSi_3O_8$, *albite* $NaAlSi_3O_8$) e le *miche* (es. *muscovite*: $KH_2Al_3(SiO_4)_3$), che sono i componenti di moltissime rocce ed i loro prodotti di decomposizione come il *caolino* $H_2Al_2(SiO_4)_2 \cdot H_2O$ che è il principale costituente delle argille.

Importanti sono anche gli idrati d'alluminio: la *idrargillite* $Al(OH)_3$ monoclina, la *bauxite* $Al_2O(OH)_4$, che costituisce la materia prima dalla quale si estrae l'alluminio e il *diaspore* $AlO(OH)$ rombico. Il *corindone* Al_2O_3 romboedrico, isomorfo con Fe_2O_3 e Cr_2O_3 , oltre che per la durezza, è notevole per il fatto che, colorato da tracce di sostanze estranee in tinte diverse, costituisce gemme pregiate: *rubino* (rosso), *zaffiro* (azzurro), *smeraldo* (verde), *ametista orientale* (violetto), *topazio orientale* (giallo) da

non confondersi col topazio $\text{Al}_2(\text{F},\text{OH})_2\text{SiO}_4$ rombico. Una soluzione solida di corindone ed ematite costituisce lo smeriglio.

Vanno ricordati ancora la *criolite* $(\text{AlF}_2\text{Na}_3)$ e lo *spinelio* $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Mg}$ monometrico, isomorfo con la magnetite $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Fe}$.

L'alluminio metallico è bianco argenteo, in massa compatta ed allo stato puro non si ossida nemmeno al rosso. Tracce di certe sostanze estranee lo rendono facilmente attaccabile anche dagli agenti atmosferici. Si scioglie facilmente nell'acido cloridrico formando cloruro e svolgendo idrogeno, difficilmente nel solforico e più difficilmente ancora nel nitrico. Nelle soluzioni di idrato sodico e potassico si scioglie facilmente dando idrogeno e alluminato:



L'alluminio è solo trivalente, dà il solo ossido Al_2O_3 , difficilmente solubile negli acidi, che si ottiene arroventando l'idrato. Il modo migliore di sciogliere il sesquiossido d'alluminio è la fusione con bisolfato che rende la massa solubile in acqua (vedi pag. 91).

L'idrato d'alluminio è una base estremamente debole, per questa ragione i sali di alluminio sono in soluzione assai idrolizzati e quindi danno reazione acida. Se anche l'acido è debole l'idrolisi è completa e allora il sale in presenza di acqua si scinde completamente: ciò si verifica per il carbonato, il nitrito, il solfuro e parecchi altri sali. Il solfuro di alluminio si può ottenere però facilmente per via secca.

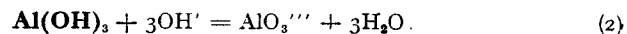
L'idrato d'alluminio ha carattere anfotero comportandosi, oltre che da base, anche da acido disciogliendosi nelle basi forti.

Reazioni dell'ione Al^{+++} .

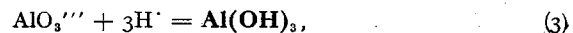
Le soluzioni contenenti l'ione Al^{+++} danno:

a*) con **idrati alcalini** e con **ammoniaca** un precipitato bianco voluminoso, solubile negli acidi e nell'eccesso di idrato alcalino, non di ammoniaca.

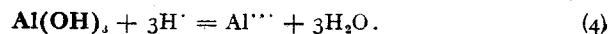
La soluzione negli alcali avviene secondo lo schema:



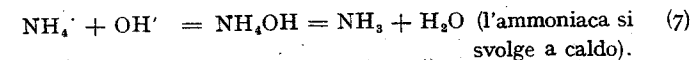
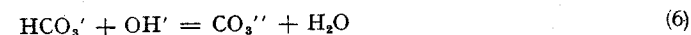
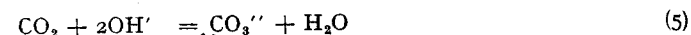
Trattando la soluzione di alluminato con acidi riprecipita l'idrato:



che poi si scioglie nell'eccesso d'acido:

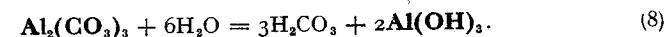


Dalla soluzione di alluminato precipita l'idrato d'alluminio, anche se si fa gorgogliare in essa dell'acido carbonico o se si aggiunge di bicarbonato sodico o di cloruro ammonico. Queste sostanze agiscono da precipitanti dell'idrato perchè sottraggono gli ioni ossidrilici e quindi spostano verso sinistra l'equilibrio della (2). La sottrazione degli ossidrilioni avviene secondo le equazioni:



L'idrato d'alluminio presenta in modo notevole il carattere di sostanza colloidale e tende quindi a formare idrogeli insolubili e idrosoli solubili in acqua. Per ottenere la formazione dell'idrogelo e poter separare per filtrazione l'idrato, è necessario eseguire la precipitazione in presenza di un eccesso di cloruro ammonico.

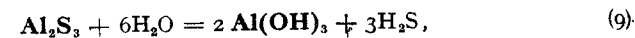
b) con **carbonato alcalino** un precipitato di idrato in seguito alla completa idrolisi del carbonato d'alluminio:



L'acido carbonico si svolge dalla soluzione sotto forma di anidride.

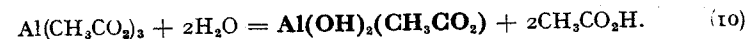
c) con **acido solfidrico** nessun precipitato.

d) con **solfuro ammonico** un precipitato di idrato di alluminio perchè il solfuro si idrolizza completamente in presenza d'acqua:



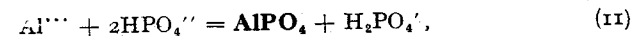
l'acido solfidrico si elimina allo stato gassoso.

e) con **acetati alcalini** nessun precipitato, ma per ebollizione si separa un precipitato voluminoso di acetato basico di alluminio:

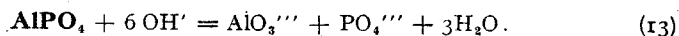
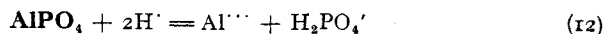


Per raffreddamento il precipitato si ridiscioglie.

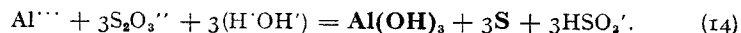
f) con **fosfato bisodico** un precipitato di fosfato di alluminio trimetallico, gelatinoso:



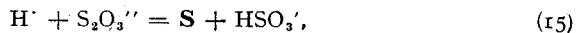
solubile negli acidi minerali e negli alcali caustici, insolubile nell'acetico (diff. da Ca, Sr, Ba, Mg):



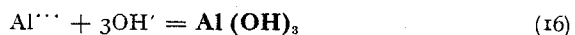
g) con **tiosolfato sodico**, all'ebollizione, un precipitato di idrato di alluminio misto a zolfo:



Questa reazione avviene per la grande tendenza degli ioni H^+ a combinarsi con quelli $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ secondo lo schema:

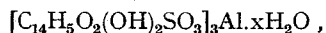


e degli ioni OH^- con quelli Al^{+++} per dare idrato:



Gli ioni H^+ e OH^- sono presenti in piccolissima quantità nell'acqua e si riformano continuamente durante la reazione per decomposizione di questa.

h) Con **alzarinsolfonato di sodio** si ottiene la reazione più sensibile dei sali d'alluminio. Questa reazione è basata sulla formazione di un precipitato purpureo voluminoso della formola:



che si ottiene trattando un sale d'alluminio in soluzione neutra oppure acetica con alzarinsolfonato di sodio.

I sali rossi che alcuni metalli (Ca, Sr, Ba, Zn, Mg e altri) danno con l'alzarinsolfonato non disturbano la ricerca dell'alluminio perchè sono solubili a freddo in acido acetico diluito. Ciò vale per i fosfati e per i sali di cromo e di ferro trivalente. Questi possono essere talvolta tenuti in soluzione mediante aggiunta di acido citrico. Se la soluzione reagisce acida si aggiunge ammoniaca fino alla comparsa della colorazione porpurea. In presenza di cobalto è conveniente evitare l'impiego di un forte eccesso di ammoniaca, perchè il precipitato contenente cobalto, che si forma in queste condizioni, è insolubile in acido acetico. Nell'eseguire questa reazione è invece conveniente l'impiego di sali ammoniaci (meglio il nitrato) che facilitano la deflocculazione del precipitato. Il reattivo può essere preparato sciogliendo nella minor quantità possibile di acqua 100 gr. di nitrato ammonico e separatamente 4 gr. di alzarinsolfonato di sodio. Le soluzioni filtrate vengono unite e diluite con acqua a 350 cm³. A questa miscela si aggiungono 50 cm³ di acido acetico e successivamente, con continua agitazione, 50 cm³ di ammoniaca norm. indi si porta a 500 cm³ e dopo almeno 24 ore si filtra.

Se la soluzione in esame reagisce acida, viene evaporata a secco ed il residuo ripreso con acqua, se è necessario, filtrato. Il reattivo viene aggiunto in volume eguale a quello della soluzione in esame.

Con una diluizione di 1:100.000 appare subito un precipitato rosso chiaro, con una diluizione di 1:1.000.000 dopo 30-60 secondi, con soluzioni più diluite ancora, dopo 5-30 minuti. Per facilitare il riconoscimento del precipitato si osserva il liquido per trasparenza contro lo sfondo del cielo.

l) Per la **ricerca microchimica** si ricorre alla formazione del *sol-fato di alluminio e potassio* oppure di quello di *alluminio e cesio*.

Si provoca la formazione dell'allume potassico trattando una goccia della soluzione con bisolfato potassico finemente suddiviso, che dà luogo alla formazione di cristalli monometrici molto ben formati grandi, incolori, ottaedrici, i cui spigoli sono talvolta limitati da facce di icositetraedro.

Il reagente deve essere adoperato in leggero eccesso affinchè non tutto passi in soluzione. Se in questo modo non si ha la formazione dei cristalli caratteristici, si evapora una nuova goccia fino a secco, al residuo si aggiunge un granellino del reattivo finemente suddiviso, indi si inumidisce la massa alitandovi sopra. Lasciato per alcun tempo a sè il residuo col reattivo, i cristalli ottaedrici finiscono col formarsi. I cristalli del reattivo non possono essere confusi con quelli di allume perchè presentano la forma di tavole esagonali. Gli allumi di cromo e quello ferrico cristallizzano in queste condizioni assai difficilmente per cui non danno occasione ad errore. Disturba invece la presenza di cristalli di gesso e quindi la presenza di calcio.

La reazione dell'allume di cesio è più sensibile (0,08 µg. di alluminio) e se ne provoca la formazione aggiungendo ad una goccia della soluzione in esame una goccia di soluzione satura di bisolfato di cesio ottenuta evaporando del cloruro di cesio con acido solforico concentrato. La forma dei cristalli è la stessa di quelli dell'allume potassico salvo che i cristalli sono più piccoli. Ciò deriva dalla solubilità minore dell'allume di cesio; alla stessa causa è dovuta la maggiore sensibilità della reazione.

Tutte le reazioni precedenti non si ottengono qualora sia presente nella soluzione acido tartarico, citrico, malico, zucchero, amido e parecchie altre sostanze organiche. Con queste l'alluminio si combina venendo a far parte di anioni complessi e nel liquido non si ritrovano quindi più gli ioni Al^{+++} . Per questa ragione si preterisce, qualora siano presenti nella miscela in esame sostanze organiche (la sostanza per arroventamento in tubicino annerisce), distruggerle per calcinazione prima di iniziare la ricerca sistematica dei cationi.

I composti solidi d'alluminio danno, per riscaldamento con carbonato sodico sul carbone, l'ossido, bianco, difficilmente fusibile.

L'ossido trattato con una goccia di nitrato di cobalto dà a fiamma ossidante colorazione azzurra (vedi pag. 80).

Quando la quantità d'alluminio è assai piccola, è conveniente procedere nel modo seguente: si inumidisce una pallottolina di carta da filtro con la soluzione d'alluminio e una quantità estremamente piccola di soluzione diluitissima di nitrato di cobalto. La carta viene essicata in una capsula di porcellana sopra il becco Bunsen e bruciata completamente; il residuo fortemente arroventato, rimane allo stato di cenere azzurra. Coi cloruri si può avere occasione di errore. Per ciò, per eseguire questo saggio coi composti difficilmente solubili come l'idrato, conviene trattarli con acido nitrico.

Nella perla al sal di fosforo e al borace e per riscaldamento nella fiamma Bunsen, i sali d'alluminio non danno reazioni caratteristiche.

CROMO

peso spec. = 7,00; punto fus. = 1515°-1700°; punto eboll. = 2200°

Il cromo esiste in natura prevalentemente allo stato di *chromite*: ($\text{Cr}_2\text{O}_3\text{FeO}$) isomorfa cogli spinelli, più raramente come *crocoite* (PbCrO_4).

Il cromo metallico si presenta come massa bianco-argentea dura, si scioglie nell'acido cloridrico e nel solforico con sviluppo di idrogeno, è invece insolubile nell'acido nitrico e in generale negli acidi aventi proprietà ossidanti. Dopo immersione nell'acido nitrico ed altri trattamenti, questo metallo mostra il fenomeno della passività. Estremamente resistenti all'azione degli acidi sono le sue leghe col ferro. Il cromo presenta parecchi gradi di ossidazione (due, tre, sei) e forma quindi molti ioni. Tra questi abbiamo i cationi Cr^{++} dei sali *chromosi* e Cr^{+++} dei *chromici*, gli anioni: CrO_2^- , che corrisponde all'idrato di cromo trivalente considerato come acido; CrO_4^{--} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$, degli acidi cromico e bicromico nei quali il cromo è esavalente; CrO_5^- dell'acido perchromico instabilissimo.

Il catione bivalente Cr^{++} è pochissimo stabile, si può ottenere solo usando cautele speciali; le sue soluzioni acquose possono ossidarsi anche fuori del contatto dell'aria svolgendo idrogeno; le sue reazioni si trascurano quindi in chimica analitica.

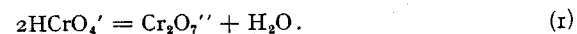
Il catione trivalente Cr^{+++} si riannoda agli altri cationi trivalenti di questo gruppo, cioè Al^{+++} e Fe^{+++} : è più forte del primo ma più debole del secondo.

I sali cromici derivano dall'ossido Cr_2O_3 , verde, insolubile in tutti gli acidi (vedi pag. 91).

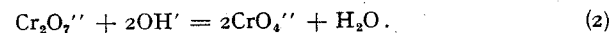
L'ione CrO_2^- è contenuto nei cromiti, composti poco stabili. I cromiti alcalini si formano nella dissoluzione dell'idrato cromico negli alcali.

L'ione CrO_4^{--} è colorato in giallo, presenta delle analogie con l'ione SO_4^{--} , ad es. per la solubilità dei sali. In soluzione alcalina o neutra è molto stabile, si forma quindi nella fusione alcalina di qualsiasi composto di cromo in presenza di aria o meglio di ossidanti (vedi pag. 153).

Il secondo atomo d'idrogeno dell'acido cromico ha carattere assai debole, in ambiente acido vengono a prevalere grandemente sugli ioni CrO_4^{--} gli ioni HCrO_4^- ; questi ultimi si riuniscono a formare l'ione bicromico $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ colorato in giallo arancio:

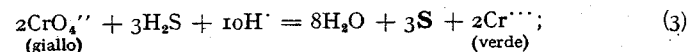


Aggiungendo dell'acido ad una soluzione di cromato, questa passa quindi dal giallo all'arancio; il colore primitivo ritorna per aggiunta di alcali:

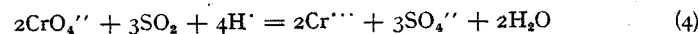


L'anione cromico viene ridotto dai riducenti a catione trivalente. La soluzione passa allora dal giallo al verde colore proprio dell'ione Cr^{+++} .

La riduzione si può ottenere con l'acido solfidrico:

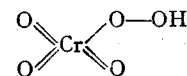


con l'anidride solforosa:



ed altri riducenti.

La costituzione dell'acido perchromico azzurro, che si forma trattando le soluzioni acide di cromati con acqua ossigenata, non è ancora nota con certezza, sembra probabile la struttura:



L'importanza di questo ione è d'altronde piccolissima.

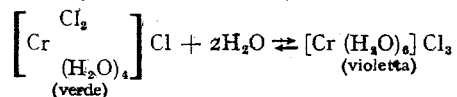
Delle reazioni degli ioni CrO_4^{--} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ diremo più dettagliatamente nella descrizione degli anioni.

Reazioni dell'ione Cr^{+++} .

L'ione Cr^{+++} è colorato in verde. Le soluzioni dei composti trivalenti del cromo presentano però colorazione verde o violetta secondo le condizioni nelle quali sono state preparate.

Il passaggio dalla colorazione verde a quella violetta della soluzione

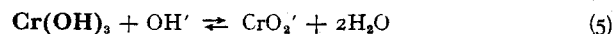
del cloruro di cromo idrato, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, è stato spiegato da Verner come una reazione reversibile d'idrolisi secondo l'equazione:



Le soluzioni dei composti cromatici sono in generale in un primo tempo verdi, a lungo andare divengono violette, ma tornano verdi se riscaldate per qualche tempo all'ebollizione.

Una soluzione contenente l'ione Cr^{+++} :

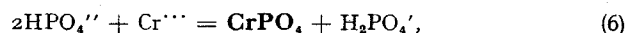
a*) con **idrati alcalini, ammoniaca, carbonati alcalini, solfuro ammonico, o iposolfito sodico** all'ebollizione dà un precipitato grigio-verde di idrato $\text{Cr}(\text{OH})_3$, solubile negli acidi e negli idrati alcalini, in questi ultimi con formazione di cromiti verdi:



Il carattere acido del cromo è assai più debole di quello dell'alluminio, quindi il cromito viene idrolizzato completamente per ebollizione a differenza dell'alluminato. Questo comportamento ci permette di separare il cromo dall'alluminio.

L'idrato di cromo viene sciolto da grandi quantità di ammoniaca con colorazione violetta; questa colorazione è dovuta alla formazione di cationi cromo-ammonici. Per ebollizione di questa soluzione riprecipita completamente l'idrato.

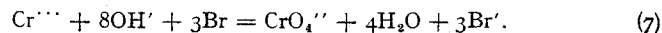
b) con **fosfato alcalino** dà precipitato di fosfato cromatico verde:



solubile negli alcali e negli acidi.

c) con **acetati alcalini** non dà precipitato nè a freddo nè a caldo. Se nella soluzione sono presenti in grandi quantità sali di ferro e di alluminio, il cromo precipita quantitativamente assieme ad essi allo stato di sale basico. Se invece predomina il cromo, una parte soltanto di esso precipita come sale basico e il filtrato contiene ancora una quantità notevole di alluminio, ferro e cromo. In presenza di cromo la precipitazione dell'alluminio e del ferro con gli acetati alcalini è incompleta.

d*) Con **acqua di bromo** la soluzione di idrato di cromo negli alcali passa da verde a gialla perchè l'anione cromoso si trasforma in anione cromatico:



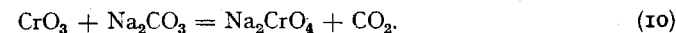
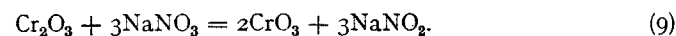
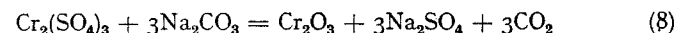
La stessa reazione si ottiene anche con l'acqua di cloro e con il perossido d'idrogeno.

e) Per la **ricerca microchimica** si usa la reazione dell'ione cromatico o bicromatico descritta a pag. 99.

I composti solidi di cromo si trasformano per fusione con soda e nitrato potassico nel cromato alcalino giallo. Questa trasformazione si eseguisce ponendo un miscuglio di una parte della sostanza con una parte di nitrato potassico e quattro parti di carbonato sodico secco sopra una lamina di platino e scaldando fino a fusione tranquilla.

Il colore giallo della massa non è un criterio sufficiente per individuare la presenza del cromo. Per confermarla si riscalda con acqua il prodotto della fusione. La soluzione ottenuta si separa per filtrazione dal residuo insolubile e, dopo acidificazione con acido acetico, si tratta con acetato di piombo. In presenza di cromato si ottiene un precipitato giallo di cromato di piombo. Per il comportamento della fusione in presenza di sali di manganese confrontare quanto è detto a pag. 173.

Il meccanismo del processo è il seguente: dapprima il nitrato passa a nitrito cedendo ossigeno che trasforma il cromo da trivalente ad esavalente. Il cromo esavalente ha carattere metalloidico per cui sposta l'anidride carbonica del carbonato alcalino. Le equazioni del processo sono le seguenti:



I composti di cromo danno per riscaldamento sul carbone l'ossido verde infusibile.

La perla al sal di fosforo od al borace scioglie i composti di cromo assumendo colorazione verde.

FERRO

peso spec. = 7,88; punto di fus. = 1530°; punto eboll. = 3235°

Il ferro si trova raramente nativo in alcune meteoriti ed in alcuni basalti assieme a nichelio, cobalto, carbonio, zolfo e fosforo. I minerali di ferro sono però assai diffusi, fra essi i più importanti sono gli ossidi e i solfuri.

Ricordiamo fra gli ossidi: l'*ematite* $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ romboedrica, isomorfa col corindone; la *magnetite* $[\text{Fe}_3\text{O}_4]$ monometrica, isomorfa con lo spinello, la *göthite* $[\text{FeO}(\text{OH})]$ rombica isomorfa col diasporo, la *limonite* $\text{Fe}(\text{OH})_3$; tra i solfuri: la *pirite* FeS_2 monometrica e la *marcasite* FeS_2 rombica. Il bisolfuro di ferro è quindi dimorfo.

Ricordiamo ancora la *siderite* $[\text{FeCO}_3]$ romboedrica, isomorfa con la calcite.

Il ferro si trova allo stato ferroso in numerosi minerali silicati verdi tra cui ricordiamo l'*olivina* $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, il *serpentino* $\text{H}_4(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_9$ e il granato, più comune l'*almandino* $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$; allo stato ferrico in molti altri silicati tra cui il granato ferrico (*andradite*) $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$, ed inoltre nell'*argilla* e nei *porfidi* ai quali impartisce la caratteristica colorazione rossa.

Il ferro si trova anche in molte acque minerali (ferruginose) sotto forma di bicarbonato ferroso che si forma nella dissoluzione della siderite per opera delle acque contenenti acido carbonico. All'aria il bicarbonato si ossida e si decompone dando idrato ferrico e acido carbonico.

Il ferro metallico del commercio è sempre impuro di carburo, solfuro, fosforo e silicio di ferro: Allorchè si scioglie il ferro commerciale negli acidi si svolgono piccole quantità di idrocarburi, di idrogeno solforato, di idrogeno fosforato, di idrogeno siliciato che impartiscono un odore caratteristico all'idrogeno che si sviluppa e rimane quasi sempre un residuo costituito da carbonio. L'aggiunta di piccole tracce di altri elementi varia grandemente le proprietà del ferro. Il ferro nelle sue combinazioni si comporta da bivalente e da trivalente, funziona anche da esavalente nei ferrati, nei quali forma l'ione FeO_4^{2-} estremamente instabile.

Corrispondono a queste valenze gli ossidi: FeO , ferroso, nero, Fe_2O_3 ferrico, rosso bruno e Fe_3O_4 , ossido ferroso-ferrico, nero. Di essi il primo è facilmente solubile negli acidi, gli altri due più difficilmente, anzi le loro varietà minerali si sciolgono nell'acido cloridrico concentrato solo se sono assai finemente polverizzate, e sempre con estrema difficoltà.

Il ferro si scioglie in tutti gli acidi, anche deboli.

Il ferro dà due serie di composti: i *sali ferrosi* che contengono l'ione Fe^{2+} e i *ferrici* con l'ione Fe^{3+} . I primi si ottengono sciogliendo il ferro fuori del contatto dell'aria negli acidi che non hanno proprietà ossidanti. I secondi si ottengono facendo agire degli ossidanti sopra i corrispondenti sali ferrosi (vedi: **Ossidazione a), b), d)**, pag. 24 e seguenti).

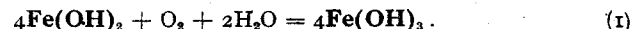
L'ione ferroso è poco stabile e già all'aria i composti ferrosi divengono ferrici.

Reazioni dell'ione Fe^{2+} .

Le reazioni di questo ione si possono eseguire con una soluzione di solfato ferroso $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oppure con una di sale di Mohr $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

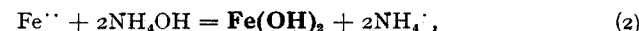
Le soluzioni contenenti l'ione ferroso presentano una debolissima colorazione verde e:

a) con **idrati alcalini** danno precipitato bianco di idrato, che all'aria cambia colore perchè si ossida rapidamente a idrato ferrico bruno rossastro:



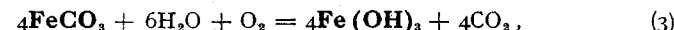
Si passa dapprima attraverso un composto intermedio $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3$ nero verdastro, la cui anidride è l'ossido salino Fe_3O_4 .

b) con **ammoniaca** danno pure un precipitato di idrato ferroso. La precipitazione avviene secondo l'equazione:



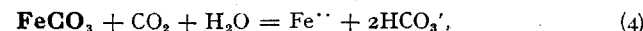
allorchè il prodotto ionico $C_{\text{Fe}^{2+}} \times (C_{\text{OH}^-})^2$ raggiunge il valore del prodotto di solubilità dell'idrato ferroso (confr. pag. 45 e seguenti). Gli ioni NH_4^+ che vediamo formarsi nella reazione (2) fanno diminuire la dissociazione dell'ammoniaca, per cui si giunge ben presto ad avere una concentrazione C_{OH^-} inferiore a quella necessaria per raggiungere il prodotto di solubilità. Per questo la presenza di sali ammoniaci in quantità notevole impedisce la precipitazione dell'ione ferroso con ammoniaca. Ciò si verifica anche per gli ioni Mn^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} .

c) con **carbonati alcalini** danno un precipitato bianco di carbonato ferroso, stabile allo stato secco. In presenza di acqua e di ossigeno si scinde subito secondo l'equazione:



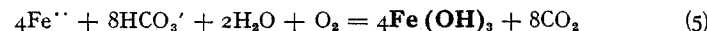
per questo all'aria il carbonato diviene dapprima verde scuro e poi rosso bruno.

Il carbonato ferroso è solubile nell'acido carbonico formando bicarbonato ferroso:



composto esistente in molte acque minerali. Queste acque allorchè vengono a contatto con l'aria si intorbidano e danno un deposito di idrato.

Questa decomposizione prodotta dall'ossigeno dell'aria è rappresentata dallo schema:



d) con **cianuro potassico** danno un precipitato rosso bruno di cianuro ferroso $\text{Fe}(\text{CN})_2$ che a caldo si scioglie in un eccesso di reattivo formando l'ione ferrocianidrico giallo:



e) con **ferrocianuro potassico** danno un precipitato bianco di ferrocianuro ferroso potassico $\text{FeK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Se il sale ferroso è in forte eccesso il precipitato è ancora bianco, ma costituito da ferrocianuro ferroso $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Il precipitato è però quasi sempre azzurrastro per la presenza di piccole quantità di sali ferrici e, anche se non lo è, diventa rapidamente azzurro per ossidazione spontanea all'aria.

f*) con **ferricianuro potassico** danno un precipitato azzurro scuro (azzurro di Turnbull) insolubile negli acidi. Il complesso è però decomposto dagli alcali. È questa la reazione più sensibile dei composti ferrosi.

g) L'**idrogeno solforato** dalle soluzioni acide dei sali ferrosi non precipita il solfuro ferroso nero, dalle neutre solo in tracce. La precipitazione viene resa assai più abbondante dall'aggiunta di acetato sodico. Il solfuro ferroso viene decomposto dall'acido acetico con sviluppo di idrogeno solforato.

h) con **solfuro ammonico** danno un precipitato di solfuro ferroso, nero.

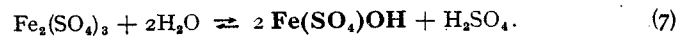
i) La **ricerca microchimica** si fa dopo aver trasformato il sale ferroso in ferrico (vedi: **Reazioni dell'ione ferrico m)** pag. 158).

I **composti solidi del ferro bivalente**, vengono ridotti a metallo (pagliuzze grigie) per riscaldamento sul carbone. Queste pagliuzze si possono distinguere da quelle di altri metalli per il comportamento rispetto ad un magnete.

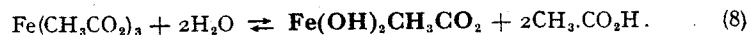
Le perle al sal di fosforo ed al borace dei composti ferrosi, per riscaldamento a fiamma ossidante, si vedono passare al giallo e al giallo-bruno. Questa colorazione impallidisce nel raffreddamento.

Reazioni dell'ione Fe^{+++} .

Per queste reazioni serve bene una soluzione di cloruro ferrico, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Le soluzioni acquose dei sali ferrici sono colorate in giallo-rossastro e reagiscono acide per idrolisi. L'idrato ferrico è quindi una base debole. La diluizione ed il riscaldamento facilitano l'idrolisi ed è per questo che tutte le soluzioni diluite dei sali ferrici separano, per ebollizione, sale basico bruno:



Se l'acido è molto debole, come l'acetico, l'idrolisi può essere completa e portare alla separazione quantitativa del ferro:

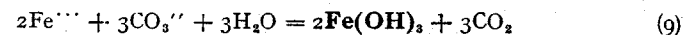


I sali basici vengono sciolti dagli acidi diluiti che spostando l'equilibrio verso sinistra li ritrasformano in sali neutri.

Le soluzioni contenenti l'ione Fe^{+++} :

a) con **idrati alcalini** o **ammoniaca** danno un precipitato bruno gelatinoso di idrato, facilmente solubile negli acidi diluiti, insolubile nell'eccesso di alcali caustici (diff. dall'alluminio).

b) con **carbonati alcalini** danno un precipitato d'idrato ferrico: da principio si forma un carbonato basico che ben presto perde tutto l'acido carbonico:

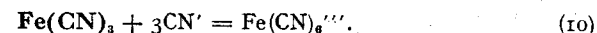


c) con **fosfato sodico** danno un precipitato di fosfato ferrico FePO_4 , giallo chiaro, insolubile nell'acido acetico, solubile invece negli acidi minerali. Gli alcali caustici non sciolgono il precipitato (diff. dall'alluminio), ma lo trasformano nell'idrato bruno.

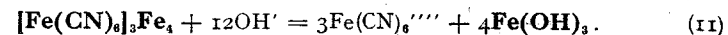
d) con **acetati alcalini** danno una colorazione bruna scura e per ebollizione separano il ferro come sale basico. La reazione di idrolisi è la (8) già scritta.

Le reazioni a), b), c) e d) in presenza di ossiacidi organici (tartarico, citrico, ecc.) e di alcoli polivalenti (glicerina, mannite, zuccheri) non avvengono perchè si formano sali complessi nei quali il ferro fa parte dell'anione.

e) con **cianuro potassico** danno precipitato rosso bruno di cianuro ferrico, solubile nell'eccesso con formazione dell'ione ferricianidrico:

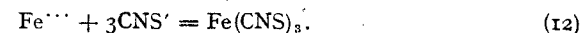


f*) con **ferrocianuro potassico** danno un precipitato di ferrocianuro ferrico, azzurro cupò, detto azzurro di Berlino (diff. dai sali ferrosi). Il precipitato è insolubile negli acidi (eccetto l'ossalico); gli alcali lo decompongono in ferrocianuro alcalino e idrato ferrico:



g) con **ferricianuri alcalini** danno solo colorazione bruna scura.

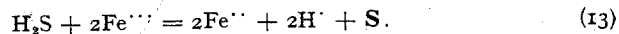
h*) con **solfocianato potassico** o **ammonico** danno una colorazione rosso sangue che viene estratta dall'etere. La colorazione è dovuta alla formazione di solfocianato ferrico indissociato:



Si deduce questo dal fatto che l'ione ferrico presenta un colore poco intenso e l'ione solfocianico è incolore. Questa ipotesi è confermata dalla

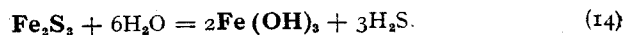
solubilità nell'etere del composto colorato. I sali fortemente dissociati per agitazione della soluzione acquosa con etere non passano in quest'ultimo. La reazione è molto sensibile, però non sempre sicura, dovendo essere esclusa la presenza di sostanze capaci di dare con l'ione ferrico o con l'ione solfocianico dei composti indissociati per es. i sali di mercurio. In presenza di molte combinazioni organiche ossigenate la reazione avviene solo in soluzione acida.

i*) con **idrogeno solforato** si riducono a composti ferrosi secondo lo schema:



Invece di precipitare il solfuro, il liquido si decolora e diviene lattiginoso per la formazione di zolfo finemente suddiviso.

l) con **solfuro ammonico** danno precipitato di solfuro ferrico Fe_2S_3 nero, solubile negli acidi diluiti, anche nell'acetico. Il solfuro ferrico si idrolizza lentamente a freddo, rapidamente a 100° :



m) Per la **ricerca microchimica** si usa la reazione descritta in f).

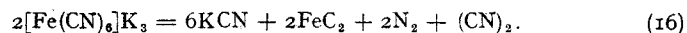
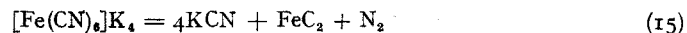
La ricerca si conduce nel seguente modo: la soluzione (eventualmente trattata con poco acido nitrico concentrato per ossidare il ferro bivalente) viene evaporata a secco e, dopo raffreddamento, trattata con ferrocianuro potassico.

Il campo di visione del microscopio deve essere ben scelto. Per quantità molto piccole di ferro si deve lasciare la soluzione per un certo tempo sul portaoggetti affinché i fiocchi di azzurro di Berlino si raggruppino e, per una data posizione dell'obbiettivo, vengano nel campo nel maggior numero possibile.

I **composti solidi del ferro trivalente** si comportano sul carbone ed alla perla, esattamente come quelli del ferro bivalente.

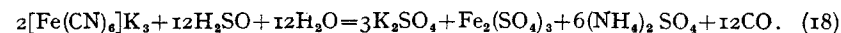
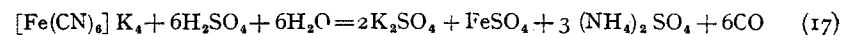
In presenza di sostanze organiche prima di procedere alla ricerca del ferro conviene decomporle per arroventamento, ottenendo così ferro e carbone. Trattando il residuo con acidi e filtrando, nel filtrato passa il ferro. In presenza di combinazioni ferri- e ferrocianidriche si devono distruggere completamente questi complessi. A tale scopo si possono usare diversi metodi:

a) **Decomposizione per arroventamento:**



Si tratta la massa arroventata con acqua e si filtra il residuo formato da carburo di ferro, si scioglie in acido cloridrico ottenendo cloruro ferroso e idrocarburi.

b) **Decomposizione per evaporazione con acido solforico concentrato.** L'evaporazione si fa in crogiuolo di porcellana fino a quando si inizia lo sviluppo di fumi bianchi di acido solforico:



Il residuo, formato da solfato alcalino, solfato ferroso o ferricoanidri, viene trattato con poco acido cloridrico concentrato, scaldato e addizionato a poco a poco d'acqua. In questo modo i solfati si sciolgono facilmente, ciò che non avviene trattandoli direttamente con acqua.

URANIO

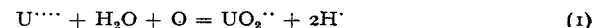
peso spec. = 18,7

punto fus. 1690°

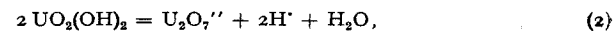
I minerali di uranio hanno assunto negli ultimi anni una importanza considerevole per l'estrazione del radio che in essi è sempre contenuto in piccole quantità; di essi ricordiamo solo l'*uraninite*, monometrica, la cui composizione molto complessa si può forse scrivere come uranato di piombo e uranio $(\text{U}, \text{Pb})_3(\text{UO}_4)_2$.

L'uranio, per la sua grande ossidabilità, è difficile da ottenersi allo stato puro, presenta parecchi gradi di ossidazione. Di questi hanno maggiore importanza la valenza quattro, corrispondente ai sali *uranosi*, e la sei, da cui derivano i sali d'*uranile*.

I sali uranosi derivano dall'ossido UO_2 bruno, che per parecchio tempo era stato confuso col metallo, contengono l'ione U^{++++} instabile all'aria perchè si ossida a ione uranile, il solo veramente stabile, che prende origine da quello uranoso secondo lo schema:

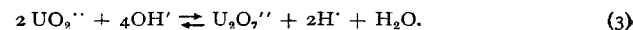


Dell'ione uranile conosciamo anche l'ossido UO_2O e l'idrato $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. Quest'ultimo si comporta anche come acido decomponendosi secondo la reazione:



come si deduce dal fatto che dalle soluzioni di sali d'uranile precipita, con idrati alcalini o ammoniaca, un uranato difficilmente solubile, es. $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Il passaggio dal catione uranile all'anione uranato avviene secondo lo schema:



Gli alcali spostano l'equilibrio verso destra cioè verso la formazione di ioni $U_2O_7^{''}$ mentre l'aggiunta di acidi riforma il catione.

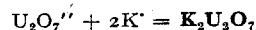
Ci occuperemo delle reazioni del solo ione uranile essendo i suoi composti i soli importanti dell'uranio.

Reazioni dell'ione $UO_4^{''}$

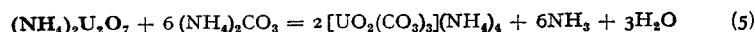
L'ione uranile è colorato in giallo quindi tutti i suoi sali presentano questa colorazione.

Le soluzioni dei sali d'uranile (si impiega comunemente il nitrato):

a*) con **idrati alcalini** od **ammoniaca** danno precipitato d'uranato alcalino giallo (vedi sopra):



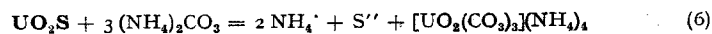
Gli uranati alcalini sono facilmente solubili nei carbonati alcalini, specialmente nel carbonato ammonico, in seguito alla formazione di sali complessi:



b) con **carbonati alcalini** o **d'ammonio** danno pure un precipitato d'uranato giallo che si discioglie nell'eccesso formando il complesso sopra detto.

c) con **idrogeno solforato** non danno precipitato.

d) con **solfuro ammonico** danno un precipitato di solfuro di uranile bruno, solubile negli acidi diluiti e nel carbonato ammonico



e) con **fosfato bisodico** danno un precipitato di fosfato di uranile UO_2HPO_4 giallo biancastro. In presenza di acetato d'ammonio il precipitato è costituito da fosfato di uranile e ammonio.

f*) con **ferrocianuro alcalino** danno un precipitato bruno di ferrocianuro di uranile $(UO_2)_2[Fe(CN)_6]$. Se la soluzione è diluita si ha solo una colorazione rosso bruna. Con idrati alcalini il precipitato diventa giallo in seguito alla formazione di uranato [diff. dai ferrocianuri di rame (vedi pag. 115) e di molibdeno (vedi pag. 341)]. Se è presente carbonato ammonico per ottenere questa reazione è necessario prima acidificare con acido acetico allo scopo di decomporre il carbonato.

g) coi **riducenti** (zinco, ecc.) divengono verdi riducendosi a sali uranosi.

h) Per la **ricerca microchimica** serve l'*acetato di uranile e di sodio* $Na(UO_2)(C_2H_3O_2)_3$ (sens. 0,1 µgr. di uranio).

La formazione dei cristalli descritti a pag. 198 a proposito delle reazioni del sodio) si ottiene aggiungendo alla soluzione, possibilmente non troppo acida, acetato di sodio. La sensibilità della reazione può superare i limiti predetti, se la soluzione viene concentrata fin quasi a secco.

I **composti di uranio** danno nella perla riducente sia al sal di fosforo che al borace colorazione da verde fino a verde azzurro. La perla al sal di fosforo a fiamma ossidante è giallo-verde e presenta fluorescenza verde.

La perla al borace a fiamma ossidante è gialla con fluorescenza verdastra.

Separazione degli elementi del III Gruppo.

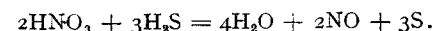
Il terzo gruppo ha come reattivo generale l'ammoniaca in presenza di cloruro ammonico, perciò precipitano in questo gruppo non solo gli elementi che l'ammoniaca in queste condizioni trasforma allo stato di idrati insolubili, ma anche molti composti che, solubili in ambiente acido, sono rimasti in soluzione nel primo e secondo gruppo, mentre nel terzo si separano diventando la soluzione alcalina.

Fra queste sostanze dobbiamo ricordare i sali degli acidi fosforico, silicico, fluoridrico, fluosilicico e ossalico, degli elementi di questo gruppo, degli alcalino terrosi e del magnesio.

È indispensabile quindi ricercare l'eventuale presenza di questi acidi nel precipitato del terzo gruppo perchè, quando qualcuno di essi è presente, si ha la possibilità di ritrovare il calcio, lo stronzio, il bario e il magnesio in questo gruppo piuttosto che nel V e nel VI.

Procedimento analitico. — Il liquido proveniente dai gruppi precedenti viene fatto bollire per eliminare l'acido solfidrico, finchè non si abbia più annerimento della cartina all'acetato di piombo esposta ai vapori. L'ebollizione può durare una ventina di minuti. Si aggiunge poi qualche goccia di acido nitrico per ossidare a ferrici i sali ferrosi che erano stati ridotti per azione dell'idrogeno solforato.

Si trasformano i sali ferrosi in ferrici perchè, come abbiamo visto, l'ammoniaca precipita solo incompletamente l'idrato ferroso, ma interamente quello ferrico. Non bisogna aggiungere l'acido nitrico quando è ancora presente acido solfidrico perchè quest'ultimo verrebbe ossidato secondo l'equazione:



Si formerebbe allora un deposito bianco di zolfo che è difficile separare per filtrazione e che potrebbe, con eccesso di acido nitrico, ossidarsi con formazione di acido solforico ed eventuale precipitazione dei solfati di bario o di stronzio insolubili.

Una piccola porzione del liquido in esame si addiziona di un egual volume di cloruro ammonico, per impedire la precipitazione del magnesio e del manganese, e poi si tratta all'ebollizione con ammoniaca fino a reazione alcalina. Se il saggio è positivo si tratta tutto il liquido rimanente nello stesso modo, se è negativo si passa al IV Gruppo.

Il precipitato ottenuto si filtra rapidamente e si lava con acqua addizionata di cloruro ammonico.

Il procedimento successivo è diverso secondo che sono presenti o no gli acidi fosforico, ossalico, fluoridrico, borico, fluosilicico e silicico.

Si devono quindi eseguire sul precipitato dei saggi preliminari diretti a riscontrare l'eventuale presenza di questi acidi.

Saggi preliminari sul precipitato.

a) Ricerca dell'acido fosforico.

Una piccola porzione del precipitato, sciolto in acido nitrico, si tratta con un eccesso di molibdato ammonico e con acido nitrico concentrato e si riscalda a 40°-50°. Un precipitato giallo di fosfomolibdato ammonico $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3$ ci dà l'indizio dell'acido fosforico. In generale, in assenza di arsenico, il saggio si può eseguire anche sulla sostanza primitiva.

b) Ricerca dell'acido ossalico.

Un'altra porzione di precipitato si scioglie in acido cloridrico, e si tratta con eccesso di carbonato sodico. Si lascia il precipitato per alcuni minuti a bagno maria e poi si filtra. Il filtrato si acidifica con acido acetico, si fa bollire per scacciare l'acido carbonico e si aggiungono alcuni cm^3 di cloruro di calcio. Se sono presenti ioni $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ si separa un precipitato bianco di ossalato di calcio solubile in acido cloridrico diluito.

c) Ricerca dell'acido fluoridrico e dell'acido fluosilicico.

Una porzione del precipitato si tratta con acido solforico in una capsula di piombo coperta da un vetro. Se il gas che si svolge attacca il vetro sono presenti fluoruri, se incontrando una goccia d'acqua vi lascia un deposito gelatinoso di silice, si deduce la presenza di fluosilicati.

d) Ricerca dell'acido borico.

Si può individuarlo mediante le reazioni, descritte a pag. 273 e 274, del borato di etile e del fluoruro di boro eseguite sopra una piccola porzione del precipitato del III Gruppo.

Si può ricercare l'acido borico anche nel modo seguente che, pur essendo empirico, è però rapido e semplice:

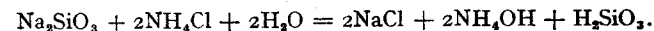
Nella soluzione cloridrica di una porzione del precipitato ottenuto con ammoniaca, si immerge una carta di curcuma (carta da filtro imbevuta dell'estratto alcoolico della radice di curcuma che la colora in giallo). Se il liquido contiene acido borico, essiccando la carta bagnata, intorno a 100°, diventa rosso bruna. Anche gli alcali danno all'incirca la stessa colorazione. Si deve quindi, per evitare possibili confusioni, eseguire la *reazione in soluzione acida* (per lo più cloridrica). La colorazione rosso bruna, dovuta all'acido borico, diventa nera verdastra se si tratta la carta, dopo arrossamento, con soluzione di idrato sodico o potassico.

Questa reazione della curcuma è data però anche dalle soluzioni cloridriche di titanio.

e) Ricerca dell'acido silicico.

L'acido silicico, se non è stato reso insolubile prima per evaporazione con acido cloridrico, come è stato detto a pag. 45, e separato, precipita

sempre in presenza di cloruro ammonico per lo più come acido silicico gelatinoso:



Si ricerca questo acido portando a secco 2 o 3 volte una parte del precipitato del terzo gruppo con acido cloridrico e riprendendo ogni volta con lo stesso acido, in fine con acqua e acido cloridrico. Se resta una parte insolubile, che dà lo scheletro alla perla al sal di fosforo, e riscaldata sul carbone con nitrato di cobalto dà una massa azzurra, si riconosce la presenza della silice.

Se questo saggio è positivo, è indispensabile eseguire lo stesso trattamento su tutto il precipitato, e riprecipitare poi con NH_3 il liquido filtrato e separato così dall'acido silicico.

I. Procedimento in assenza degli acidi fosforico, ossalico, fluoridrico, borico, silicico e fluosilicico.

Il precipitato può contenere $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bruno, $\text{Al}(\text{OH})_3$ bianco, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ verde, H_2MnO_3 bruno, $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ giallo. Si discioglie nella minor quantità possibile di acido cloridrico diluito.

Una piccola porzione frazionata ancora in due parti si tratta rispettivamente con ferrocianuro e solfocianato potassico: un precipitato azzurro nel primo caso e una colorazione rosso-sangue nel secondo ci danno indizio della presenza di ferro.

La reazione è estremamente sensibile e, se si ha soltanto una leggera colorazione, bisogna esser certi che non sia stata provocata da impurezze introdotte durante l'analisi.

Al liquido rimanente si aggiunge dell'idrato sodico *fino a reazione alcalina*, si fa bollire e si filtra. Il filtrato che può contenere l'alluminio allo stato di alluminato, si rende leggermente acido con acido cloridrico e si addiziona di ammoniaca fino a reazione alcalina: un precipitato bianco che separato, lavato e scaldato su carbone con nitrato di cobalto dà massa azzurra, ci permette di riconoscere l'alluminio.

Il precipitato può contenere $\text{Fe}(\text{OH})_3$, che abbiamo già riconosciuto, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ e $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$. Se non è presente l'uranio, si completa l'analisi fondendo con carbonato sodico e nitrato potassico per riconoscere il **cromo** e il **manganese** come è detto alle pagg. 153 e 173.

Se si deve ricercare l'uranio, il precipitato, contenente oltre questo il ferro, il cromo e il manganese, si scioglie in acido cloridrico, si precipita con carbonato ammonico e si filtra. Il precipitato, che non contiene più l'uranio, rimasto nel liquido come $(\text{NH}_4)[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]$, si fonde allora con carbonato sodico e nitrato come sopra. Il filtrato si acidifica con acido acetico, e se per aggiunta di ferrocianuro potassico si ha una colorazione bruna o un precipitato dello stesso colore, si riconosce l'uranio.

<p>Il precipitato che può contenere $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $[\text{H}_2\text{MnO}_4]$, $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$, si scioglie nella minor quantità possibile di acido cloridrico diluito:</p>	
<p>a) ad una frazione si aggiunge ferrocianuro potassico o solfocianato potassico: rispettivamente il precipitato azzurro od una colorazione rossa danno indizio della presenza di ferro</p>	<p>b) al rimanente liquido si aggiunge idrato sodico in eccesso, si fa bollire e si filtra:</p>
<p>FILTRATO: AlO_2'</p> <p>reso acido con acido cloridrico per aggiunta di ammoniaca precipita in bianco. Il precipitato si filtra, si scalda sul carbone con nitrato di cobalto: una massa azzurra non fusa ci fa riconoscere l'alluminio.</p>	<p>PRECIPITATO: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (1) — $\text{Cr}(\text{OH})_3$ — $[\text{Mn}(\text{OH})_2]$ — $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$</p> <p>Se ne fonde una porzione su lamina di platino con carbonato sodico e nitrato potassico: colorazione gialla: chromo verde o verde azzurra: manganese</p> <p>In presenza di entrambi si opera il riconoscimento come è detto a pag. 173.</p>
	<p>PRECIPITATO: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [MnCO_3] vedi sopra</p> <p>SOLUZIONE: $(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]$ si rende acida con acido acetico, e si aggiunge ferrocianuro potassico: una colorazione bruno da indizio di uranio.</p>

(1) Il ferro è già stato riconosciuto.

II. Procedimento in presenza dei predetti acidi.

Differisce dal precedente pel fatto che la presenza di uno o più degli acidi ricercati nei saggi preliminari, può far precipitare in questo gruppo oltre i cationi Fe^{+++} , Al^{+++} , Cr^{+++} , Mn^{++} , UO_2^{++} , anche Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} . La via sistematica deve quindi esser tale da permettere la separazione anche di questi ultimi.

Si comincia col separare i metalli alcalino terrosi, eventualmente presenti, facendo la soluzione cloridrica della porzione del precipitato del terzo gruppo rimasta dopo i saggi preliminari, aggiungendovi un egual volume di alcool a 95° (1) e, a goccia a goccia, acido solforico diluito per precipitare gli elementi alcalino terrosi allo stato di solfati. Si filtra; il precipitato, lavato, viene fatto bollire con carbonato sodico per un certo tempo allo scopo di trasformare i solfati in carbonati (vedi nota pag. 40). I carbonati si analizzano col procedimento del V gruppo.

Il filtrato può contenere gli ioni Fe^{+++} , Cr^{+++} , Al^{+++} , Mn^{++} , Mg^{++} e UO_2^{++} . Su una porzione di esso si ricerca il **ferro**, il rimanente si precipita con idrato sodico come nel procedimento I e si filtra. Il filtrato può contenere gli anioni AlO_2' , HPO_4'' , $\text{C}_2\text{O}_4''$, SiF_6'' , ecc. Si divide il filtrato in 3 porzioni: nella prima si ricerca l'**alluminio** rendendola acida con acido cloridrico, e precipitando con ammoniaca come abbiamo visto nel procedimento semplificato. Nella seconda porzione si può riconfermare la presenza dell'**acido fosforico** rendendola fortemente acida con acido nitrico e aggiungendo del molibdato ammonico (precipitato giallo).

Nella terza porzione si ricerca l'**acido ossalico** acidificandola con acido acetico e aggiungendo cloruro di calcio che precipita l'acido ossalico come sale di calcio, solubile nell'acido cloridrico.

Il precipitato ottenuto con idrato sodico può contenere gli idrati di ferro, cromo, manganese e magnesio e l'uranato sodico. Si comincia col separare da esso il manganese e il magnesio facendo la soluzione cloridrica del precipitato e riprecipitando questa con ammoniaca in presenza di cloruro ammonico: in queste condizioni, come sappiamo, non precipita il magnesio, e solo in tracce il manganese. Si filtra: nel precipitato possono essere contenuti gli idrati di ferro, cromo, l'uranato ammonico e tracce di manganese. La separazione e il riconoscimento di questi elementi si fa nello stesso modo indicato pel caso del procedimento semplificato. Nel filtrato si aggiunge solfuro ammonico che dà, qualora sia presente il **manganese** un precipitato roseo di MnS ; separato questo il liquido contiene ancora il **magnesio** che dà con fosfato sodico, precipitato bianco cristallino di fosfato ammonico magnesiaco $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$.

(1) L'alcool ha lo scopo di diminuire la solubilità del solfato di calcio.

<p>PRECIPITATO: $\text{BaSO}_4, \text{SrSO}_4, \text{CaSO}_4$</p> <p>Si lava, si fa bollire per qualche tempo con soluzione di carbonato sodico, si decanta, si riaggiunge altra soluzione e si continua a far bollire. Il miscuglio dei carbonati alcalini terrosi che si forma si raccoglie sul filtro e si analizza secondo la Tabella VIII. (pag. 192)</p>	<p>FILTRATO: $\text{Fe}^{+++}, \text{Cr}^{+++}, \text{Al}^{+++}, \text{Mg}^{++}, \text{UO}_2, (\text{Mn}^{++}), \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{C}_2\text{O}_4^{--}, \text{F}^-, \text{SIF}_6^{--}, \text{SiO}_2^{--}, \text{SiO}_3^{--}, \text{SIO}_4^{--}$ ecc.</p> <p>Si evapora l'alcool. In una porzione si ricerca il ferro con ferrocianuro o solfocianato potassico. Alla soluzione rimanente si aggiunge idrato sodico in eccesso, si fa bollire e si filtra:</p>	<p>PRECIPITATO: $\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3, \text{Mg}(\text{OH})_2, \text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7, [\text{Mn}(\text{OH})_2]$</p> <p>si lava, si scioglie in acido cloridrico, si aggiunge cloruro ammonico, si precipita all'ebollizione con la minor quantità possibile di ammoniaca, e si filtra rapidamente:</p>	<p>PRECIPITATO: $\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3, \text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7, [\text{H}_2\text{MnO}_3]$</p> <p>Si opera la separazione e il riconoscimento come nella Tabella V. (pag. 164)</p>	<p>SOLUZIONE: Mg^{++} $[\text{Mn}^{++}]$</p> <p>si aggiunge poco solfuro ammonico e si filtra:</p> <p>SOLUZIONE: Mg^{++}</p> <p>si aggiunge carbonato sodico: un precipitato bianco ci fa riconoscere il magnesio</p> <p>PRECIPITATO: MnS (roseo) si fonde con carbonato sodico e nitrato potassico: una colorazione verde ci fa riconoscere il manganese</p>	<p>SOLUZIONE: $\text{AlO}_2^-, \text{HPO}_4^{--}, \text{C}_2\text{O}_4^{--}, \text{C}_2\text{O}_4^{--}, \text{SIF}_6^{--}$ ecc.</p> <p>a) Una piccola porzione serve a riconfermare la presenza dell'acido fosforico, acidificandola con acido nitrico e aggiungendo la soluzione nitrica di molibdato ammonico (vedi <i>Saggio Preliminare a</i>). Un'altra porzione si acidifica con acido acetico, si filtra, se occorre, e si addiziona di cloruro di calcio: un precipitato bianco solubile in acido cloridrico, ci indica l'acido ossalico. Una terza porzione si rende acida con acido cloridrico diluito, e si addiziona d'ammoniaca in eccesso: un precipitato bianco che riscaldato sul carbonato con nitrato di cobalto diviene azzurro, ci indica l'alluminio. In presenza di acido silicico, che si riconosce per via secca e si insolubilizza come è detto a pag. 45, la ricerca dell'alluminio dev'essere fatta dopo la insolubilizzazione della silice.</p>
---	--	---	--	---	---

IV. GRUPPO. — Gruppo dello zinco. — Ioni che non precipitano con eccesso di ammoniaca in presenza di cloruro ammonico, ma precipitano con solfuro ammonico.

Gli elementi di questo gruppo (zinco, manganese, nichelio e cobalto), presentano come forme più stabili di ossidazioni quelle in cui funzionano da bivalenti.

Gli ioni di questi metalli non sono precipitati dall'ammoniaca in presenza di cloruro ammonico (1), il solfuro ammonico li precipita invece allo stato di solfuri. Si differenziano da quelli del gruppo del ferro anche perchè non sono precipitati dagli acetati alcalini allo stato di acetati basici nemmeno all'ebollizione.

ZINCO

peso spec. = 7,14; punto fus. = 419°; punto eboll. = 916°

I minerali dello zinco più comuni sono la *smithsonite* (ZnCO_3) rombica, la *calamina* [$(\text{Zn.OH})_2\text{SiO}_3$] rombica, la *zincite* (ZnO) esagonale e la *blenda* (ZnS) monometrica. Di quest'ultima che è dei minerali di zinco il più importante, esiste anche una modificazione esagonale la *wurzite*.

Lo zinco è solubile in tutti gli acidi con sviluppo di idrogeno. Nell'acido nitrico non si sviluppa però idrogeno perchè questo si consuma nella riduzione dell'eccesso di acido. Se l'acido è concentrato si sviluppa ossido d'azoto, se è diluito la riduzione può spingersi fino ad ammoniaca.

Le reazioni dello zinco sono assai semplici perchè esso funziona solo da bivalente, e dà un solo ossido, ZnO , caratterizzato dal fatto di divenire giallo a caldo e tornare bianco a freddo.

Lo zinco forma il catione Zn^{++} incolore, il suo idrato, essendo una base assai debole, presenta carattere anfotero sciogliendosi negli idrati alcalini oltre che negli acidi.

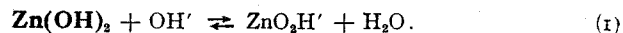
Reazioni dell'ione Zn^{++} .

Una soluzione contenente l'ione Zn^{++} (per es. di solfato $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$):

a) con **idrati alcalini** dà un precipitato bianco di idrato di zinco $\text{Zn}(\text{OH})_2$ solubile negli acidi e nell'eccesso di reattivo.

(1) Il manganese può però in parte precipitare al III Gruppo se viene ossidato dall'ossigeno atmosferico (vedi pag. 171 a). Per questo sovente una parte di manganese si separa come abbiamo visto al III Gruppo.

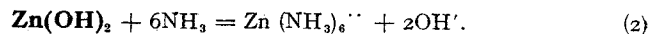
La soluzione negli alcali avviene secondo lo schema:



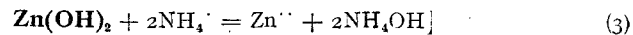
L'idrato di zinco si comporta come acido monobasico a differenza di quelli di piombo e di stagno bivalente che si comportano come bibasici.

La reazione (1) è reversibile. Lo zinco alcalino formatosi nella dissoluzione dell'idrato, si idrolizza per ebollizione in soluzione diluita riprecipitando l'idrato; però se è presente un notevole eccesso di idrato alcalino l'idrolisi non avviene.

b) con **ammoniaca** precipita incompletamente come idrato di zinco. Un eccesso di reattivo ridiscioglie il precipitato in seguito alla formazione di cationi complessi zincoammoniaci:



L'idrato di zinco è solubile in una forte quantità di sali ammoniacali. La dissoluzione è dovuta al fatto che in presenza di molti ioni NH_4' l'ammoniaca è pochissimo dissociata. Gli ioni NH_4' sottraggono allora gli OH' dell'idrato di zinco per formare NH_4OH secondo lo schema:



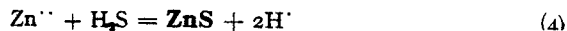
c) con **carbonato alcalino** dà un precipitato bianco di carbonato basico di zinco.

d) con **carbonato ammonico** dà precipitato costituito dal composto precedente, che però si scioglie nell'eccesso di reattivo. I sali ammoniacali impediscono la precipitazione.

e) con **cianuro potassico** dà un precipitato bianco di cianuro di zinco solubile nell'eccesso formando l'anione $\text{Zn}(\text{CN})_4''$. L'idrogeno solforato, se non è presente un forte eccesso di cianuro alcalino, decompone l'anione complesso precipitando solfuro di zinco.

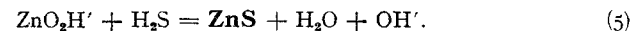
f*) con **ferrocianuro potassico** dà un precipitato di ferrocianuro di zinco e potassio $\text{K}_2\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ o di ferrocianuro di zinco $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, entrambi bianchi. Negli acidi il precipitato è insolubile. Si scioglie negli idrati formando lo zinco.

g*) con **idrogeno solforato** dà un precipitato di solfuro di zinco bianco. La precipitazione si compie solo in soluzione neutra, essa è però praticamente completa solo se la soluzione è diluita. In caso diverso la concentrazione degli ioni idrogeno che si forma nella reazione:



raggiunge un valore tale da spostare in parte verso sinistra la (4). In tal caso si può rendere completa la precipitazione, aggiungendo un acetato alcalino, che sottrae gli ioni idrogeno per formare acido acetico indissociato

L'acido solfidrico precipita il solfuro di zinco anche dalle soluzioni degli zincati:



Se la quantità di zinco è piccola si deve avere la precauzione di far passare poco idrogeno solforato, perchè un grande eccesso può sciogliere il precipitato:



Se il precipitato è scomparso lo si riottiene aggiungendo alcune gocce di idrato alcalino.

Il solfuro di zinco è pochissimo solubile in acido acetico; si scioglie invece facilmente negli acidi minerali diluiti.

h) con **solfuro ammonico** dà pure precipitato di solfuro di zinco. Per ottenere un precipitato ben filtrabile è conveniente rendere la soluzione leggermente alcalina per ammoniaca e farvi passare idrogeno solforato. Anche qui un passaggio troppo prolungato del gas fa scomparire il precipitato (formazione di solfidrato); esso ricompare aggiungendo qualche goccia d'ammoniaca.

i) Per la **ricerca microchimica** si impiega il **solfocianato di zinco e mercurio** $\text{Zn}(\text{CNS})_2 \cdot \text{Hg}(\text{CNS})_2$ (sens. 0,1 μg . di zinco).

Si eseguisce questa reazione aggiungendo ad una goccia della soluzione, debolmente acetica, una piccola goccia di solfocianato d'ammonio e di mercurio preparato come è detto per la reazione del rame (pag. 116).

Nella maggior parte dei casi si può usare questa reazione anche se sono presenti altri metalli. La reazione presenta sensibilità sufficiente e grande capacità di cristallizzazione.

La forma dei cristalli di solfocianato di zinco è costituita da aghi del sistema rombico diramati in arborescenze caratteristiche per lo più ad angolo retto rappresentate dalla fig. 50.

Il magnesio non influisce sulla reazione, mentre in presenza di cadmio viene semplificata. In caso di presenza contemporanea di zinco, cobalto e rame vedere quanto è stato detto a pag. 116.



(ingrand. 150 volte).

Fig. 50.

I composti solidi di zinco danno, per riscaldamento sul carbone a fiamma riducente, un'aureola di ossido bianca, senza globulo metallico. Nel riscaldamento l'aureola diventa gialla e se inumidita con una traccia di soluzione di nitrato di cobalto e poi nuovamente arroventata, prende un colore verde (verde di Rinmann, vedi pag. 80). Per ricercare piccole quantità di zinco con questa reazione, si può procedere come è detto a pag. 150 per l'alluminio. I composti di zinco danno col sal di fosforo e col borace perle incolori. Alla fiamma Bunsen non danno reazione caratteristica.

MANGANESE

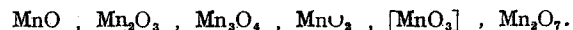
peso spec. = 7,3; punto fus. = 1245°-1260°; punto eboll. = 1900°

Il minerale più importante di questo metallo è il biossido *polianite* (MnO_2) tetragonale (1); meritano inoltre di essere ricordati, per quanto d'importanza affatto secondaria: la *braunite* (Mn_2O_3) e l'*hausmannite* (Mn_3O_4) tetragonali, la *manganite* ($Mn_2O_3 \cdot H_2O$) rombica e la *rodocrosite* ($MnCO_3$) romboedrica. Nei minerali di ferro spesso sono contenute piccole quantità di manganese. Esso è assai diffuso in natura in piccole quantità, per es. nei terreni.

Il manganese metallico è assai duro, presenta un aspetto bianco grigio, è solubile in tutti gli acidi diluiti.

Nel sistema periodico il manganese si colloca nel sottogruppo di destra del settimo gruppo. I due suoi omologhi furono scoperti recentemente e sono il *masurio* N = 43 e il *renio* N = 75 che si trovano in natura solo in quantità estremamente piccole.

Il manganese è bi-tri-tetra-esa-eptavalente. Forma gli ossidi:



L'ossido manganoso MnO è verde, da esso derivano i sali più importanti del manganese: i *sali manganosi* contenenti il catione Mn^{++} .

L'ossido Mn_2O_3 bruno-nero, che si potrebbe considerare come un ossido del manganese trivalente, deve invece essere ritenuto un ossido salino e precisamente un manganito manganoso ($Mn^{IV}O_3$) Mn^{II} (2).

(1) La distinzione di due forme di biossido di manganese, la *polianite* e la *pirolusite* non ha più ragione di essere fatta. Infatti è stato recentemente dimostrato che MnO_2 esiste solo nella forma tetragonale, la *polianite*; la *pirolusite* ritenuta rombica non è che una pseudomorfosi su *manganite*.

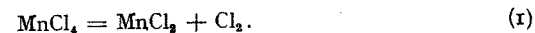
(2) A favore della struttura salina di quest'ossido si può ricordare che trattato con acido nitrico diluito, una metà del manganese si scioglie come sale manganoso lasciando l'altra metà come idrato del biossido:



D'altra parte buoni fatti, come l'esistenza di un manganese trivalente nei composti $MnCl_3$, MnF_3 , $MnPO_4$, starebbero a favore della interpretazione della *braunite* come ossido trivalente. L'esame röntgenografico ha però dimostrato in modo sicuro l'esattezza della prima ipotesi.

Mn_3O_4 è un ossido salino. Considerandolo come un derivato dell'acido ortomanganoso H_4MnO_4 si scriverebbe allora $(Mn^{IV}O_4)Mn_2^{II}$.

Il biossido MnO_2 presenta contemporaneamente il carattere di anidride e di ossido. Come debole anidride è paragonabile a SiO_2 , CO_2 , SnO_2 ; infatti l'acido corrispondente H_2MnO_3 trova perfettamente riscontro nell'acido metasilicico H_2SiO_3 , carbonico H_2CO_3 , metastannico H_2SnO_3 . Il biossido di manganese dà anche un acido ortomanganico H_4MnO_4 il cui sale di manganese, come abbiamo visto, costituisce l'*hausmannite* Mn_3O_4 . Come ossido dà sali poco stabili, quale il cloruro $MnCl_4$, che si ottiene dal biossido con acido cloridrico e che a caldo si decompone in cloruro manganoso e cloro:



L'ossido MnO_3 , che abbiamo scritto tra parentesi, non è stato isolato, sarebbe un'anidride della quale sono noti i sali, i *manganati*.

Infine Mn_2O_7 è un'anidride conosciuta a carattere nettamente acido, da essa derivano i *permanganati*, composti assai stabili.

Tutti gli ossidi di manganese riscaldati all'aria si trasformano nell'ossido salino Mn_3O_4 e trattati con acido cloridrico o acido solforico a caldo, si trasformano in cloruro o solfato manganoso liberando (ad eccezione di MnO) rispettivamente cloro od ossigeno.

Dei cationi Mn^{++} e Mn^{+++} solo il primo ha importanza analitica, mentre il secondo per la sua instabilità non viene considerato.

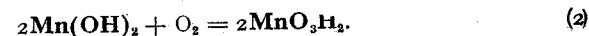
Abbiamo poi gli anioni: MnO_3^{--} e MnO_4^{----} (manganosi), MnO_4^{--} (manganico), MnO_4^{-} (permanganico). Di essi solo l'ultimo è realmente importante, essendo l'anione MnO_4^{--} instabile specialmente in ambiente acido e quelli MnO_3^{--} e MnO_4^{----} incontrandosi difficilmente nel corso dell'analisi, essendo i loro sali insolubili in acqua.

Reazioni dell'ione Mn^{++} .

Il catione Mn^{++} è colorato in roseo pallidissimo, lo stesso colore presentano i sali cristallizzati.

Per queste reazioni si impiega una soluzione di cloruro $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ o di solfato $MnSO_4 \cdot 4 H_2O$ (1) che:

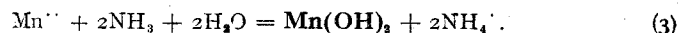
a) con **idrati alcalini** dà un precipitato di idrato di manganese $Mn(OH)_2$ bianco. All'aria questo precipitato imbrunisce perchè assorbe l'ossigeno trasformandosi nell'idrato del biossido di manganese:



(1) Del solfato sono noti idrati anche con 1,5 e 7 molecole d'acqua perfettamente stabili alla temperatura ordinaria.

Questa trasformazione diviene istantanea per aggiunta di ossidanti: acqua di cloro, di bromo, acqua ossigenata.

b) con **ammoniaca** dà pure un precipitato di idrato:



La precipitazione è incompleta per gli ioni NH_4^+ che si formano nella reazione e che agiscono come è stato detto a pag. 155 a proposito dell'idrato ferroso. L'aggiunta preliminare di sali ammoniacali impedisce quindi fin da principio la precipitazione. Esponendo però all'aria la soluzione ammoniacale precipita l'acido manganoso in fiocchi bruni.

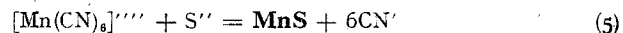
c) con **carbonati alcalini** dà un precipitato bianco di carbonato di manganese.

d) con **fosfato sodico**, in presenza di cloruro ammonico, dà un precipitato di fosfato ammonico manganoso bianco, che per lungo riscaldamento si trasforma in scagliette rosa. Il precipitato si ottiene secondo lo schema:



per rendere completa la precipitazione è necessario aggiungere un *piccolo* eccesso di ammoniaca per neutralizzare gli ioni H^+ che si liberano nella reazione.

e) con **cianuro potassico** dà un precipitato di cianuro di manganese bruno, solubile nell'eccesso di reattivo per formazione dell'anione $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{--}$ colorato in bruno. Questo complesso è decomposto, soprattutto all'ebollizione, dal solfuro ammonico con precipitazione di solfuro di manganese roseo (diff. dal nichelio):

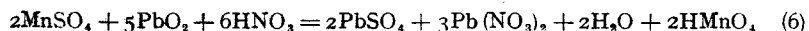


f) con **idrogeno solforato** dà un precipitato di solfuro roseo solo in soluzione alcalina o se si aggiunge acetato sodico.

g*) con **solfuro ammonico** dà pure un precipitato di solfuro di manganese idrato, roseo carnicino, solubile negli acidi diluiti, anche nell'acetico. A caldo in presenza di molto $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ precipita talvolta la forma anidra verde.

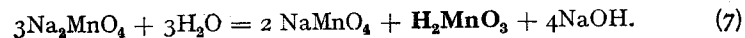
h*) Con **biossido di piombo**. Si possono riconoscere piccole quantità di sali di manganese approfittando della colorazione violetta assai intensa dell'anione permanganico. Per trasformare il catione Mn^{++} nell'anione MnO_4^- , si può trattare a caldo la soluzione di sale manganoso con biossido di piombo e acido nitrico concentrato.

La reazione è la seguente:



Bisogna, per rendere visibile la colorazione, lasciar decantare il liquido, che non si può filtrare su carta giacché la cellulosa del filtro ridurrebbe l'acido permanganico.

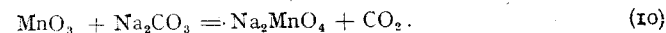
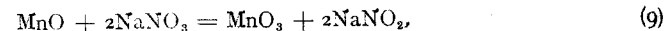
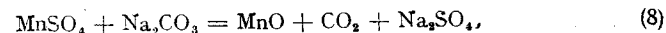
i*) Con **carbonato sodico e nitrato potassico**. Tutti i composti di manganese per fusione con carbonato sodico (3 parti) e nitrato potassico (2 parti) si trasformano in manganati verdi, che con acido acetico si trasformano in permanganati rosso-violacei. Contemporaneamente si separa l'idrato del biossido di manganese:



L'acido acetico non interviene nella (7) però si vede come sottraendo la soda che si forma nella reazione il procedere di questa sia favorito.

Nel passaggio da sale manganoso a manganato, il manganese passa da bivalente a esavalente; la variazione della valenza è quindi di quattro cariche. Esse vengono cedute dall'azoto pentavalente del nitrato che diventa trivalente passando a nitrito. Occorrono quindi due molecole di nitrato per trasformarne una di sale manganoso.

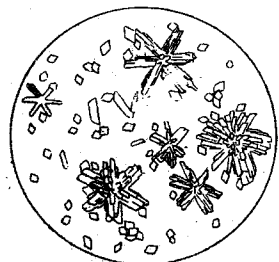
L'influenza della soda è messa in evidenza nelle seguenti equazioni rappresentanti le fasi in cui si compie la trasformazione globale:



La colorazione verde è straordinariamente intensa e può servire al riconoscimento di quantità assai piccole di manganese. Essa maschera la colorazione gialla che il cromo dà nelle stesse condizioni. Se però si acidifica con acido acetico il prodotto della fusione e si filtra, la parte di manganese rimasta solubile sotto forma di permanganato viene ridotta dal filtro e passa nel liquido sotto forma di sale manganoso praticamente incolore. Nel filtrato è allora già visibile nel caso di presenza del cromo la colorazione gialla; la presenza del cromo deve essere però sempre confermata per aggiunta di acetato di piombo come abbiamo detto a pag. 109.

l) Per la **ricerca microchimica** nessuna delle reazioni finora proposte raggiunge la sicurezza e la sensibilità di quella della fusione con carbonato sodico e nitrato potassico (0,1 μg . di manganese). Volendo una reazione microchimica nel senso stretto della parola si può ricorrere a quella dell'*ossalato di manganese*, $\text{MnC}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, la cui sensibilità è però assai minore di quella predetta (1 μg . di manganese).

La reazione si pratica nel modo seguente: nella soluzione del sale di manganese, per lo più cloruro, che contiene assai poco acido acetico libero, l'aggiunta di biossato potassico o anche di acido ossalico, dà dei ciuffi raggiati di cristalli a bastoncino molto caratteristici, rappresentati dalla fig. 51. La reazione riesce meglio se al cloruro di manganese evaporato a secco si aggiungono alcuni granelli di biossato di potassio e poi si alita sulla massa. Nel caso che ciò non sia sufficiente a fare avvenire la reazione, si aggiunge senza riscaldamento, mediante un filo di platino, un po' d'acqua. I bastoncini sottili hanno faccie terminali inclinate di 60° rispetto all'allungamento, queste faccie mostrano vivi colori di polarizzazione.



(ingrand. 90 volte)

Fig. 51.

La formazione degli aggregati stellati è ostacolata da grandi quantità di zinco, cobalto e nichelio. Gli acidi forti impediscono la precipitazione del manganese con acido ossalico e non possono venire neutralizzati con carbonato sodico perchè i sali alcalini in grandi quantità disturbano la reazione. Se non si impiega un grande eccesso di acido ossalico, si può neutralizzare con ammoniaca che dà piccole stelle e bastoncini frangiati del composto: $MnC_2O_4 \cdot Mn(NH_3)_2C_2O_4 + 6H_2O$. Dopo alcuni minuti i contorni di questi aggregati diventano meno netti, ma possono essere riottenuti per aggiunta di una goccia di ammoniaca.

La reazione non è sicura se le quantità di manganese sono piccole e non si opera una separazione preliminare.

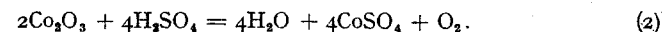
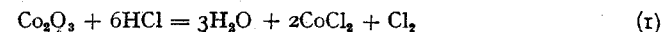
I composti solidi di manganese danno, per riscaldamento sul carbone con carbonato sodico a fiamma riducente, una massa metallica grigia. Le perle al borace e al sal di fosforo a fiamma ossidante sono colorate in rosso violetto. La colorazione scompare a fiamma riducente.

NICHELIO E COBALTO

Strette analogie presentano questi due elementi che, assieme al ferro, formano la prima triade dell'ottavo gruppo del sistema periodico. In questa triade vediamo la stabilità della valenza tre decrescere passando dal ferro, al cobalto, al nichelio.

Infatti cobalto e nichelio non sono in grado di formare in soluzione cationi trivalenti, che abbiamo visto essere i più stabili fra gli ioni del ferro. Questi due metalli sono bensì capaci di dare ossidi superiori a NiO

e CoO, come Ni_3O_4 e NiO_2 , Co_2O_3 e Co_3O_4 . Ma questi ossidi presentano un carattere simile a quello dei perossidi; sono insolubili negli acidi diluiti, con acido cloridrico sviluppano cloro, con acido solforico, ossigeno:



Questi metalli non formano quindi che un catione bivalente ed alcuni ioni complessi che corrispondono alla valenza due per il nichelio, alle valenze due e tre per il cobalto.

Un carattere assai interessante presentano i solfuri di questi metalli: non precipitano da soluzioni acide, ma, dopo precipitazione in ambiente alcalino, non si sciolgono più negli acidi. Questo fatto, non ancora ben chiarito, è attribuito da alcuni ad una trasformazione del precipitato in una modificazione insolubile negli acidi.

Il nichelio ed il cobalto si differenziano assai per la tendenza a dare ioni complessi, che è maggiore nel cobalto. Su questa proprietà si basano infatti metodi di separazione di questi due metalli affini, es. la formazione del cobaltinitrito potassico.

Un altro metodo di separazione utilizza, come vedremo, la maggiore stabilità dei complessi del cobalto col cianogeno rispetto a quella dei complessi del nichelio.

Analoga differenza di stabilità si ritrova negli ioni complessi che questi metalli formano con l'ammoniaca. I composti nichel-ammonici perdono ammoniaca allo stato solido anche per semplice esposizione all'aria, mentre da certi complessi cobalti-ammonici l'ammoniaca non è spostata nemmeno per riscaldamento con alcali.

NICHELIO

peso spec. = 8,80; punto fus. = 1452°; punto eboll. = 3075°

Allo stato libero si trova nelle meteoriti; per lo più si trova combinato a zolfo, arsenico e antimonio: nella *cloantite* $NiAs_2$, *gersdorffite* $NiAsS$ e *ullmannite* $NiSbS$ monometriche, nella *nichelina* Ni_3As_2 , *breithauptite* Ni_2S_2 e *millerite* Ni_2Sb_2 romboedriche.

Altri minerali sono: la *bunsenite* NiO , monometrica e isomorfa con MgO , MnO e altri ossidi bivalenti, e la *garnierite* $SiO_4(Ni,Mg)H_2 + nH_2O$, abbondante in Nuova Caledonia, che serve per l'estrazione del nichelio.

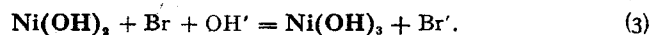
Il nichelio forma una sola serie di sali nei quali è bivalente; di essi quelli idrati sono verdi, quelli anidri gialli.

Reazioni dell'ione Ni⁺⁺.

L'ione nichelio bivalente è colorato in verde smeraldo. Le sue reazioni si possono eseguire con una soluzione di solfato: $\text{NiSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$.

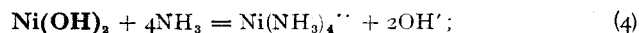
Le soluzioni contenenti l'ione Ni⁺⁺:

a*) con **idrati alcalini** danno un precipitato verde di Ni(OH)_2 , insolubile in eccesso di reattivo, solubile negli acidi diluiti. L'aggiunta di acqua di bromo, in soluzione alcalina, trasforma l'idrato nicheloso verde in idrato nichelico nero:



La stessa trasformazione producono il cloro, e gli ipocloriti, non però l'acqua ossigenata.

b) con **ammoniaca** danno pure un precipitato verde di idrato che si ridiscioglie nell'eccesso per formazione di cationi nichel-ammonici:



talvolta invece dell'ione $\text{Ni(NH}_3)_4^{++}$ si forma in modo analogo l'ione $\text{Ni(NH}_3)_6^{++}$.

La presenza di sali ammoniacali impedisce la precipitazione dell'idrato analogamente al caso dei sali ferrosi, manganosi e di magnesio.

Gli idrati alcalini precipitano l'idrato anche in presenza di sali ammoniacali (diff. dal cobalto).

c) con **carbonato alcalino o ammonico** danno un precipitato verde pomo di carbonato basico di nichelio, che si scioglie nell'eccesso di carbonato ammonico per la formazione di carbonato di nichel-ammonio.

d*) con **cianuro di potassio** danno un precipitato di cianuro nicheloso verde, solubile nell'eccesso di reattivo con formazione dell'ione complesso $[\text{Ni(CN)}_4]^{--}$.

Questa soluzione è praticamente esente da ioni nichelio e non precipita né con alcali, né con solfuro d'ammonio (diff. dal manganese e dallo zinco). Gli acidi da questo complesso riprecipitano il cianuro nicheloso.

L'ione complesso $[\text{Ni(CN)}_4]^{--}$ viene decomposto dal cloro o dal bromo, in presenza di alcali, con separazione di Ni(OH)_3 nero:



Nelle stesse condizioni il complesso analogo del cobalto non è decomposto, perciò questa reazione serve molto bene a riconoscere il nichelio in presenza di cobalto. Il saggio si eseguisce così:

Se la soluzione è acida si neutralizza con carbonato alcalino. Si ag-

giunge poi a *goccia a goccia* cianuro potassico fino a che il precipitato iniziale si è disciolto. Si deve evitare un grande eccesso di cianuro perchè questo ostacola la formazione di Ni(OH)_3 . Si aggiunge alla soluzione una miscela calda di bromo e idrato alcalino che, in presenza di nichelio, forma un precipitato nero. Come risulta dalla (5) è necessario aggiungere molto bromo.

Nel caso di piccolissime quantità di nichelio invece di un precipitato si ha solo un annerimento.

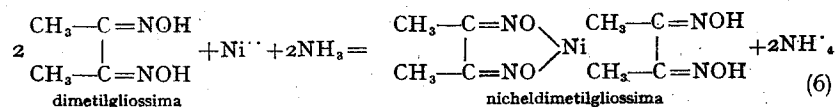
e) con **acido solfidrico** non danno precipitato di solfuro se sono presenti acidi minerali liberi anche diluiti o molto acido acetico. La precipitazione dalle soluzioni neutre avviene solo in tracce, invece è completa in presenza di acetati alcalini. Il solfuro formatosi che è, come abbiamo detto, insolubile in tutti gli acidi, si scioglie in acqua regia.

f) con **solfuro ammonico** danno pure un precipitato di solfuro di nichelio nero che ha grande tendenza a formare pseudosoluzioni brune che passano attraverso il filtro. Questo fenomeno è facilitato dalla presenza di ammoniaca libera o di polisolfuri.

Dalla soluzione bruna il solfuro di nichelio si separa acidificando con acido acetico e bollendo. Anche la presenza di sali ammoniacali favorisce la coagulazione del solfuro. Per questo è bene lavare il precipitato con una soluzione calda di cloruro ammonico dadizionata con solfuro ammonico incolore. Anche l'acqua satura di acido solfidrico serve bene per il lavaggio di questo precipitato.

g*) con la **dimetilgliosima** danno un precipitato rosso-scarlatto. La reazione si eseguisce così:

La soluzione se è acida si neutralizza con idrati alcalini o ammoniaca, si aggiunge poi con 1 cm³ di soluzione alcoolica all'1 % di dimetilgliosima e si riscalda all'ebollizione per qualche tempo. Si separa il precipitato rosso costituito da nicheldimetilgliosima:



La grandezza della molecola del precipitato, che contiene però un solo atomo di nichelio, spiega la sensibilità della reazione.

In presenza di piccole quantità di sali di nichelio si forma dapprima solo una colorazione paglierina, poi per raffreddamento si separano degli aghetti rossi. Piccole quantità di cobalto non disturbano la reazione; se la quantità di questo elemento è assai grande, conviene separarlo come cobaltinitrito potassico (vedi: **Reazione dell'ione Co g***) pag. 180) e provare poi il filtrato con la dimetilgliosima.

h) Per la **ricerca microchimica** la reazione più usata, per la grande sicurezza ad onta di una sensibilità ridotta (0,2 µg. di nichelio), è quella g*) della dimetilglossima [α]. Si può inoltre usare la reazione di formazione del nitrito triplo di potassio, piombo e nichelio $K_2PbNi(NO_2)_6$. (sens. 0,008 µg. di nichelio) [β].

α) Il cobalto non dà questa reazione ed anche in grande quantità non disturba. Per la reazione può servire sia una soluzione leggermente acetica che ammoniacale.

Data la piccola solubilità della dimetilglossima il modo migliore di eseguire la reazione consiste nell'aggiungere, ad una goccia leggermente acetica della soluzione in esame, alcuni aghetti di dimetilglossima e scaldare alla ebollizione. La nicheldimetilglossima si separa allora in aghi finissimi dicroici assai caratteristici.

β) Il nitrito di potassio non provoca nelle soluzioni acide o ammoniacali di nichelio un visibile cambiamento. Aggiungendo alla soluzione ammoniacale il nitrito di potassio e poi un po' di acetato di piombo si forma un precipitato bianco e denso, aggiungendo a questo precipitato una goccia di acido acetico si separa il nitrito triplo sotto forma di polvere gialla accanto al sale di piombo. In ambiente acido, dopo l'aggiunta dell'acetato di piombo anche in una soluzione del sale di nichelio contenente 1 p. in 6000 p. d'acqua, avviene l'immediata formazione del nitrito triplo, mentre in soluzioni più diluite occorre un leggero riscaldamento per ottenere il medesimo effetto. Il cobaltinitrito potassico, che è perfettamente uguale nella forma e nel colore al nitrito triplo, può essere cristallizzato dall'acqua calda o meglio ancora da una soluzione molto diluita di nitrito potassico acida per acido acetico. Il bario, lo stronzio, il calcio possono in questa reazione sostituire il piombo, ma l'andamento della reazione viene molto rallentato. Ci si serve dei sali di calcio se sono presenti in grande quantità solfati solubili; allora però bisogna aspettare più tempo e si ottiene un precipitato meno denso che nel caso dei sali di piombo. La forma dei cristalli del nitrito triplo è cubica come quella dei cristalli del nitrito triplo di potassio, piombo e rame rappresentati dalla fig. 42. I cristalli sono però molto più piccoli.

I composti solidi di nichelio liberano, per riscaldamento sul carbone, il metallo in pagliuzze grigie.

La perla al sal di fosforo ed al borace presenta coi sali di nichelio, a fiamma ossidante, una colorazione rosso bruna, con un accenno al violetto, che diventa più chiara a freddo. A fiamma riducente la perla al borace diventa grigia in seguito alla separazione del nichelio metallico.

COBALTO

peso specifico = 8,85 punto fusione = 1489° punto eboll. = 3185°

Il cobalto libero si trova nelle meteoriti assieme al nichelio. Combinato si incontra allo stato di solfuro e arseniuro sempre accompagnato da nichelio e ferro.

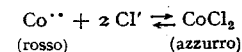
Meritano di essere ricordati fra i minerali di cobalto la *smaltina* (Ni,Co,Fe)As₂ e la *cobaltina* (Co,Fe)AsS, entrambe monometriche.

I minerali di cobalto sono abbastanza rari perciò anche le applicazioni del metallo sono scarse.

Il cobalto è grigio acciaio, si scioglie in tutti gli acidi diluiti con maggior facilità del nichelio. Come quest'ultimo è magnetico.

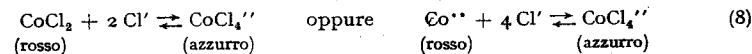
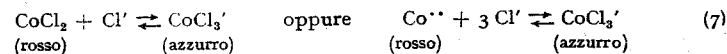
Abbiamo già detto che il cobalto non forma che il catione Co⁺⁺, mentre dà con grande facilità ioni complessi nei quali funziona da trivalente; qualcuno di questi complessi ha, come vedremo, una grande importanza per la chimica analitica. Le soluzioni contenenti l'ione Co⁺⁺ sono colorate in rosso. Se ad esse si aggiunge dell'acido cloridrico concentrato o delle soluzioni concentrate di cloruri alcalini, alcalino-terrosi, di alluminio, la colorazione diventa azzurra intensa. Di questo cambiamento di colore si sono date svariate spiegazioni.

Secondo Ostwald si rappresenterebbe così:



La colorazione rossa sarebbe dunque quella dell'ione, la azzurra quella della molecola indissociata.

Secondo altri (Donnan-Engel) si tratterebbe della formazione di anioni complessi:



Reazioni dell'ione Co⁺⁺.

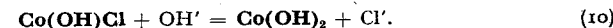
Per queste reazioni si usa una soluzione di cloruro $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, o di nitrato $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, o di solfato $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

La soluzione:

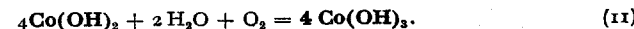
a) con **idrati alcalini** dà un precipitato azzurro di sale basico:



che a caldo diventa idrato cobaltoso rosa:



Con un eccesso di potassa si forma già a freddo l'idrato rosa. All'aria l'idrato cobaltoso si colora lentamente in bruno perchè si forma idrato cobaltico nero.



La trasformazione è istantanea aggiungendo ossidanti, cloro, bromo, acqua ossigenata (vedi: **Reazioni dell'ione Ni²⁺** a*) pag. 176).

In una soluzione concentrata di idrato alcalino l'idrato di cobalto si scioglie con colorazione azzurra. Questa soluzione è tuttavia assai instabile e per diluizione con acqua riprecipita l'idrato.

b) con **ammoniaca** dà un precipitato di sale basico azzurro, solubile nel cloruro d'ammonio analogamente al magnesio, al nichelio, al manganese e allo zinco, per la diminuzione della dissociazione dell'idrato ammonico provocata dagli ioni NH₄⁺ del cloruro.

Anche con un eccesso di ammoniaca il precipitato si discioglie. In contatto dell'aria la soluzione si colora in rosso per la formazione del catione complesso cobaltiammonico Co(NH₃)₆³⁺ molto stabile.

L'ossidazione del cobalto bivalente a trivalente è prodotta dall'ossigeno atmosferico.

c) con **carbonati alcalini** dà un precipitato di carbonato basico rossastro,

d) con **carbonato ammonico** dà un precipitato rossastro di sale basico solubile in eccesso di reattivo.

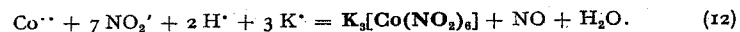
e) con **idrogeno solforato** mostra un comportamento in tutto identico alle soluzioni dei sali di nichelio (vedi: **Reazioni dell'ione Ni²⁺** e) pag. 177).

f) con **solfuro ammonico** dà un precipitato di solfuro di cobalto nero che si differenzia da quello di nichelio solo per il fatto che non ha tendenza a dare pseudo-soluzioni passanti attraverso il filtro.

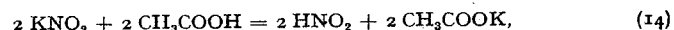
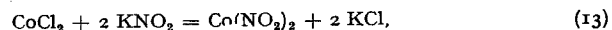
g*) con **nitrito potassico in soluzione acetica** dà un precipitato di cobaltinitrito potassico giallo K₃[Co(NO₂)₆]. Se la soluzione contiene acidi minerali essa deve essere neutralizzata con carbonato sodico prima dell'aggiunta del nitrito.

Se in questa operazione si forma un precipitato esso viene poi disciolto con acido acetico.

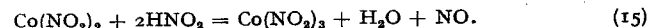
L'equazione complessiva sarebbe:



La reazione riesce però più facilmente comprensibile se lasciando per un momento le reazioni ioniche, scriviamo le seguenti equazioni parziali:



il nitrito di cobalto bivalente viene trasformato in nitrito del cobalto trivalente dall'acido nitroso:



Dal nitrito cobaltico per somma di nitrito potassico si ottiene il cobaltinitrito potassico:



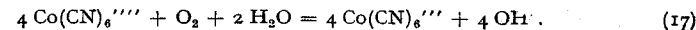
Questa reazione è eccellente per ricercare il cobalto in presenza di grandi quantità di nichelio (1).

(1) I sali di nichelio possono dare in queste condizioni un precipitato giallo qualora siano presenti ioni piombo o ioni alcalino terrosi (Confr. pag. 178. h)).

La precipitazione del cobaltinitrito può avvenire anche dopo qualche ora nel caso che il cobalto sia molto poco. Si può renderla istantanea, se la soluzione neutra contenente gli ioni Co²⁺ e Ni²⁺, acidificata con acido acetico, si satura con cloruro potassico e si aggiunge goccia a goccia di soluzione satura di nitrito potassico.

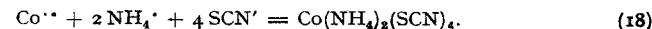
Al cloruro potassico si può sostituire un sale solubile qualsiasi di potassio (es. KNO₃). Dopo una diecina di minuti si può filtrare e ricercare il nichelio con idrato potassico (vedi pag. 176 a)).

h*) con **cianuro potassico** dà un precipitato rosso bruno di cianuro cobaltoso Co(CN)₂. Questo con eccesso di reattivo si ridiscioglie per formazione dell'anione complesso Co(CN)₆⁴⁻ che colora il liquido in bruno. Riscaldando, questa soluzione diventa gialla per il passaggio dell'anione cobaltocianidrico a cobalticianidrico con assorbimento d'ossigeno:



Questo complesso è molto stabile e non viene decomposto nemmeno dalle soluzioni alcaline di bromo (differenza dal complesso nichelcianico pag. 176. d)).

i*) con **solfocianato ammonico** in soluzione concentrata si colora in azzurro per formazione di solfocianato cobaltoammonico indissociato:



Per aggiunta di acqua la colorazione diventa rossa. L'alcool fa ritornare la colorazione azzurra.

L'alcool amilico estrae la colorazione e, non essendo miscibile con acqua, forma sopra la soluzione uno strato alcoolico colorato intensamente in azzurro.

I sali di nichelio non danno questa reazione. Essa può quindi servire per riconoscere il cobalto in presenza di nichelio. I sali mercurici impediscono la reazione per la ragione detta a pag. 158 a proposito della stessa reazione per il ferro. I sali ferrici disturbano il riconoscimento del cobalto. Si può impedire ciò trattando la soluzione con 2-3 cm³ di soluzione conc. di acetato ammonico e 2 o 3 gocce di soluzione di acido tartarico al 5%; agitando la colorazione rossa sparisce e appare quella azzurra del cobalto.

l) Per la **ricerca microchimica** si impiega la reazione del **solfocianato di mercurio e cobalto**: CoHg(CNS)₂ (sens. 0,01 µg. di cobalto) già usata a pag. 105 per il mercurio.

Una goccia della soluzione in esame viene addizionata con una piccola quantità del reattivo (soluzione acquosa di HgCl₂ e NH₄SCN nelle proporzioni indicate a pagina 116 per la reazione analoga del rame).

Si formano così cristalli azzurri talora singoli, ma nella maggior parte riuniti in ciuffi come mostra la fig. 41 a pag. 105. Se la soluzione in esame è estremamente diluita conviene evaporare a secco la goccia e aggiungere il reattivo al residuo.

I **composti solidi di cobalto** danno, per riscaldamento sul carbone, pagliuzze metalliche grigie. Le perle al borace e al sal di fosforo del cobalto sono intensamente azzurre e diventano grigie solo dopo lunga riduzione in seguito alla separazione di cobalto metallico. Mediante la colorazione della perla a borace si può riconoscere una parte di cobalto accanto a 30 parti di nichelio. Con un rapporto 1:50 è ancora possibile di riconoscere, sia pure con qualche difficoltà, il cobalto.

Separazione degli ioni Mn^{++} , Zn^{++} , Ni^{++} e Co^{++} .

Il liquido proveniente dal III Gruppo si rende nettamente ammoniacale, si scalda leggermente e si satura con acido solfidrico; dopo raffreddamento si filtra. Il filtrato servirà per il V Gruppo.

Il precipitato può contenere i solfuri di nichelio e cobalto (neri) quello di manganese (roseo) e di zinco (bianco). Raccolto sul filtro, lo si lava con acqua contenente alcune gocce di solfuro ammonico bianco (che prepara l'operatore stesso facendo passare l'acido solfidrico nell'ammoniaca) e lo si tratta a freddo con acido cloridrico diluito. Si può avere così un residuo nero costituito dai solfuri di nichelio e cobalto ed una soluzione contenente i cloruri di zinco e manganese. Si separa il residuo ed il filtrato si fa bollire fino a scacciare completamente l'idrogeno solforato proveniente dalla decomposizione dei solfuri di zinco e manganese con l'acido cloridrico.

A questo liquido si aggiunge un eccesso di idrato sodico, il manganese precipita allo stato di idrato bianco che imbrunisce all'aria; lo zinco rimane nella soluzione allo stato di zincato, $NaHZnO_2$.

Il precipitato bianco si fonde con carbonato sodico e nitrato potassico. Una colorazione verde intensa della massa fusa conferma la presenza del manganese.

La soluzione, che può contenere lo zincato, si sottopone all'azione dell'acido solfidrico. Un precipitato bianco o bianco sporco, costituito da solfuro di zinco, è indizio della presenza dello zinco.

Il residuo nero, costituito dai solfuri di nichelio e cobalto, ben lavato, viene posto in una capsula e riscaldato con 3-5 cm^3 di acqua regia. I solfuri vengono così decomposti con separazione di zolfo. Il contenuto della capsulina viene evaporato quasi fino a secco ed il residuo ripreso con qualche centimetro cubico di acqua. Se una parte rimane indisciolta viene separata per filtrazione. Se la soluzione non contiene cobalto, che si riconosce facilmente facendo col residuo nero una perla, si aggiunge direttamente idrato sodico che dà, in presenza di nichelio, un precipitato verde di idrato nicheloso, che per aggiunta di acqua di bromo in soluzione alcalina annerisce confermando la presenza del nichelio.

Se è presente cobalto si procede prima allà sua separazione nel seguente modo: La soluzione si neutralizza aggiungendo goccia a goccia carbonato sodico fino a che si forma un precipitato persistente; disciolto questo con acido acetico, alla soluzione, resa fortemente acida per acido acetico, si aggiunge una soluzione concentrata di nitrito potassico. In presenza di cobalto, alcune volte dopo un certo tempo (30-60 minuti), si separa un precipitato giallo di cobaltinitrito potassico. Il liquido, dal quale si è separato per filtrazione il cobaltinitrito, si tratta con idrato sodico per riconoscere il nichelio come è stato detto sopra. Per piccole quantità di nichelio il riconoscimento di esso in questa soluzione si può fare con la dimetilglossima.

Un altro metodo che ci permette di riconoscere il nichelio anche in presenza di cobalto, senza separare quest'ultimo, è quello basato sulla decomponibilità del complesso nichelcianico a differenza di quello cobaltcianico. Questo metodo non permette però di individuare il cobalto. Si opera così: alla soluzione si aggiunge, goccia a goccia, cianuro di potassio fino a ridisciogliere il precipitato che si forma in un primo tempo. Dopo qualche minuto si aggiunge una miscela di idrato sodico e di acqua di bromo in quantità notevole. Se è presente nichelio si ottiene un precipitato nero di idrato nichelico, in presenza di quantità piccolissime solo un imbrunimento.

TABELLA VII. — Trattamento del IV Gruppo.

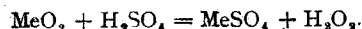
Il precipitato che può contenere MnS , ZnS , CoS e NiS si tratta con acido cloridrico diluito:	
SOLUZIONE: ioni Mn^{++} e Zn^{++} si aggiunge idrato sodico in eccesso	RESIDUO: CoS e NiS si scioglie in acqua regia, si evapora l'eccesso di acido. Si divide la soluzione in due parti: 1*) La soluzione viene neutralizzata con carbonato sodico, acidificata con acido acetico e addizionata di nitrito potassico: dal precipitato giallo di cobaltinitrito potassico si riconosce il cobalto . 2*) Si tratta con idrato sodico: dal precipitato verde pomo di idrato nicheloso si riconosce il nichelio . In presenza di cobalto si separa prima questo come cobaltinitrito potassico.
PRECIPITATO: $Mn(OH)_2$ bianco imbrunisce all'aria. Si fonde con carbonato sodico e nitrato potassico: dalla colorazione verde-scura si riconosce il manganese	SOLUZIONE: $HZnO_2$ si sottopone all'azione dell'idrogeno solforato: dal precipitato bianco sporco di solfuro di zinco si riconosce lo zinco

V GRUPPO. — Gruppo del calcio. — Ioni che precipitano con carbonato ammonico in presenza di cloruro ammonico, mentre non precipitano coll'idrogeno solforato, coll'ammoniaca e col solfuro ammonico.

Gli elementi di questo gruppo (calcio, stronzio, e bario) si assomigliano strettamente e si riuniscono sotto la denominazione comune di metalli alcalino-terrosi per costituire la prima metà del II Gruppo del sistema periodico. In questo sottogruppo rientra anche il radio che per la sua rarità non trattiamo.

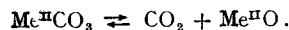
Cristallograficamente, calcio, stronzio e bario metallici sono monometrici. Essi si presentano in tutte le loro combinazioni *soltanto* come bivalenti; danno due ossidi MeO ed MeO_2 , ma anche in questi ultimi la bivalenza è conservata, perchè non si tratta di biossidi, ma di perossidi, come lo mostra il loro trattamento con gli acidi, che accanto ad acqua ossi-

genata lascia il sale del metallo bivalente:



Questi metalli hanno un carattere marcatamente elettropositivo per cui sono incapaci di entrare a far parte di ioni complessi. Questa proprietà, unita a quella di presentare un solo grado di ossidazione, semplifica molto le loro reazioni.

Gli ioni Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} sono incolori per cui solo i loro sali aventi l'anione colorato presentano colorazioni. Il calcio, lo stronzio ed il bario si ossidano all'aria, formando gli ossidi MeO che poi passano facilmente a carbonati, decompongono l'acqua alla temperatura ordinaria con sviluppo d'idrogeno e formazione degli idrati. Questi sono relativamente poco solubili, ma fortemente dissociati, per questa ragione sono le basi più forti dopo quelle dei metalli alcalini. Il forte carattere positivo degli ioni alcalino-terrosi fa sì che non hanno nessuna tendenza a formare carbonati basici, a differenza della maggior parte degli altri metalli. Questo li differenzia già dal magnesio, che pur avendo un carattere basico abbastanza accentuato, tuttavia è meno elettropositivo dei metalli alcalino-terrosi e forma facilmente sali basici. I carbonati di calcio, stronzio e bario sono insolubili; per arroventamento essi si decompongono:



L'ossido bianco che rimane è infusibile ed alla temperatura alla quale avviene la decomposizione, risplende di viva luce. Il carbonato di bario, però, non cede anidride carbonica che al calor bianco. La decomposizione del carbonato e dell'idrato ad alta temperatura è indizio del carattere meno basico di questi metalli rispetto a quelli alcalini i cui corrispondenti composti sono stabilissimi al calore.

Analiticamente gli elementi alcalino-terrosi sono caratterizzati dalla poca solubilità dei solfati e dei cromati (sali in generale solubili) la cui solubilità diminuisce col crescere del peso atomico.

Per gli ossalati invece la solubilità va aumentando con l'aumentare del peso atomico, pur mantenendosi sempre piccola.

E' interessante osservare la regolarità con cui variano le proprietà sia chimiche che fisiche dei composti degli elementi di questo gruppo col variare del peso atomico. Le proprietà dei sali di stronzio sono sempre intermedie a quelle dei sali di calcio e di bario.

I solfuri dei metalli del gruppo del calcio sono solubili e la loro solubilità va aumentando dal calcio al bario; in presenza d'acqua subiscono un processo di idrolisi, per cui le loro soluzioni, invece dell'anione S^{--} , contengono gli ioni SH' ed OH' e perciò presentano reazione alcalina. I sali dei metalli alcalino-terrosi (specialmente gli alogenuri) volatilizzano

facilmente nella fiamma non luminosa del becco Bunsen ed impartiscono ad essa colorazioni caratteristiche: *aranciata* il calcio, *rosso porpora* lo stronzio e *verde giallastra* il bario.

CALCIO

peso spec. = 1,55; punto fus. = 803°-850° punto eboll. = 1240°

I minerali di calcio sono abbondantissimi in natura e sono i rappresentanti di importanti gruppi mineralogici isomorfi. Così ricordiamo quello della *calcite* (CaCO_3) romboedrica, al quale appartengono i carbonati neutri di Mg, Zn, Fe, Mn, Co e Cd, dell'*aragonite* (CaCO_3) rombica che comprende i carbonati di Sr, Ba e Pb.

Dei due carbonati di calcio, la calcite è la forma più diffusa e stabile.

Il calcio si trova in quantità notevoli, anche come solfato, sia idrato nel *gesso* ($\text{CaSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$) monoclinico, sia anidro nell'*anidrite*, rombica. Isomorfi con questa ultima sono i solfati di Sr, Ba e Pb.

Si deve poi ricordare la *fluorite* CaF_2 , monometrica, nel cui gruppo rientrano i fluoruri di Sr, Ba, Pb e Cd, ed infine l'*apatite* $3 \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$ esagonale. Il calcio fa pure parte di molti silicati, fra cui ricordiamo la *wollastonite* CaSiO_3 .

Reazioni dell'ione Ca^{++} .

Si usa una soluzione al 10 % di $\text{CaCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ che:

a) con **ammoniaca** non dà un precipitato di idrato di calcio essendo questa una base più debole degli idrati alcalino-terrosi.

All'aria dopo parecchio tempo si separa del carbonato per fissazione dell'anidride carbonica atmosferica.

b) con **idrato sodico** o **potassico** dà invece un precipitato d'idrato di calcio. Se la soluzione è troppo diluita non si ottiene precipitato perchè $\text{Ca}(\text{OH})_2$ è alquanto solubile (2 grammi in 1 litro di H_2O). Però la presenza di alcali diminuisce la solubilità, tanto che nella potassa al 10 %, l'idrato di calcio si può ritenere insolubile.

c) con **carbonati alcalini** dà precipitato di carbonato di calcio in una forma assai voluminosa; col tempo, più rapidamente a caldo, il precipitato diventa cristallino assai meno voluminoso e più facilmente filtrabile. Il precipitato, oltre che negli acidi diluiti, è solubile all'ebollizione nel cloruro ammonico, formando carbonato d'ammonio. Il carbonato amorfo viene per la sua maggior suddivisione sciolto dal cloruro ammonico già a freddo; *per questo i sali di calcio, in presenza di quantità grandi di cloruro ammonico non precipitano coi carbonati alcalini.*

d*) con **ossalato d'ammonio** in soluzione neutra, alcalina o acida per acido acetico, dà precipitato di ossalato di calcio:



estremamente insolubile in acqua (a differenza del sale di bario), insolubile in acido acetico, solubile negli acidi minerali diluiti.

Questa precipitazione avviene anche in presenza di molti sali d'ammonio. Per ebollizione con soda, l'ossalato di calcio si trasforma in carbonato.

e) con **acido solforico o solfato sodico** precipita come solfato di calcio.

Il solfato di calcio si scioglie nella proporzione di 0,2 gr. in 100 cc. di acqua, per cui da soluzioni diluite non si ha precipitato; si ottiene però la precipitazione completa aggiungendo alcool a 95° (da 1 a 2 volumi rispetto a quello della soluzione). Il solfato di calcio si scioglie a caldo nell'acido cloridrico diluito, come pure nelle soluzioni di solfato ammonico, con formazione, nel secondo caso, di $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$.

f) con **soluzione di solfato di calcio** non dà precipitato (differenza da stronzio e bario).

g) con **cromati e bicromati alcalini** non dà precipitato (differenza dal bario).

h) con **fosfato bisodico** precipita in bianco come fosfato bicalcico:



solubile negli acidi diluiti. In presenza di ammoniaca precipita il fosfato tricalcico:



Il citrato d'ammonio scioglie il precipitato.

i*) con **ferrocianuro di potassio** dà un precipitato bianco cristallino di ferrocianuro doppio di calcio e potassio $\text{CaK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{H}_2\text{O}$:

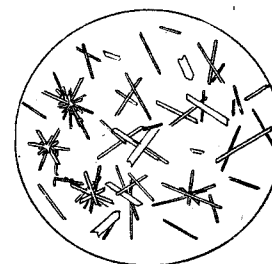


Con un eccesso di ferrocianuro si separa così completamente il calcio, da non ottenere più nemmeno la precipitazione con ossalato.

l) con **acido fluosilicico** non dà precipitato nemmeno per aggiunta di un egual volume di alcool.

m*) Per la **ricerca microchimica** la reazione migliore è quella del solfato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (sens. 0,04 µg. di calcio).

Per ottenere il solfato idrato la soluzione in esame viene trattata con una goccia di acido acetico e con una piccola quantità di soluzione di solfato di sodio al 0,1% (evitare un grande eccesso). La miscela viene poi evaporata a bagno maria sul portaoggetti fin quando comincia la formazione di cristalli. Sono questi degli aghi fini aggomitolati (usando il solfato di sodio in luogo dell'acido solforico si ha la formazione di forti ciuffi di aghetti) e delle tavole geminate a coda di rondine (vedi figura 52). Impiegando come reagente l'acido solforico diluito si formano degli aghi accresciuti a modo di gomito.



(ingrand. 90 volte)

Fig. 52.

Per riconoscere il calcio accanto al bario e allo stronzio, si evapora la soluzione con una goccia di acido solforico 2 norm. fino a secco.

Il residuo viene ripreso con una goccia d'acqua, la soluzione allontanata e, dopo aggiunta di poco acido acetico, concentrata lentamente. I cristalli del solfato di calcio anidro (anidrite), che si formano per cristallizzazione da soluzioni contenenti acido solforico concentrato, sono assai più difficilmente distinguibili dal solfato di bario e di stronzio che non il gesso.

I **composti solidi di calcio** danno nel riscaldamento sul carbone l'ossido infusibile bianco.

Alla fiamma Bunsen i sali di calcio danno una colorazione giallo-rossa. La luce del calcio si compone di linee rosse e gialle, collo spettroscopio è inoltre riconoscibile una linea verde. La linea violetta (vedi tavola spettroscopica) non è visibile nelle ordinarie condizioni. Per distinguere i sali di calcio da quelli di stronzio è utile osservare che nella luce di quest'ultimo non compare nessun raggio verde. Lo spettro del bario contiene, a differenza di quello del calcio, anche una linea azzurra.

STRONZIO

peso specifico = 2,64 punto fusione = 800° circa punto eboll. = 1366°

Lo stronzio accompagna spesso il calcio, ma sempre in piccola quantità ed è quindi un elemento abbastanza raro. Non ha importanza come applicazioni pratiche.

I minerali principali dello stronzio si riducono al carbonato (*stronzianite*) e al solfato (*celestina*) già ricordati trattando di quelli di calcio.

Reazioni dell'ione Sr''

Una soluzione contenente questo ione (di nitrato $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ o di cloruro $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$):

a) con **ammoniaca, idrato potassico o sodico, carbonati alcalini, ossa-**

lato ammonico si comporta come quella di calcio: l'ossalato di stronzio è però al quanto solubile in acido acetico.

b) con **acido solforico diluito** dà un precipitato di solfato di stronzio insolubile in solfato ammonico, solubile in acido cloridrico bollente. Il solfato di stronzio per ebollizione con carbonati alcalini si trasforma facilmente nel carbonato,

c*) con una soluzione di **solfato di calcio** dà un precipitato di SrSO_4 (diff. dal calcio); se la soluzione è diluita il precipitato si forma dopo qualche tempo.

d) con **romato potassico** dà un precipitato di cromato di stronzio, solo da soluzioni concentrate, più facilmente da quelle ammoniacali.

e) con **bicromato potassico** non dà precipitato, nemmeno se la soluzione è concentrata.

f) con **ferrocianuro** potassico non dà precipitato.

g) Delle molte **reazioni microchimiche** possibili (SrSO_4 , $\text{SrC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, SrCO_3 , SrC_2O_4 , $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$, SrCrO_4) ci limiteremo a trattare qui solo dell'ultima cioè di quella del **romato di stronzio**. La soluzione in esame deve essere neutra; anche l'acido acetico impedisce la reazione. Una goccia della soluzione viene evaporata a secco, il residuo dopo raffreddamento viene sciolto con poca acqua (talora basta alitarvi sopra) e addizionato di una piccola goccia di soluzione di cromato potassico al 10 %.

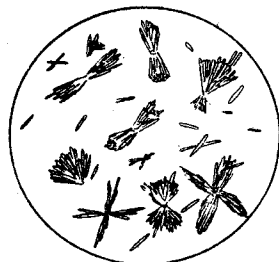
In presenza di forti quantità di stronzio si forma subito un precipitato giallo chiaro di cromato di stronzio, in forma di aghi (fini e lunghi con nitrato di stronzio, assai corti col cloruro) che spesso sono aggregati a ciuffo oppure a covone, fig. 53. Un eccesso di reattivo dà luogo alla formazione rapida di questi aghi, in piccole corte colonnette tagliate da esagoni, in liste incrociate e in dischetti esagonali.

Con quantità molto piccole di stronzio si evapora la soluzione in esame, in presenza del reattivo, per alcuni minuti a bagno maria, finchè comincia

l'essiccamento ai bordi, così non si formano per lo più aghi, ma direttamente le forme ad abito esagonale.

Il bario dà nello stesso modo un precipitato in cristalli indistinti. Per la sua insolubilità in acido acetico il cromato di bario può essere distinto da quello di stronzio (confr. pag. 190). Questo elemento è ancora riconoscibile in presenza di quantità di bario 50 volte maggiori. Il calcio dà, qualora presente in grande concentrazione, piccoli granelli cristallini rotondeggianti che tuttavia, se sono ben formati, si possono a grande ingrandimento riconoscere di forma quadratica anzichè esagonale. Il calcio ostacola il riconoscimento dello stronzio per cui è conveniente allontanarlo.

I **composti solidi di stronzio** danno per riscaldamento l'ossido bianco infusibile. I sali di stronzio danno alla fiamma Bunsen una colorazione rosso-carminio che osservata attraverso un vetro di cobalto appare purpurea. La luce prodotta dall'arroventamento dei sali di stronzio è in prevalenza costituita da raggi rossi e gialli. Nell'osservazione allo spettroscopio è caratteristica una linea azzurra.



(ingrand. 120 volte)
Fig. 53.

BARIO

peso specifico = 3,70 punto di fusione = 850° punto eboll. = 1537°

Come lo stronzio, il bario accompagna quasi sempre il calcio però in piccole quantità. Tra i minerali possiamo citare il carbonato, *witherite*, e il solfato, *baritina*. Quest'ultimo per il suo alto peso specifico è soprattutto usato per sofisticare molte sostanze.

Reazioni dell'ione Ba^{++} .

Si impiega una soluzione di nitrato $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ o di cloruro $\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, che:

a) con **ammoniaca, carbonato ammonico, ossalato ammonico, idrati, carbonati, fosfati alcalini** si comporta come quella di calcio.

b*) con **romato alcalino** precipita come cromato di bario giallo, insolubile nell'acido acetico, solubile negli acidi cloridrico e nitrico diluiti.

c) con **bicromato alcalino** precipita pure come cromato giallo. Se la soluzione di sale di bario è neutra la precipitazione di questo è incompleta. Ciò è dovuto agli ioni H^+ che si formano nella reazione:



Si possono riconoscere gli ioni idrogeno per il fatto che il filtrato dà reazione acida. L'aggiunta di acetato sodico al filtrato produce una ulteriore precipitazione di cromato perchè sottrae gli ioni idrogeno formando acido acetico poco dissociato.

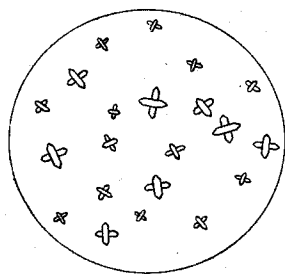
d) con **acido solforico** precipita come solfato, anche da soluzioni molto diluite (1 gr. di BaSO_4 si scioglie in 436700 litri d'acqua). Il solfato è solubile, a caldo, nell'acido solforico concentrato con formazione di bisolfato. Per ebollizione con soluzione di carbonato sodico si trasforma solo incompletamente in carbonato di bario. Si può rendere quasi completa questa trasformazione sostituendo parecchie volte la soluzione di soda, oppure fondendo con soda e lisciviando la massa fusa con soluzione di carbonato sodico (non con acqua pura).

e) con **acido fluosilicico** precipita come fluosilicato di bario bianco cristallino.

f) L'**alcool assoluto** non scioglie nè il nitrato nè il cloruro di bario.

g) Per la **ricerca microchimica** si impiega il *solfato* (sens. 0,05 μg . di bario) o il *fluosilicato di bario* (sens. 0,1 μg . di bario). Tratteremo solo della prima riservandoci di parlare della seconda fra le reazioni dell'acido fluosilicico (pag. 270).

Nella soluzione si aggiunge una goccia di acido solforico 2 norm. (1 p. di concentrato in 9 p. d'acqua) e si riscalda finché il solfato di bario si è sciolto allo stato di bisolfato. Se difetta l'acido si può allontanare la parte indisciolta, oppure dopo raffreddamento aggiungere una goccia di acido solforico diluito e riscaldare nuovamente. L'impiego di acido solforico concentrato non è consigliabile. Dopo lento raffreddamento ed eventual-



(ingrand. 300 volte)
Fig. 54.

mente dopo accurata evaporazione dell'eccesso di acido solforico si separa il solfato di bario cristallino. I cristalli hanno forma di agli incrociati quasi ortogonalmente, fig. 54, oppure di tavole rettangolari con contorno seghettato in modo simmetrico rispetto alla diagonale del rettangolo. La seghettatura dei cristalli di solfato di stronzio, di forma molto simile a quelli di solfato di bario, è simmetrica invece alla diagonale di un rombo. Anche in presenza di stronzio, il bario può essere ricercato con questa reazione se dapprima viene precipitato con

bicromato potassico in soluzione acetica e il cromato di bario, separato, trasformato per arroventamento in BaO e Cr_2O_3 . La miscela contenente l'ossido di bario, viene trattata con acido acetico e sottoposta alla precedente reazione. I cristalli di solfato di bario sono sempre assai piccoli per cui questa reazione non ha una grande utilità nella ricerca del bario.

I **composti solidi di bario** danno, per riscaldamento con soda sul carbone, una massa bianca infusibile. Per riscaldamento nella fiamma Bunsen su filo di platino i sali di bario danno una colorazione verde. Il sale più conveniente per questa reazione è il cloruro. Coi sali difficilmente volatili, come il solfato, il silicato ed il fluoruro, per provocare il passaggio allo stato di vapore del bario si fa una pappa con acido cloridrico concentrato che si porta in piccola quantità nella fiamma Bunsen col filo di platino. Nel caso del solfato di bario è però più conveniente riscaldarlo nella zona riducente della fiamma, per trasformarlo a solfuro, e introdurre questo inumidito con acido cloridrico nuovamente nella fiamma. La luce prodotta dai composti di bario arroventati è composta di diverse lunghezze d'onda (vedi tavola spettroscopica). Per caratterizzare i composti di bario mediante lo spettroscopio si deve osservare che accanto a parecchie linee rosse, gialle e verdi compare, a poca distanza da quest'ultime, una linea azzurra.

Separazione degli ioni Ca^{++} , Sr^{++} e Ba^{++} .

Il filtrato del IV Gruppo viene reso acido con acido cloridrico diluito ed evaporato fino a piccolo volume. Il precipitato di zolfo, che si può ot-

tenere in questa operazione viene filtrato e lavato con poco acido cloridrico diluito. Questa operazione è superflua se non è stato fatto il trattamento del IV Gruppo. La soluzione viene riscaldata all'ebollizione e resa alcalina con ammoniaca concentrata. Alla soluzione bollente si aggiunge a gocce carbonato ammonico fino a precipitazione completa. Il precipitato, che può contenere i carbonati di calcio, stronzio e bario, si lascia a moderato calore per 15 minuti e si filtra. Il precipitato si lava con acqua contenente piccole quantità di carbonato ammonico e si scioglie sul filtro con acido acetico diluito caldo.

Per la ricerca del **bario** si tratta una porzione con bicromato potassico. In presenza di bario si ottiene un precipitato giallo di cromato. Se questa ricerca è positiva si aggiunge il bicromato a tutta la soluzione rimanente. Per rendere più completa la precipitazione si aggiungono alcuni cm^3 di acetato sodico. Il precipitato di cromato di bario si filtra. Il filtrato, contenente bicromato potassico in eccesso, si precipita con ammoniaca e carbonato ammonico. Il precipitato filtrato e lavato viene sciolto in acido acetico.

Per ricercare lo **stronzio** una parte di questa soluzione, o di quella acetica del primitivo precipitato con carbonato ammonico, nel caso che sia assente il bario, si saggia con un egual volume di soluzione di gesso e si scalda. Gli ioni Sr^{++} precipitano come solfato bianco polverulento. Se questo saggio è positivo si tratta la porzione rimanente della soluzione con acido solforico diluito o con una soluzione di solfato potassico. Il precipitato viene tenuto a debole calore per 15 minuti, poi filtrato.

Per la ricerca del **calcio**, il filtrato si rende alcalino con ammoniaca e si addiziona con ossalato ammonico. Se sono presenti ioni Ca^{++} precipita dell'ossalato di calcio bianco. Se lo stronzio non era presente si evita il trattamento con solfato potassico o acido solforico.

Il precipitato con ossalato ammonico si ottiene anche in assenza di calcio, se lo stronzio è stato separato con solfato potassico o con acido solforico troppo rapidamente, così da rendere la sua precipitazione incompleta. E' quindi di grande importanza il lasciar riposare, come abbiamo detto, il precipitato a caldo.

La precipitazione dei carbonati al V Gruppo può interamente o parzialmente essere impedita se è presente una grande quantità di sali ammoniacali. Per constatare questo, una piccola parte del liquido che deve servire per il VI Gruppo si tratta con acido solforico diluito, poi con ammoniaca ed ossalato ammonico. Se si ottiene un precipitato si evapora a secco in una capsula tutto il liquido rimanente e si arroventa il residuo (fino a cessazione dello sviluppo di fumi bianchi). Il residuo viene ripreso con acqua, addizionata di 1-2 cm^3 di cloruro ammonico e precipitato con carbonato ammonico e ammoniaca.

TABELLA VIII. — Trattamento del V Gruppo.

<p>Il precipitato, contenente: CaCO_3, SrCO_3 e BaCO_3, viene sciolto in acido acetico diluito caldo. Una porzione viene trattata con bicromato potassico. Se il saggio è positivo si tratta il resto della soluz. con bicromato potassico ed acetato sodico:</p>	
<p>SOLUZIONE:</p> <p style="text-align: center;">Sr^{++} e Ca^{++}</p> <p>si precipita con ammoniaca e carbonato ammonico SrCO_3 e CaCO_3 che vengono filtrati, lavati e sciolti in acido acetico. Una porzione si saggia con soluzione di solfato di calcio per lo Sr^{++}. Se si ha un precipitato si aggiunge al liquido rimanente solfato potassico o acido solforico:</p>	<p>PRECIPITATO:</p> <p style="text-align: center;">BaCrO_4 (giallo)</p> <p>si riconosce la presenza del bario.</p>
<p>PRECIPITATO:</p> <p style="text-align: center;">SrSO_4 bianco (CaSO_4)</p> <p>Si riconosce lo stronzio.</p>	<p>SOLUZIONE:</p> <p style="text-align: center;">Ca^{++}</p> <p>con ammoniaca e ossalato ammonico dà precipitato polverulento bianco di CaC_2O_4. Si riconosce il calcio.</p>

VI. GRUPPO. — Ioni che non sono precipitati da nessuno dei precedenti reattivi di gruppo.

Gli ioni che l'acido cloridrico, l'acido solfidrico, l'idrato, il solfuro e il carbonato ammonico in presenza di cloruro ammonico non precipitano, sono gli ioni magnesio e gli alcalini: litio, sodio, potassio (rubidio e cesio, estremamente rari) e l'ammonio.

MAGNESIO

peso spec. = 1,74; punto fus. = 651° ; punto eboll. = 1120° .

Il magnesio è molto diffuso in natura. In quantità notevoli si trova allo stato di carbonato, *giobertite* o *magnesite* romboedrica, e in quantità maggiori come *dolomite* $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ pure romboedrica. Ricordiamo ancora la *brucite* $\text{Mg}(\text{OH})_2$ romboedrica, la *carnallite* $(\text{KMgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ rombica, la *kieserite* $(\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ monoclina, lo *spinello* $(\text{MgAl}_2\text{O}_4)$ cubico isomorfo con Fe_3O_4 e FeCr_2O_4 .

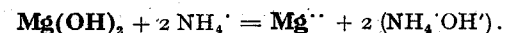
Si trova poi il magnesio in un gran numero di silicati di cui abbiamo già ricordato l'*olivina* $(\text{Fe,Mg})_2\text{SiO}_4$ rombica e il *serpentino* $\text{H}_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$ probabilmente rombico.

Il magnesio metallico è bianco splendente, si combina con grande facilità con l'ossigeno, decompone facilmente l'acqua, dando l'ossido MgO che impartisce al liquido leggera reazione alcalina. Il magnesio si scioglie in tutti gli acidi. Nei suoi composti il magnesio è sempre bivalente. La maggior parte dei suoi sali è solubile in acqua, alcuni, come il cloruro, così facilmente che allo stato solido assorbono il vapor acqueo dell'atmosfera per formare una soluzione concentrata. Le soluzioni dei sali di magnesio sono incolori.

Reazioni dell'ione Mg^{++} .

I sali più comuni che si impiegano per queste reazioni sono: il cloruro $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, il nitrato $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, il solfato $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Dalle soluzioni contenenti l'ione Mg^{++} :

a) con **idrati alcalini** e **alcalino terrosi** precipita l'idrato $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bianco, insolubile in eccesso di reattivo e nell'ammoniaca, solubile invece nei sali ammoniacali in seguito al processo:



In presenza di ioni NH_4^+ l'idrato ammonico è così poco dissociato da tenere in soluzione un numero di ioni OH^- inferiore a quello contenuto nella soluzione satura dell'idrato di magnesio. Gli ioni OH^- di questo sono quindi sottratti per formare idrato ammonico.

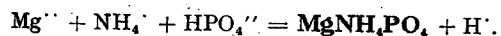
b) con **ammoniaca** precipita pure l'idrato, ma incompletamente. In presenza di una quantità sufficiente di sali ammoniacali la precipitazione non avviene affatto. La spiegazione di questi fenomeni è perfettamente identica a quella data a pag. 155 per l'idrato ferroso.

c) con **carbonati alcalini** o **carbonato ammonico** precipita il carbonato basico di magnesio, solubile nei sali ammoniacali. La precipitazione è quindi impedita dalla presenza di questi in quantità notevole.

d) con **fosfato sodico** in presenza di ammoniaca e sali ammoniaci precipita del fosfato ammonico magnesiaco $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4(+ 1 \text{ o } 6 \text{H}_2\text{O})$. La reazione si conduce così: alla soluzione nella quale si ricerca il magnesio si aggiunge mezzo volume di cloruro ammonico e poi ammoniaca fino a reazione nettamente alcalina. Se quest'ultima aggiunta dà un intorbidamento (in seguito alla precipitazione di $\text{Mg}(\text{OH})_2$) si aggiunge altro cloruro ammonico. Si aggiunge poi a gocce del fosfato sodico (badare che sia completamente limpido, in caso diverso filtrarlo). Già in presenza di piccole quantità di ioni Mg^{++} si ha un precipitato cristallino bianco. L'aggiunta di cloruro ammonico, oltre che impedire la precipitazione dell'idrato di magnesio, rende, a parità di concentrazione degli ioni Mg^{++} e PO_4^{---} , più sen-

19.

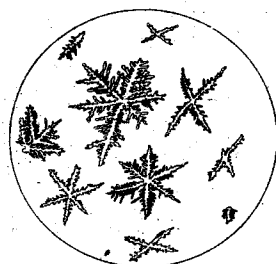
sibile la reazione, perchè aumentando la concentrazione degli ioni NH_4^+ diminuisce la solubilità del fosfato ammonico magnesiaco (non bisogna però esagerare perchè pare che una quantità troppo forte porti ad un risultato opposto). L'ammoniaca aggiunta serve a neutralizzare gli ioni H che si formano nella reazione:



È conveniente rendere alcalina la soluzione con ammoniaca concentrata per non rendere troppo grande il volume di liquido. Il precipitato è solubile in tutti gli acidi anche nell'acetico, la loro presenza impedisce quindi la formazione del precipitato.

e*) La **reazione microchimica** più appropriata per la ricerca del magnesio è quella del *fosfato ammonico magnesiaco*. (sens. 0,012 μg . di magnesio).

Si pone una goccia della soluzione in esame, debolmente ammoniacale e fredda, accanto ad una goccia di soluzione di fosfato (fosfato bisodico o fosfato ammonico) e si lascia che si mescolino da sole lentamente (circa 5 minuti). Si formano allora, secondo i casi, cristalli rombici geminati, incrociati incolori o forme di accrescimento ramificate con sei raggi come si vede nella fig. 55. Per ottenere i cristalli ben formati è necessario lavorare con concentrazioni delle soluzioni non troppo forti. Spesso quindi si deve diluire la soluzione.



(ingrand. 90 volte)
Fig. 55.

Non si deve aggiungere troppa ammoniaca. L'aggiunta di cloruro ammonico (vedi d)) è dannosa per la ricerca microchimica perchè può nascondere i cristalli del fosfato. Solo in presenza di molto magnesio si può aggiungere alquanto cloruro ammonico.

L'ione litio disturba la ricerca del magnesio. Si separa allora questo elemento con idrato di bario e si compie la ricerca sulla soluzione con acidi diluiti del precipitato. Il calcio, lo stronzio ed il bario si possono rendere innocui per aggiunta di acido citrico, oppure precipitare con carbonato ammonico od ossalato ammonico. Per essere sicuri che i cristalli non siano di fosfato d'ammonio e manganese si pone dopo la reazione sul vetro portoggetti una piccola quantità di acqua ossigenata, che in caso di presenza di manganese dà un imbrunimento. Ciò è frequente se nel corso dell'analisi è stato trovato il manganese, e non lo si è separato completamente come solfuro.

I **composti solidi di magnesio** danno, per riscaldamento con carbonato sodico sul carbone, una aureola bianca di ossido che arroventata emana viva luce bianca.

L'ossido di magnesio per riscaldamento prolungato con nitrato di cobalto e acido nitrico a fiamma ossidante dà una debole colorazione roseo carne.

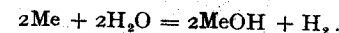
Alla fiamma Bunsen i composti di magnesio non danno colorazione caratteristica

METALLI ALCALINI

In ordine crescente di peso atomico questi metalli sono: il litio, il sodio, il potassio, il rubidio e il cesio. In questo gruppo comprendiamo anche l'ione ammonio NH_4^+ per il suo comportamento assai analogo a quello dei metalli alcalini. L'ammonio per le sue reazioni si avvicina in modo particolare ai tre ultimi.

I metalli alcalini si trovano nel primo gruppo del sistema periodico e precisamente nel sottogruppo di sinistra. Il litio e il sodio però si staccano alquanto dai rimanenti, per cui non essendo l'attribuzione all'uno o all'altro dei due sottogruppi rigorosa si preferisce da molti non farli rientrare nè nell'uno nè nell'altro dei due sottogruppi. Il litio, come accade sovente per i primi elementi di ciascun gruppo, si avvicina per le sue proprietà a quelli del secondo e precisamente ai metalli alcalino-terrosi e specie al magnesio. Tutti i metalli alcalini formano solo ioni monovalenti a forte carattere elettropositivo per cui (come già abbiamo visto per i metalli alcalino-terrosi) essi sono incapaci di formare ioni complessi. Questi ioni alcalini sono incolori e quindi incolori sono anche i loro sali, ed eccezione di quelli il cui anione è colorato (es. cromati, ferro- e ferricianuri, ecc.).

Tutti i metalli alcalini decompongono alla temperatura ordinaria l'acqua con sviluppo di idrogeno e formazione d'idrato:



Questi idrati sono solubili nell'acqua e completamente dissociati negli ioni Me^+ e OH^- : sono quindi le basi più forti. Assorbono facilmente l'acido carbonico dell'aria, dando carbonati, che, pur essendo sali derivati da un acido debole (H_2CO_3), risultano, per la grande forza della base, assai stabili al calore a differenza degli altri carbonati.

Caratteristica per tutti gli elementi di questo gruppo è la colorazione alla fiamma (vedi pag. 67 e seguita).

LITIO

peso specifico = 0,534

punto fusione = 180°

Il litio è il metallo più leggero: esso galleggia sul petrolio. È malleabile e di colore bianco argenteo. Il litio è assai sparso in natura, ma sempre in piccole quantità; è contenuto in parecchi minerali rari ed in alcune miche, ad es. nella *lepidolite* o mica litifera e nel *castore*, $(Li,Na)AlSi_4O_{10}$ nell'Isola d'Elba. Questo elemento è ricercato specialmente nelle acque minerali perchè gli si attribuiscono proprietà terapeutiche. L'acqua minerale di Salsomaggiore, che è la più ricca di sali di litio d'Europa, ne contiene gr. 0,108 per litro.

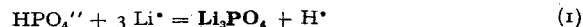
Abbiamo visto che il litio si avvicina ai metalli alcalino terrosi, infatti il carbonato, il fluoruro ed il fosfato sono, a differenza delle altre combinazioni di questo elemento, poco solubili. Il suo cloruro, straordinariamente deliquescente, si differenzia da quelli degli altri metalli alcalini per la sua solubilità nell'etere anidro e perchè assume reazione alcalina per arroventamento, trasformandosi in ossicloruro come fanno i cloruri di calcio e di magnesio.

Reazioni dell'ione Li^+

Una soluzione di $LiCl$:

a) con **acido cloroplatinico** o **acido tartarico** non dà precipitato.

b) con **fosfato bisodico** produce un precipitato bianco di fosfato trilitinico, la soluzione non deve però essere troppo diluita perchè il precipitato è abbastanza solubile. La precipitazione può risultare quantitativa solo aggiungendo idrato sodico, potassico o ammonico che neutralizzi gli ioni idrogeno che si formano nella reazione:



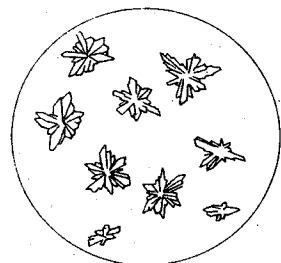
e che tendono a spostarla verso destra. Per questo, prima di aggiungere il fosfato, si deve rendere la soluzione leggermente alcalina.

c) con **carbonato sodico** o **potassico ammonico** dà un precipitato di carbonato di litio. Il riscaldamento facilita la reazione perchè la solubilità del precipitato diminuisce con la temperatura (a 100° la solubilità è circa la metà di quella a 10°). In presenza di molto cloruro ammonico non si ottiene la precipitazione.

d) con **fluoruro ammonico ed ammoniaca**, dà un precipitato, se la soluzione non è troppo diluita, di fluoruro di litio bianco gelatinoso, solubile in 3500 parti di acqua. Occorre per questa reazione che il fluoruro ammonico sia esente da fluosilicati e perciò la reazione deve essere effettuata in recipienti di rame o di piombo o di vetro ben paraffinato.

e) Per la **ricerca microchimica** può servire la reazione del **carbonato di litio** (sens. 0,25 µg. di litio).

Una goccia della soluzione messa sul portaoggetti è interamente tirata a secco, e dopo aggiunta di una goccia di carbonato di potassio o di ammonio (meglio di potassio) si lascia evaporare il più lentamente possibile. Si formano allora dei cristalli a forma di stelle a raggi (vedi fig. 56).



(ingrand. 200 volte)

Fig. 56.

La reazione non è molto caratteristica e d'impiego poco frequente data la grande sensibilità della reazione alla fiamma sotto descrittiva. Nella reazione si deve evitare

un eccesso di reagente. Se la soluzione in esame contiene solfati, secondo Schoorl è consigliabile l'uso di carbonato sodico. Grandi quantità di Na^+ e K^+ non disturbano mentre è necessario eliminare il magnesio.

I **sali solidi di litio** colorano la fiamma in rosso carminio. I sali di sodio mascherano la colorazione del litio. Mediante un prisma azzurro al cobalto o alla soluzione di indaco si può distinguere il litio accanto al sodio e al potassio. La luce prodotta dai sali di sodio viene già assorbita per mezzo di spessori molto sottili della soluzione di indaco. La luce prodotta dai sali di potassio, osservata attraverso strati di soluzione di indaco successivamente crescenti, passa gradatamente dal celeste, al violetto fino al rosso carmino. La colorazione del litio è invece caratteristica perchè la luce osservata attraverso strati crescenti diventa sempre più debole. Lo spettro del litio mostra una brillante linea rossa e una rosso-gialla meno visibile. La prima è più vicina alla linea del sodio che alla linea del potassio.

SODIO

peso spec. = 0,99;

punto fus. = 97,9°

Il sodio è abbondantissimo in natura. Il suo composto più frequente è il cloruro, che si trova nelle acque marine e in molti laghi salati. In potenti giacimenti costituisce il salgemma (miniere importanti: Stassfurt presso Magdeburgo e Wieliczka in Galizia; di minore importanza in Sicilia ed in Toscana a Volterra).

Reazioni dell'ione Na^+

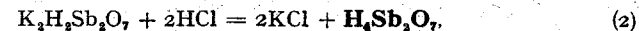
Le soluzioni di un sale di sodio, per es. $NaCl$:

a) con **acido tartarico** e **cloroplatinico**, come quelle contenenti l'ione Li^+ , non danno precipitato.

b) con **piroantimoniato di potassio**, in soluzione neutra o debolmente alcalina, danno un precipitato *bianco pesante cristallino* di piroantimoniato acido di sodio:



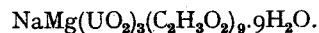
Lo sfregamento delle pareti con una bacchetta di vetro facilita la precipitazione. In presenza di acidi il piroantimoniato potassico precipita acido piroantimonico:



d'aspetto fioccoso, mentre il piroantimoniato sodico ha aspetto cristallino. La soluzione in cui si ricerca il sodio deve quindi essere esente da acidi liberi. Così pure non devono essere presenti altri metalli all'infuori degli

alcalini, giacchè i metalli degli altri gruppi danno piroantimoniati bianchi amorfi insolubili in acqua.

c) con **acetato di magnesio e uranile** danno un precipitato giallo chiaro di acetato di sodio, uranile e magnesio della composizione:



In questo composto il sodio rappresenta solo l'1,5% in peso, la reazione quindi è di grandissima sensibilità.

Per eseguire questa reazione si preparano due soluzioni:

a) 10 gr. di acetato di uranile addizionati di 6 gr. di acido acetico concentrato e il tutto diluito con acqua fino a 50 cm³.

b) 33 gr. di acetato di magnesio con 6 gr. di acido acetico il tutto portato a 50 cm³. per aggiunta di acqua.

Le due soluzioni vengono mescolate ed il precipitato che eventualmente si forma, filtrato.

Per la ricerca del sodio, 2-3 cm³. della soluzione in esame vengono addizionati di dieci gocce della soluzione precedente.

Secondo Kolthoff si ottiene dopo 10 minuti un precipitato cristallino anche con solo gr. 0,0005 di sodio per cm³. di soluzione. Con aggiunta di un volume eguale di alcool si può riconoscere una quantità di sodio dieci volte più piccola.

Si deve tener presente che facilmente si presenta il fenomeno della soprasaturazione. Si evita questo inconveniente tenendo pronto dell'acetato di sodio magnesio e uranile solido di cui se ne aggiunge una traccia alla soluzione in cui si ricerca il sodio; rimane così al fondo una piccola quantità di precipitato che naturalmente si deve trascurare nel dedurre la presenza del sodio.

I sali di potassio e di ammonio disturbano la reazione solo se superano i 10 mg. per cm³. Questa reazione serve anche per la ricerca del sodio in presenza di elementi alcalino-terrosi, piombo, zinco e alluminio. Un grande vantaggio di questa reazione è quello di non richiedere l'eliminazione del magnesio. Disturba invece la presenza dell'acido fosforico, perchè precipita fosfato di magnesio.

d*) Per la **ricerca microchimica** si usa la reazione dell'*acetato di uranile* [precipitazione di $\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$] (sens. 0,8 — 0,1 µg. di sodio).

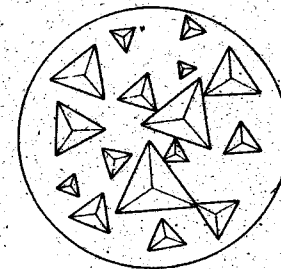
Per eseguire questa reazione una goccia della soluzione si evapora a secco sopra un vetro portaoggetti. Dopo raffreddamento si aggiunge al residuo una piccolissima goccia d'ammoniaca assai diluita ed una goccia grossa del reattivo costituito da una soluzione satura di acetato di uranile in acido acetico doppio normale.

Per quantità notevoli di sodio si formano subito cristallini costituiti

da tetraedri gialli chiari o incolori; (vedi fig. 57) per piccole quantità i cristalli si formano dopo un certo tempo, meglio dopo evaporata la goccia fino a incipiente solidificazione.

Il potassio in quantità notevole impedisce la reazione. In questo caso conviene usare la reazione del solfato di bismuto e sodio (vedi pag. 120).

Se è presente anche magnesio, la reazione precedente subisce una modificazione in quanto si forma il precipitato dell'acetato triplo (vedi c). Si formano allora, anche con piccolissime quantità di sodio, dopo pochi minuti dei cristalli ottaedrici ben formati grandi e trasparenti leggermente colorati in giallo. Con molto sodio si ha un passaggio graduale da queste forme a quelle tetraedriche dell'acetato di sodio e uranile. Malgrado la grande sensibilità della reazione dell'acetato triplo, l'aggiunta di acetato di magnesio alla goccia in esame per ricercare tracce di sodio, non è raccomandabile.



(ingrand. 90 volte)

Fig. 57.

I **sali solidi di sodio** impartiscono alla fiamma Bunsen una colorazione gialla. Lo spettro del sodio mostra solo una doppia riga gialla.

POTASSIO

peso spec. = 0,87;

punto fus. = 63° 6.

In grande quantità il potassio si ritrova allo stato di sali diversi in alcuni giacimenti provenienti da evaporazione di antichi bacini marini o lacustri. Fra i principali citiamo quelli di Stassfurt, ove assieme al salgemma e all'anidrite troviamo banchi potenti di *silvina* (KCl, monometrica), di *car-nallite* ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rombica) e di altri sali doppi di potassio. Quantità notevoli di potassio si trovano nelle ceneri delle piante, come carbonato, che si origina per la combustione dei sali organici di potassio, contenuti nei vegetali. Un sale di potassio è anche il *salnitro* (KNO_3 , rombico). Molte rocce siliciche contengono composti di potassio, come l'*ortoclasio* (KAlSi_3O_8 , monoclino) e la *leucite* ($\text{KAl}(\text{SiO}_3)_2$ pseudomonometrica), abbondante quest'ultima nell'Italia centrale e meridionale e dalla quale si sta organizzando un'estrazione industriale della potassa e dell'allumina.

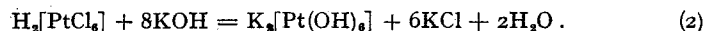
Reazioni dell'ione K'.

Si può impiegare una soluzione di cloruro, nitrato o solfato. Le soluzioni contenenti l'ione potassio:

a) con **acido cloroplatinico** danno precipitato giallo cristallino di cloroplatinato di potassio:



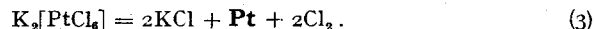
La soluzione deve essere neutra o acida, perchè in ambiente alcalino l'acido cloroplatinico verrebbe trasformato in esaossiplatinato giallo solubile:



Il cloroplatinato di potassio è alquanto solubile nell'acqua, per cui dalle soluzioni diluite il precipitato si forma solo dopo qualche tempo; lo sfregamento delle pareti del recipiente con una bacchetta di vetro facilita la separazione del precipitato. Gli acidi liberi e l'alcool non sciolgono il cloroplatinato di potassio precipitato. La reazione (1) non avviene con l'ioduro ed il cianuro di potassio, perchè essi formano rispettivamente lo iodoplatinato $\text{K}_2[\text{PtI}_6]$ solubile, colorato in bruno-intenso, e il platinocianuro $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ pure solubile.

In presenza quindi di ioduro o cianuro, questi si devono prima trasformare in cloruri evaporando la soluzione con acido cloridrico concentrato.

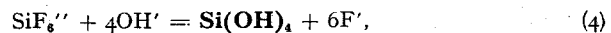
Per arroventamento il cloroplatinato si decompone:



Trattando il prodotto dell'arroventamento con acqua e filtrando, il liquido contiene ancora cloruro di potassio, che si riconosce per il precipitato che dà per aggiunta di altro acido cloroplatinico. Questa reazione permette di distinguere il cloroplatinato di potassio da quello d'ammonio, d'aspetto simile. Infatti il liquido proveniente dalla lisciviazione del prodotto di decomposizione del cloroplatinato d'ammonio non contiene più cloruro ammonico, che è volatilizzato durante l'arroventamento e per aggiunta di acido cloroplatinico non è più in grado di dare precipitato.

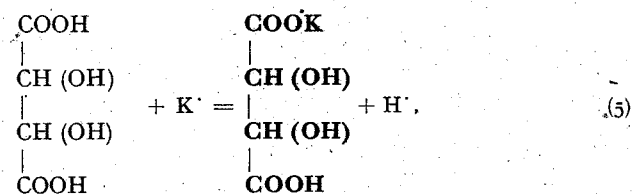
b) con **acido fluosilicico** danno un precipitato *incolore gelatinoso* di fluosilicato di potassio K_2SiF_6 , insolubile nell'acqua, negli acidi diluiti e nell'alcool al 50 %.

La reazione deve essere fatta in soluzione leggermente acida, perchè gli idrossilioni decompongono l'acido fluosilicico secondo lo schema:



separando acido silicico bianco gelatinoso.

c*) con **acido artarico** danno un precipitato *bianco cristallino* di tartrato acido di potassio:



insolubile nell'acqua e in acido acetico, solubile negli acidi minerali e nelle basi.

In questa reazione l'acido corrispondente al sale potassico è messo in libertà, e, se è un acido energico, discioglie il precipitato. Non è consigliabile aggiungere soda per neutralizzare l'acido, poichè se si raggiunge la reazione neutra si forma il tartrato sodico potassico (sale di Seignette) solubile, e quindi non si avrebbe precipitazione alcuna. È invece conveniente l'aggiunta di acetato sodico che trasforma l'acido minerale libero in acido acetico, incapace di sciogliere il precipitato. La precipitazione si può anche ottenere col tartrato acido di sodio, si evita così la presenza di acidi nella soluzione. Questo metodo è il più vantaggioso, poichè data la maggiore dissociazione del tartrato si viene ad avere nella soluzione un maggior numero di anioni dell'acido tartarico e quindi la solubilità del tartrato precipitato risulta diminuita.

Il tartrato acido presenta facilmente fenomeni di soprassaturazione per cui è conveniente agitare il liquido o sfregare le pareti del recipiente per favorire la formazione del precipitato.

d) con **acido perclorico** o **perclorato sodico** danno precipitato di perclorato potassico *bianco cristallino*:

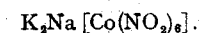


poco solubile nell'acqua, negli acidi e negli idrati alcalini, quasi completamente insolubile nell'alcool.

e*) con **cobaltinitrito sodico** danno precipitato giallo cristallino di cobaltinitrito potassico:



secondo alcuni autori si formerebbe un sale di sodio e potassio:



La reazione si compie nel modo seguente: a 1 o 2 cm³ di $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ al 5-10 %, si aggiungono 5 o 6 cm³ di NaNO_2 al 30 % e si aggiunge acido

acetico 2-1 normale fino a reazione nettamente acida; si avrà un forte sviluppo di ossido d'azoto per l'ossidazione del cobalto da bivalente a trivalente (vedi pag. 180) e il liquido si colorerà in giallo-bruno. Se il nitrito non è esente da potassio si forma un intorbidamento, in questo caso si lascia in riposo per 20 o 30 minuti, poi si filtra. Il filtrato limpido serve come reagente per l'ione potassio. Il precipitato si forma subito se la soluzione è abbastanza concentrata, dopo un certo tempo se la soluzione è diluita. Il precipitato si forma anche in presenza di grandi quantità di sodio. Le soluzioni alcaline devono essere acidificate con acido acetico prima di aggiungere il reattivo, quelle acide per acidi minerali debbono essere liberate dall'acido per evaporazione o neutralizzazione con carbonato sodico.

Le reazioni a), c) ed e) sono date anche dall'ione NH_4^+ , per cui prima di eseguire questi saggi è necessario calcinare debolmente la sostanza da esaminare.

(*) Per la ricerca microchimica si impiega la reazione descritta sotto a) (sens. 0,3 μg . di potassio) [α] e quella del *nitrito triplo di potassio, piombo e rame* $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ (sens. 0,15 μg . di potassio) [β].

a) La soluzione in esame si tratta con una goccia del reattivo. Il liquido si lascia concentrare lentamente in un ambiente nel quale non vi siano fumi e vapori ammoniacali, che potrebbe assorbire. Se la concentrazione in K' della soluzione in esame è grande, è conveniente eseguire la ricerca sopra una porzione diluita. I cristalli di cloroplatinato potassico sono monometrici per lo più in forma di ottaedri (vedi fig. 49 a pag. 143).

Se la formazione dei cristalli è rapida si produce un accrescimento più veloce nella direzione dei vertici e compaiono allora stellette con tre o quattro punte.

Siccome, per la ragione detta a pag. 51, il reattivo contiene spesso tracce di potassio, è conveniente fare sul portaoggetti una reazione di confronto lasciando evaporare a secco una goccia del reagente.

I sali d'ammonio disturbano perchè danno la medesima reazione di quelli di potassio e devono quindi essere allontanati per sublimazione (che si può fare anche direttamente sul portaoggetti).

Anche grandi quantità di sali di sodio e di magnesio disturbano la ricerca del potassio con questa reazione. In questo caso si separa il potassio dal sodio come cobaltinitrito e si precipita il magnesio con idrato di bario.

β) La reazione del *nitrito triplo* già usata per la ricerca del piombo e del rame, pur essendo meno sensibile della precedente, ha il vantaggio su quella del cloroplatinato di usare un reattivo poco costoso, costituito da una soluzione di 20 gr. di nitrito sodico, 9,1 gr. di acetato di rame, 16,2 gr. di acetato di piombo e 2 cm^3 . di acido acetico glaciale in 150 cm^3 . d'acqua. Il reattivo deve essere conservato ben chiuso ed in causa della per-

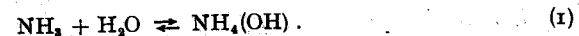
dita di acido nitroso, sovente rinnovato. Per eseguire la reazione si pone una goccia di questo reattivo sul portaoggetti e si depone in essa un granello della sostanza in esame oppure una goccia concentrata della sua soluzione. In presenza di potassio, di rubidio, di cesio e di tallio nel liquido verde si formano i cristalli cubici neri rappresentati dalla fig. 42 a pag. 110. I metalli alcalini, ad eccezione dell'ammonio, non danno questa reazione e quindi non disturbano. Se si usa una soluzione della sostanza in esame questa non deve contenere acidi minerali liberi. La cristallizzazione provocata per riscaldamento o per concentrazione riesce male e spesso senza risultati. La presenza di un eccesso di acido nitroso è necessaria.

I sali solidi di potassio impartiscono alla fiamma Bunsen una colorazione azzurro-violetta. Il sodio colla sua colorazione gialla maschera quella del potassio. In questo caso si opera come è detto a pag. 68.

Lo spettro della fiamma del potassio mostra una linea rossa ed una violetta assai forte. Quest'ultima coi mezzi comunemente usati per ottenere la fiamma del potassio non è riconoscibile. Essa diventa però visibile se i sali di potassio sono volatilizzati alla soffieria ed anche se nella vaporizzazione del nitrato o del cloruro nella fiamma Bunsen la combustione del gas è molto viva. Nel campo dal giallo rosso fino all'indaco la fiamma del potassio mostra un tratto di spettro continuo.

AMMONIO NH_4^+

L'ammoniaca (NH_3) alla temperatura ordinaria è un gas incolore d'odore caratteristico, che si scioglie facilmente nell'acqua, formando dell'idrato di ammonio:

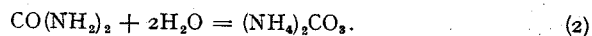


Il numero di ioni OH^- è però assai minore di quello che corrisponde alla quantità di ammoniaca sciolta, per cui si deve ritenere che essa sia poco dissociata.

Il gruppo NH_4^+ , come abbiamo detto, si comporta come un elemento alcalino vero e proprio, pur non essendo noto allo stato libero, se ne conosce l'amalgama col mercurio. Allo stato di catione assomiglia assai al potassio; infatti come questo dà un cloroplatinato ed un tarttrato poco solubili.

Tutti i sali d'ammonio volatilizzano per riscaldamento allo stato secco e si condensano allo stato di sublimato sulle pareti fredde. Se l'acido non è volatile si libera solo l'ammoniaca e allora non si forma il sublimato.

L'ammoniaca si trova nell'aria in piccole quantità, come carbonato, nitrato e nitrito, e nelle emanazioni di alcuni vulcani come cloruro. Si forma nella putrefazione di molte sostanze organiche, per es. per idrolisi dell'urea:



Dal carbonato si può mettere in libertà l'ammoniaca mediante una base più forte; con questo metodo fu preparata nei tempi passati.

Nella distillazione secca di sostanze azotate, specialmente del carbon fossile, si originano grandi quantità d'ammoniaca che l'industria utilizza.

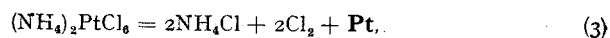
Grandi processi industriali preparano oggi sinteticamente l'ammoniaca, sia direttamente dagli elementi, sia passando attraverso composti intermedi: azoturi, calcio-cianamide, ecc.

Reazioni dell'ione NH_4^+ .

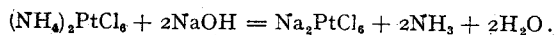
Una soluzione di NH_4Cl :

a) con **acido cloroplatinico** dà un precipitato giallo di cloroplatinato $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, analogo a quello del potassio.

Si distingue dal corrispondente composto di potassio perchè per arroventamento lascia solo platino:



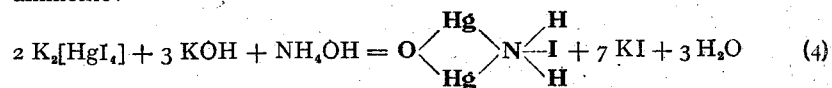
e per trattamento con idrato sodico mette in libertà ammoniaca riconoscibile dall'odore:



b) con **acido tartarico** si comporta in modo analogo al potassio. Il tartrato acido d'ammonio si differenzia da quello di potassio perchè per arroventamento lascia solo residuo di carbone che non dà effervescenza cogli acidi.

c) con **basi forti: idrati di Na, K, Ca, Sr e Ba** libera NH_3 , che si riconosce con la carta al tornasole (inazzurrimento), con una cartina imbevuta di soluzione di solfato rameico che diviene azzurra intensa per la formazione di ioni cupro ammoniaci (vedi **Reazioni dell'ione Cu^{++}** c*) pag. 114), o con una carta al nitrato mercurioso che dà annerimento (vedi **Reazione dell'ione Hg_2^{++}** b*) pag. 101). L'ammoniaca che si libera si può riconoscere anche dai fumi bianchi che forma in presenza di una bacchetta di vetro bagnata di acido cloridrico.

d*) Le reazioni precedenti non sono sufficienti per riconoscere piccole quantità d'ammoniaca, come è necessario per l'analisi delle acque potabili. In questo caso si usa il reattivo di Nessler K_2HgI_4 (1) (iodomercurato potassico in soluzione fortemente alcalina), che dà un precipitato *giallo-bruno* (colorazione in soluzioni diluitissime) di ioduro di mercurio-ammonio:



Il riscaldamento facilita la separazione, mentre l'acido carbonico, i cianuri, i solfuri e i bicarbonati alcalini la impediscono.

e) Per la **ricerca microchimica** si impiega la reazione del cloroplatinato (sens. 0,5 µg. di ammonio) analoga a quella dei sali di potassio.

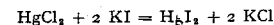
Si pone sul porta-oggetti una goccia della soluzione in esame e vicino ad essa una del reagente. Per quantità molto piccole di NH_4^+ la goccia di reagente deve essere pure assai piccola. Dopo aver posto una goccia di potassa concentrata nel liquido in esame, il porta oggetti, coperto con un vetro d'orologio, si lascia a sè in luogo caldo. Distilla così NH_3 che venendo in contatto col reagente forma dei bei cristalli gialli ottaedrici monometrici. Se il contenuto di NH_4^+ è molto piccolo si può anche direttamente trattare la soluzione con H_2PtCl_6 ; bisogna però tener conto in questo caso della possibilità di confondersi con K^+ . Se è necessario si fa un'altra prova col reattivo di Nessler che con 5 µg. di NH_4^+ , dà ancora un precipitato giallo riconoscibile al microscopio.

I **sali d'ammonio solidi** sono facilmente volatilizzabili per riscaldamento, durante il quale essi si decompongono in diversi modi e danno odore di ammoniaca. Molti di essi danno un sublimato bianco.

Separazione degli ioni Mg^{++} , K^+ , Na^+ , Li^+ .

Il filtrato del VI gruppo può contenere gli ioni Mg^{++} , K^+ , Na^+ e Li^+ . L'ione NH_4^+ non può essere ricercato in questo filtrato giacchè i sali d'ammonio sono stati introdotti nel corso dell'analisi.

(1) Questo reattivo si ottiene precipitando dapprima l'ioduro di mercurio da una soluzione di HgCl_2 (6 gr. in 50 cm³ di H_2O) con ioduro potassico:



eliminando per lavaggio il cloruro potassico e sciogliendo l'ioduro mercurico con la quantità strettamente necessaria di soluzione concentrata di ioduro potassico. A questa soluzione di iodomercurato si aggiungono 20 gr. di NaOH, sciolti in poca acqua, e si diluisce fino a 100 cm³. Si lascia chiarificare il liquido, si decanta e si conserva in una bottiglia di vetro scuro (L. W. Winkler). Ch. Cent. Bl. 1899, II, pag. 320.

Il procedimento di analisi varia a seconda che ci troviamo o no in presenza di magnesio.

Prima però di ricercare il magnesio è indispensabile escludere la presenza di piccole quantità degli elementi del V gruppo. A questo scopo piccole porzioni del liquido si saggiano con acido solforico diluito e con ammoniaca addizionata di ossalato ammonico: Se questi saggi sono positivi si tratta all'ebollizione tutto il liquido coi predetti reattivi ed il precipitato, lasciato riposare almeno 20 minuti, si filtra.

Per ricercare il magnesio una porzione della soluzione precedente filtrata viene addizionata di qualche goccia di fosfato bisodico e ammoniaca. Un precipitato cristallino ci indica la presenza di **magnesio**.

Se non si ha precipitato o se il precipitato è fioccoso si lascia a sé il liquido per qualche ora agitando frequentemente. Se è presente magnesio si forma così del fosfato ammonico-magnesiaco cristallino che aderisce spesso alle pareti di vetro.

Il magnesio deve essere allontanato prima della ricerca degli ioni K^+ , Na^+ e Li^+ . A questo scopo se la soluzione contiene magnesio si evapora fino a secco, il residuo posto in una capsula di porcellana si arroventa fino a che non si sviluppano più fumi bianchi, allo scopo di allontanare i sali ammoniacali, quindi si riprende il residuo della calcinazione con acqua e si tratta (senza filtrare) con idrato di bario fino a reazione nettamente alcalina.

Il precipitato viene filtrato e gli ioni bario introdotti vengono precipitati con carbonato ammonico.

Il liquido, filtrato dal carbonato di bario, viene evaporato e nuovamente calcinato, come sopra, per eliminare i sali ammoniacali. Il residuo, ripreso con alcuni cm^3 di acqua, viene esaminato per individuare i cationi K^+ , Na^+ e Li^+ .

Se il magnesio era assente, il filtrato del V gruppo (dopo averne provata una parte con acido solforico ed ammoniaca addizionata di ossalato ammonico) viene evaporato e liberato dai sali ammoniacali nel modo già detto. Il residuo viene trattato con la quantità di acqua minore possibile e filtrato. Alcune gocce del filtrato si diluiscono con acqua e si saggiano col reattivo di Nessler per verificare l'assenza dell'ammoniaca.

Le ulteriori ricerche dipendono dalla presenza o assenza del litio.

Per riconoscerlo si bagna con la soluzione un filo di platino e lo si introduce nella fiamma Bunsen. Una colorazione rossa ci dà l'indizio della presenza del litio. (In presenza di sodio operare come è detto a pag. 197).

In assenza di litio si tratta una porzione del liquido con una soluzione concentrata di acido tartarico e acetato sodico, oppure con cobaltinitrito sodico: un precipitato rispettivamente *bianco* o *giallo* ci dà

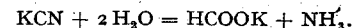
l'indizio della presenza del **potassio**. L'altra porzione viene trattata con idrato potassico fino a reazione alcalina e poi con piroantimoniato potassico: un precipitato bianco ci fa riconoscere il **sodio**.

Se è presente del litio si evapora a secco la soluzione con acido cloridrico concentrato. Il residuo si tratta con alcool *assoluto* e etere in volumi uguali, indi si filtra. Nel filtrato è presente il litio; si evapora a secco, si riprende con pochi cm^3 di acqua e si riconosce il litio dalla colorazione alla fiamma e mediante la precipitazione con carbonato e fosfato di sodio mescolati. Il residuo insolubile in alcool ed etere si scioglie in acqua e si ricerca in esso il sodio e il potassio dividendo la soluzione in due parti e operando come sopra.

Osservazioni. a) Se il filtrato del V Gruppo contiene ioni SO_4^{2-} si deve allontanarli prima della ricerca del litio, del sodio e del potassio, perchè il trattamento con alcool ed etere si può fare solo sui cloruri. In questo caso si tratta la soluzione come per la separazione del magnesio, ossia si riscalda e si aggiunge acqua di barite fino a reazione alcalina, indi si filtra.

Dal filtrato si separa l'eccesso di ioni Ba^{2+} precipitando con carbonato ammonico ed ammoniaca; il filtrato viene evaporato con acido cloridrico e calcinato per eliminare i sali d'ammonio. Il residuo si tratta con la miscela di alcool ed etere per separare il cloruro di litio dai cloruri di sodio e potassio. Se il magnesio è presente lo si separa nello stesso trattamento in cui si tolgono dalla soluzione gli ioni SO_4^{2-} .

b) Nella ricerca dell'ammoniaca si deve tener presente che i cianuri per riscaldamento con alcali si decompongono in ammoniaca e formiato alcalino.



Si può già avere un indizio se l'ammoniaca proviene da cianuri, dal fatto che l'ammoniaca si svolge solo dopo 4-5 minuti di riscaldamento. Il modo migliore di evitare di cadere in questo errore consiste nell'aggiungere dell'ossido di mercurio che trasforma l'acido cianidrico in cianuro di mercurio difficilmente decomponibile.

c) Per riconoscere il sodio ed il potassio sono assai sicure le reazioni microchimiche che possono essere eseguite con la soluzione concentrata acquosa del residuo della calcinazione fatta allo scopo di eliminare i sali ammoniacali. Per il saggio del potassio come nitrito triplo si può anche, come è stato detto a pag. 203 aggiungere direttamente sul porta-oggetti un granello del residuo ad una goccia del reattivo.

RICERCA DEGLI ANIONI

Prima di indicare la via da seguire per la separazione degli anioni, descriveremo le principali reazioni che permettono il loro riconoscimento facendole precedere dalla descrizione delle proprietà e dei caratteri del metalloide da cui l'anione deriva.

GLI ALOGENI

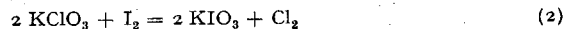
Le proprietà di questi elementi variano regolarmente col peso atomico, come si vede nella tabella:

	Fluoro	Cloro	Bromo	Iodio
peso atomico	19,00	35,46	79,92	126,93
punto di fusione	- 223°	- 102°	- 7,3°	+ 114,2°
punto di ebollizione	- 187°	- 34°	+ 59°	+ 184,3°
peso specifico	del liquido	1,14	1,53	3,14
	del solido	—	—	—
colore	giallo-verde pallido	giallo-verde	bruno-rosso	violetto-grigio

L'affinità di questi elementi per l'idrogeno diminuisce con l'aumentare del peso atomico. I composti ossigenati sono invece tanto più stabili quanto più alto è il peso atomico dell'alogeno. Mentre ogni alogeno può spostare dai composti idrogenati gli altri alogeni che hanno un peso atomico più elevato, es.



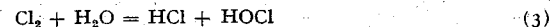
esso viene spostato per opera degli stessi dai suoi composti ossigenati



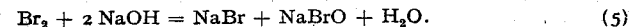
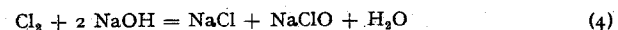
Descriviamo brevemente le proprietà degli alogeni che servono a riconoscerli.

Il *fluoro* reagendo con l'acqua svolge ozono, riconoscibile all'odore e all'inazzurrimento della carta *non amidata* al tornasole e ioduro potassico.

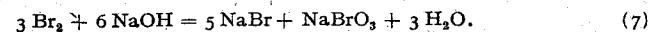
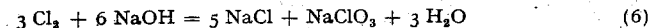
Il *cloro* ed il *bromo* si sciolgono abbastanza nell'acqua (2,7 volumi in uno di acqua il primo, il 3% il secondo); le soluzioni acquose di questi elementi si chiamano acqua di cloro e acqua di bromo. Lo *iodio* si scioglie solo in tracce (1:5000). L'acqua di cloro è poco stabile perchè il cloro reagisce con l'acqua dando acido cloridrico e acido ipocloroso:



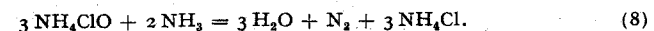
Il cloro e il bromo reagiscono con gli idrati alcalini per formare cloruro e ipoclorito; bromuro e ipobromito:



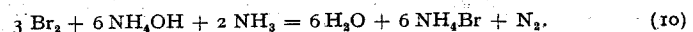
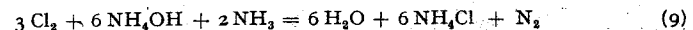
A caldo si forma cloruro e clorato, bromuro e bromato:



Con ammoniaca in un primo tempo si forma pure l'alogenuro e l'ipoclorito o l'ipobromito ma poi questi ultimi ossidano dell'altra ammoniaca:



Come prodotti finali della reazione si trovano quindi acqua, azoto e alogenuro d'ammonio. La reazione finale sarà quindi:



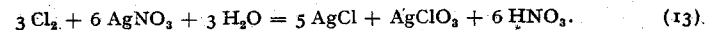
Il cloro e il bromo per la loro grande affinità per l'idrogeno decompongono l'acqua secondo lo schema:



Hanno perciò proprietà ossidanti e tali da decolorare molte sostanze, tra queste l'indaco che trasformano in isatina:



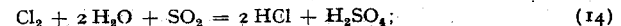
Il cloro con nitrato d'argento precipita in bianco il cloruro. Il precipitato contiene però solo i 5/6 del cloro perchè 1/6 si trasforma in clorato d'argento solubile:



Per precipitare tutto il cloro elementare contenuto in una soluzione è quindi necessario trasformarlo interamente allo stato di ione cloro, il che si può fare:

a) con ammoniaca secondo la (9),

b) con anidride solforosa:



L'eccesso di anidride si ossida poi bollendo il liquido con acido nitrico.

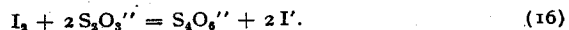
L'*iodio* è solubile nell'etere e nell'alcool etilico con colorazione bruna, nel solfuro di carbonio e nel cloroformio con colorazione violetta. Agitando una soluzione

acquosa di iodio con questi solventi si estrae tutto l'iodio. In quantità ancora maggiore lo iodio si scioglie nell'acido iodidrico o negli ioduri formando composti d'addizione, di colore bruno della forma MeI_2 .

L'iodio in soluzione acquosa ha proprietà ossidanti assai deboli: ossida l'acido solfidrico a zolfo:



Le soluzioni di iodio vengono decolorate dall'*iposolfito sodico* perchè l'alogeno si trasforma in ione iodio e l'*iposolfito* in tetratioato:



Il cloro e il bromo si comportano in modo completamente diverso perchè ossidano l'*iposolfito* a solfato separando zolfo; questo viene poi anch'esso ossidato a poco a poco ad acido solforico.

L'iodio libero colora la *saldà d'amido* (1) in azzurro. Non è stato ancora definito se la sostanza azzurra sia un composto chimico od un prodotto di assorbimento dell'iodio nell'amido.

Ricerca del cloro, bromo e iodio nei non elettroliti.

Molte sostanze organiche danno con gli alogeni prodotti di sostituzione che non sono elettroliti e non danno quindi nè le reazioni degli alogeni liberi, nè quelle dei loro ioni. Per individuare gli alogeni si debbono allora trasformare allo stato di idracidi, il che si può fare coi seguenti metodi:

1° *Metodo di Carius. Riscaldamento della sostanza, in tubo chiuso di vetro resistente, con acido nitrico concentrato e nitrato d'argento sino a circa 300°.*

Per il riscaldamento si usano forni speciali a pareti metalliche robuste per evitare i pericoli degli scoppi che non sempre si possono impedire.

La sostanza organica viene distrutta e l'alogeno trasformato nel corrispondente sale d'argento, che viene filtrato e trasformato nell'idracido con zinco e acido solforico (vedi pag. 89). Sull'idracido si fanno le reazioni di riconoscimento che vedremo subito dopo.

2° *Per riscaldamento con calce viva.*

In un tubo di vetro difficilmente fusibile e chiuso ad una estremità, si introduce una miscela della sostanza con calce viva e poi uno strato di calce granulare. Si riscalda il tubo orizzontalmente (per dare sfogo ai gas) in una stufa, dapprima moderatamente poi al rosso scuro.

La sostanza organica si distrugge e l'alogeno si fissa alla calce per dare alogenuro di calcio. Si scioglie la massa con acido nitrico diluito, si filtra e si individua nel filtrato l'idracido o gli idracidi presenti.

3° *Per riscaldamento con sodio.*

La sostanza, ben secca, si introduce in una provetta, si aggiunge un piccolo granello di sodio ben pulito, si ricopre d'altra sostanza e si scalda nella fiamma a gas.

(1) Per preparare la *saldà* si spapolano 5 gr. d'amido in poca acqua fredda, si versa a poco a poco la poltiglia in un litro d'acqua bollente e si fa bollire ancora, fino ad ottenere un liquido quasi limpido, che si lascia riposare per 24 ore e si decanta su un filtro a pieghe. La soluzione così preparata si conserva per alcune settimane. Volendo preparare al momento un po' di *saldà* di amido riesce comodo sciogliere una piccola quantità d'amido solubile di Zulkowsky.

La reazione avviene da sè con sviluppo di luce. Immergendo la provetta ancor calda nell'acqua, il vetro si spezza e l'alogenuro sodico passa in soluzione, nella quale poi si individua. Se fosse stato presente azoto si forma anche del cianuro; allora prima di ricercare l'idracido si sposta l'acido cianidrico facendo passare nel liquido all'ebollizione una corrente di anidride carbonica. (L'acido carbonico è più forte del cianidrico).

ACIDI ALOGENIDRICI.

Come ordinariamente si verifica per il primo elemento di ciascun gruppo, il fluoro si scosta alquanto dagli altri alogeni. La differenza è più spiccata nelle proprietà degli idracidi formati da questi elementi. La prima differenza notevole si rivela nei sali d'argento di questi acidi. Mentre il cloruro, il bromuro e l'ioduro d'argento sono caratterizzati da una piccolissima solubilità, il fluoruro è molto solubile. Il contrario avviene per i fluoruri dei metalli alcalino-terrosi, che a differenza degli altri sali alogenidrici sono insolubili.

Le proprietà degli anioni monovalenti cloro, bromo e iodio variano regolarmente col variare del peso atomico. Così la tendenza alla ionizzazione e la solubilità della maggior parte dei loro sali diminuisce col crescere del peso atomico dell'alogeno, quindi nelle reazioni di doppia decomposizione è per lo più l'ioduro che tende a formarsi.

ACIDO FLUORIDRICO

Si ritrova in natura combinato principalmente nella *fluorite* CaF_2 , monometrica, e nella *criolite* Na_3AlF_6 .

L'acido fluoridrico si ottiene decomponendo, in recipienti di piombo o di platino, i fluoruri con acido solforico concentrato.

L'acido fluoridrico è un gas che si liquefa a $19^{\circ},4$, intacca il vetro e qualsiasi materiale siliceo, per ciò si conserva in recipienti di piombo, paraffina o gomma indurita. Si impiega, per questa proprietà, per eseguire iscrizioni incise nel vetro. I vapori di acido fluoridrico possiedono odore irritante e sono assai velenosi.

L'acido fluoridrico, come gli acidi cloridrico e nitrico, forma con l'acqua una miscela che distilla a temperatura costante. La temperatura di distillazione è 120° e il contenuto in acido fluoridrico del 36 %.

La silice viene sciolta dall'acido fluoridrico secondo l'equazione reversibile:



La velocità d'attacco è diversa secondo il grado di suddivisione della silice.

L'acido fluoridrico si impiega, per questa proprietà, in chimica analitica per la dissoluzione dei silicati.

Si differenzia notevolmente dagli altri acidi alogenidrici, tra l'altro per la piccola dissociazione, che ne fa un acido debole, e per la molecola doppia, che permette l'esistenza di fluoruri acidi.

Reazioni dell'ione F_2'' .

Si impiega il fluoruro sodico o potassico. Una soluzione contenente l'ione F_2''

a) con **cloruro di bario** dà precipitato bianco di fluoruro di bario, facilmente solubile negli acidi nitrico e cloridrico. Con difficoltà viene disciolto anche dall'acido acetico. Il fluoruro di bario, come quello di calcio, non precipita in presenza di una grande quantità di sali ammoniacali.

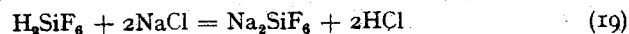
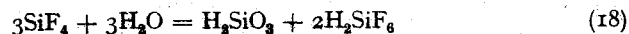
b) con **acetato di piombo** dà precipitato di fluoruro di piombo bianco, che si comporta in modo analogo a quello di bario.

c*) con **nitrato d'argento** non dà precipitato.

d*) con **cloruro di calcio** dà un precipitato bianco mucillagginoso di fluoruro di calcio ancora meno solubile in acqua e più difficilmente negli acidi di quello di bario.

e) La **ricerca microchimica** si compie trasformando il fluoruro in *fluosilicato di sodio* Na_2SiF_6 .

Una piccola quantità del fluoruro, posta in un vetro d'orologio assai piccolo, viene ricoperta di uno straterello di biossido di silicio in polvere. Dopo avere inumidito la massa con una goccia di acido solforico concentrato, il vetro d'orologio viene coperto col porta-oggetti sulla cui faccia inferiore è sospesa una goccia di acido cloridrico con un granello di cloruro sodico. Si provoca lo sviluppo di tetrafluoruro di silicio riscaldando debolmente a bagno maria. Il tetrafluoruro di silicio reagisce col cloruro sodico per dare fluosilicato di sodio.



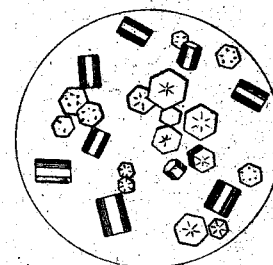
Il fluosilicato di sodio dà cristalli in forma di stelle a sei punte o lamine esagonali (vedi fig. 58).

Per la separazione del fluoro dagli altri anioni si può precipitarlo con una soluzione di solfato di calcio e operare sul precipitato di fluoruro di calcio nel modo detto sopra.

Il vetro d'orologio in questa operazione viene attaccato dall'acido fluoridrico. Esso può tuttavia essere usato per questa reazione. Più raccomandabile è però l'uso di una capsulina di platino oppure di un altro me-

tallo che sia poco attaccato dall'acido fluoridrico (rame o piombo). Il porta-oggetti può essere protetto dall'attacco dell'acido fluoridrico ricoprendolo con collodio sciolto in etere. E' essenziale di interrompere la reazione al momento esatto, altrimenti sopra i cristalli separati vengono ad accrescersene altri.

Grandi quantità di sali estranei impediscono la reazione; si può in questo caso distillare in un crogiolo di platino una notevole quantità del materiale mescolato con acido silicico precipitato ed acido solforico concentrato. Il tetrafluoruro che si sviluppa, si fa assorbire da una goccia d'acqua posta sulla faccia inferiore del coperchio del crogiolo e su questa si fa la prova. Alcuni composti fluorurati indecomposti dall'acido solforico concentrato (topazio ed altri) devono precedentemente essere fusi con carbonato sodico.



(ingrand. 150 volte)
Fig. 58.

I **fluoruri solidi** sviluppano con acido solforico concentrato acido fluoridrico. Se la reazione è fatta in recipiente di vetro si forma, per azione dell'acido fluoridrico sopra il vetro del recipiente, del tetrafluoruro di silicio.

Se si sospende ad una bacchetta di vetro una goccia d'acqua e la si espone ai vapori di tetrafluoruro di silicio, quest'ultimo subendo la decomposizione rappresentata dalla (18) dà luogo ad acido fluosilicico solubile e ad acido silicico, che forma una gelatina bianca dalla quale si può risalire alla presenza dell'acido fluoridrico. Molti fluoruri, specialmente quelli difficilmente solubili, danno questa reazione in modo assai indistinto, in questi casi si rende la reazione assai più sensibile mescolando prima del saggio la sostanza solida con sabbia o con acido silicico in polvere.

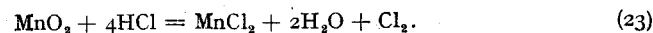
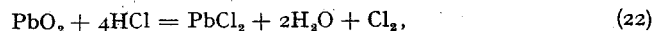
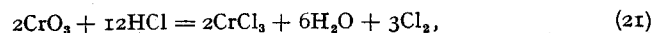
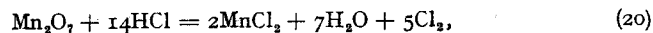
ACIDO CLORIDRICO

L'acido cloridrico si trova raramente libero, in piccole quantità nelle emanazioni vulcaniche; molto diffusi sono invece i suoi sali specialmente gli alcalini.

L'acido cloridrico puro anidro, quale si ottiene per azione dell'acido solforico concentrato sopra i cloruri solidi, è un gas incolore d'odore pungente. Le soluzioni acquose d'acido cloridrico raggiungono un punto di ebollizione costante di 110° , qualunque sia la loro composizione. La soluzione che distilla contiene allora il 20,2 % d'acido cloridrico ed ha un peso specifico di 1,10; la soluzione satura a 18° ha il peso specifico di 1,2064 e contiene il 42,3 % di acido cloridrico.

L'acido concentrato del commercio ha il peso specifico 1,18-1,19 ed è al 36-38 %.

L'acido cloridrico agisce da riducente con molte sostanze, dalle quali viene ossidato a cloro: coi permanganati, bicromati, biossidi di piombo e di manganese, coll'acido nitrico:



Della reazione con l'acido nitrico, assai importante, è già detto a pag. 88.

Reazioni dell'ione Cl'.

Si possono eseguire coi cloruri solubili o con acido cloridrico.

Una soluzione contenente gli ioni Cl' :

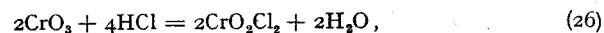
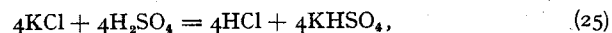
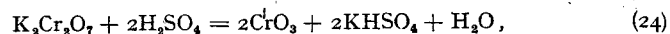
a) con **acido solforico diluito** non reagisce, con **acido solforico concentrato** si comporta come è detto a pag. 86.

b) con **acetato di piombo** dà precipitato di cloruro di piombo bianco (confronta pag. 108 d*).

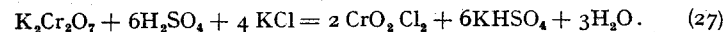
c*) con **nitrate d'argento** precipita come cloruro d'argento solubile in ammoniaca, riprecipitabile con acido nitrico (cfr. pag. 97 g*).

d) con **nitrate mercurioso** precipita in bianco come cloruro mercurioso che annerisce con ammoniaca (cfr. pag. 102 e*).

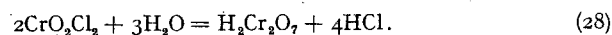
e*) I **cloruri secchi** con **bicromato potassico solido e acido solforico** sviluppano vapori bruni che ricordano quelli del bromo e che si condensano in un liquido bruno (cloruro di cromile). La formazione del cloruro di cromile avviene nelle fasi:



riassumibili nell'equazione complessiva:



Il cloruro di cromile viene decomposto facilmente dall'acqua in acido bicromico e acido cloridrico:



Con la potassa o la soda caustica si ottiene una soluzione di cloruro e di cromato alcalino.

Per differenziare il cloruro di cromile dal bromo e dallo iodio si espone ai vapori una bacchetta bagnata di idrato sodico. Si lava questa con alcune gocce d'acqua che si fanno cadere in una provetta, una colorazione gialla indica la presenza di cromo; più sensibile è il saggio se si acidifica il liquido con acido solforico diluito, si aggiunge etere e una traccia di acqua ossigenata. Se lo strato etereo per agitazione si colora in azzurro, si riconosce la presenza d'acido cromico e quindi di un cloruro perchè l'acido cromico non distilla se non è presente un cloruro.

Se la reazione del cloruro di cromile è negativa ciò non basta per escludere la presenza di cloruri. I cloruri difficilmente solubili (AgCl , Hg_2Cl_2) o quelli poco dissociati in soluzione acquosa (HgCl_2) non danno il cloruro di cromile, la sua formazione è impedita anche dalla presenza di forti ossidanti (nitriti, clorati, nitrati).

f) Per la **ricerca microchimica** dell'ione cloro si impiega il *cloruro d'argento* [α] oppure il *cloroplatinato di potassio* [β].

[α] Una goccia della soluzione in esame viene trattata, sopra un vetro portaoggetti, con una goccia di ammoniaca concentrata ed una goccia di soluzione di nitrate d'argento 0,1 — 0,01 norm. Per concentrazione all'aria, oppure a bagno maria, (non fino a secco) si separano cristalli monometrici grigi per lo più opachi fra i quali predominano i cubi. Cristalli assai piccoli di cloruro d'argento appaiono per trasparenza incolori. Questi cristalli possono essere distinti da quelli di bromuro d'argento, come verrà descritto a proposito di questo composto.

[β] La ricerca dell'ione cloro come cloroplatinato potassico viene ottenuta nel modo descritto per l'ione bromo. A proposito di questa reazione indicheremo su quali indizi si può basare la distinzione dei cristalli di K_2PtCl_6 da quelli di K_2PtBr_6 ed il riconoscimento degli uni accanto agli altri. In quest'ultimo caso la ricerca è però sempre difficile. Il riconoscimento di un ione alogenidrico accanto agli altri presenta sempre notevoli difficoltà. È invece facile la ricerca degli ioni iodio fatta con l'aiuto delle reazioni date a pag. 218. Per la ricerca microchimica dell'ione cloro e dell'ione bromo è conveniente una separazione basata sulla diversa solubilità dei loro sali d'argento vedi pag. 312.

I **cloruri solidi** vengono decomposti dall'acido solforico concentrato con sviluppo di acido cloridrico gassoso riconoscibile dall'odore pungente. Si può conoscere l'acido cloridrico anche esponendo ai suoi vapori una goccia di nitrate d'argento sospesa ad una bacchetta di vetro. La goccia si intorbida per formazione di cloruro d'argento. I cloruri poco solubili AgCl , HgCl_2 , PbCl_2 danno solo uno sviluppo gassoso assai lento. Anche il cloruro mercurico, che come abbiamo detto è poco dissociato nelle soluzioni acquose (pag. 13), reagisce più lentamente dagli altri cloruri. Si deve tenere pre-

sente che anche i bromuri, gli ioduri ed i cianuri danno questa reazione. Si riconosce però il cloruro d'argento per la facile solubilità in ammoniaca (bastano alcune gocce).

ACIDO BROMIDRICO

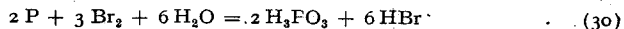
L'acido bromidrico è presente allo stato di sale alcalino nelle acque marine assieme ai cloruri, ma sempre in quantità assai minori.

È, come l'acido cloridrico, un gas, ma assai meno stabile. Viene infatti ossidato in parte già dall'acido solforico:



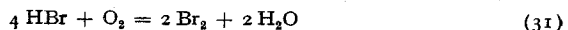
Per questo l'acido bromidrico, ottenuto per azione dell'acido solforico concentrato sui bromuri, contiene sempre una certa quantità di bromo libero. Se l'acido solforico è diluito l'acido bromidrico che si ottiene è quasi privo di bromo.

Esente completamente da bromo si può ottenere facendo agire il bromo sul fosforo in presenza d'acqua:



L'acido bromidrico è, come il cloridrico, un gas incolore d'odore pungente, che dà fumi bianchi all'aria umida. Si scioglie facilmente nell'acqua. La soluzione acquosa concentrata ha il peso specifico 1,78 e contiene l'82% di acido bromidrico. Dopo qualche tempo le soluzioni acquose si colorano in bruno perchè separano bromo.

L'acido bromidrico viene ossidato lentamente dall'ossigeno atmosferico



Nell'acido bromidrico è già accentuata la tendenza a decomporsi in bromo, e idrogeno; per questo tale acido scioglie il rame formando bromuro, sebbene sappiamo che questo metallo sia incapace a sostituire l'idrogeno degli acidi.

In soluzione concentrata, analogamente all'acido cloridrico, l'acido bromidrico viene ossidato, con separazione di bromo, dal biossido di piombo e da quello di manganese, dai nitrati, dai nitriti, dai cromati e dai permanganati.

La solubilità dei bromuri è analoga a quella dei cloruri.

Reazioni dell'ione Br⁻.

Una soluzione di un bromuro solubile:

a) con **acido solforico concentrato** sviluppa a caldo acido bromidrico e bromo (vedi pag. 86) d'odore pungente. Se l'acido è diluito non si ha sviluppo di bromo ma solo a caldo di acido bromidrico.

b) con **acetato di piombo** dà un precipitato di bromuro di piombo bianco, più difficilmente solubile nell'acqua calda del cloruro.

c) con **nitrato d'argento** dà un precipitato di bromuro d'argento giallognolo. Il prodotto di solubilità di questo è assai più piccolo di quello del cloruro, per cui come è detto a pag. 97 si scioglie difficilmente nell'ammoniaca, mentre è disciolto facilmente dall'iposolfito sodico e dal cianuro potassico,

d*) con **solfato di rame e acido solforico concentrato** dà un precipitato nero di bromuro rameico anidro. La reazione si pratica così: 3 cm³ di acido solforico concentrato si aggiungono di alcune gocce di soluzione di solfato di rame

e poi si aggiungono 1-2 gocce della soluzione in esame. Il raffreddamento rende più sensibile la reazione.

Gli ioduri disturbano la reazione e vanno in ogni caso allontanati. I cloruri danno un precipitato giallo di CuCl₂. I sali di mercurio e cadmio nuociono alla reazione perchè i corrispondenti alogenuri sono pure difficilmente solubili in acido solforico concentrato e danno perciò un precipitato bianco,

e) con **bicromato potassico e acido solforico concentrato** non dà bromuro di cromile, ma solo bromo che si forma nella ossidazione dell'acido bromidrico. Il distillato è anche in questo caso bruno, ma non contiene cromo, come nel caso dell'acido cloridrico. Facendo assorbire i vapori rossi dagli idrati alcalini si ottiene un liquido incolore o leggermente giallo costituito da una miscela equimolecolare di bromuro e ipobromito (vedi la (5) pagina 209) che acidificata con acido solforico diluito mette in libertà il bromo colorandosi in bruno:



f) con **bicromato potassico in soluzione leggermente acida** (acido solforico diluito) non libera il bromo. Sbattendo con solfuro di carbonio la soluzione, questa non si colora (diff. dagli ioduri);

g) con **acqua di cloro** libera bromo che colora in bruno il solfuro di carbonio ed il cloroformio.

Un eccesso d'acqua di cloro scolora quasi la soluzione perchè trasforma il bromo in cloruro di bromo (giallastro).

h) Per la **ricerca microchimica** si usa la reazione del **bromoplatinato potassico** (sens. 0,2 µg di bromo) [α] o quella del **bromuro d'amido** (sens. 0,2 µg di bromo) [β].

α) Una goccia della soluzione in esame, eventualmente acidificata con acido solforico 2 norm, viene, dopo aggiunta di alquanto solfato potassico (all'1%), trattata con una goccia di solfato platinico (all'1%) ed evaporata lentamente sul bagno maria o a temperatura ambiente fino a che si inizia la cristallizzazione. Si formano così in presenza di ioni Br⁻ cristalli monometrici, ottaedrici, con colorazione variabile dal rosso arancio al bruno scuro, quasi sempre ben sviluppati da ogni parte, misti ad altri a forma di tavole nettamente terminate.

La colorazione dei cristalli di cloroplatinato varia da incolore fino a gialla. Se nella reazione, condotta nel modo suddetto, l'evaporazione è fatta abbastanza rapidamente, a bagno maria, appaiono le forme di accrescimento a stelle di tre raggi già ricordate a pag. 51. Si deve pure osservare che i cristalli di bromoplatinato sono ugualmente suddivisi in tutta la massa del preparato, mentre il cloroplatinato cristallizza solo dopo forte concentrazione, tutto di un tratto (per questo si osservano le forme di accrescimento) e perciò si trova prevalentemente all'orlo del preparato. Il limite di riconoscimento del Br⁻ accanto al Cl⁻ è quindi dato dalla piccola concentrazione degli ioni bromo per la quale è ancora possibile il riconoscimento del bromoplatinato basandosi sul colore.

β) Il colore giallo che dà il bromo libero con l'amido costituisce un metodo comodo di riconoscimento del bromo e dei bromuri solubili, che non è però particolarmente sensibile.

Volendo operare rapidamente, alla soluzione cloridrica del bromuro si aggiungono alcuni granelli di amido ed un granello di clorato potassico e, se è necessario, si riscalda.

Se si dispone di più tempo o si ritiene di aver presente solo pochissimo bromo, si pone nella goccia in esame una traccia di cloruro sodico, poco acido solforico e alcuni granelli di amido (non più di quanti ne possono rimanere appesi alla punta

di un filo di platino asciutto) e in seguito poco nitrito potassico. Se la soluzione con tiene meno del 0,2% di bromuro di potassio si deve coprire la goccia in esame con un porta oggetti corto o meglio con un piccolo vetro d'orologio e attendere per alcuni minuti fino alla comparsa della colorazione, variabile dal giallo pallido al giallo arancie dovuta al bromo elementare.

I **bromuri solidi** sviluppano con acido solforico concentrato vapori di acido bromidrico di odore pungente, che intorbidano una goccia di nitrato d'argento in seguito alla formazione di bromuro d'argento. Assieme all'acido bromidrico si svolgono vapori bruni di bromo, che provengono dalla ossidazione dell'acido bromidrico per opera dell'acido solforico secondo la (29).

ACIDO IODIDRICO

L'acido iodidrico si trova in piccola quantità nelle acque marine come ioduro alcalino accanto ai bromuri ed ai cloruri. È un acido forte quanto il cloridrico ed i bromidrico, però assai più ossidabile. Le soluzioni di acido iodidrico all'aria si colorano in rosso bruno perchè si separa l'iodio:



Anche l'acido solforico ossida l'acido iodidrico, per cui quello ottenuto trattando gli ioduri con acido solforico contiene sempre una certa quantità di iodio libero.

Volendo preparare dell'acido iodidrico puro il metodo più conveniente è quello di far reagire dello iodio con fosforo rosso umido secondo una reazione analoga all (30) indicata per la preparazione dell'acido bromidrico (pag. 216).

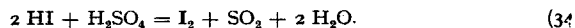
La solubilità degli ioduri è analoga a quella dei cloruri e dei bromuri; a differenza di questi sono però insolubili anche gli ioduri mercurico e di palladio.

Reazioni dell'ione I.

Si può impiegare ioduro potassico. Una soluzione contenente l'ione I:

a) con **acido solforico diluito** non sviluppa a freddo acido iodidrico, bensì a caldo.

b) con **acido solforico concentrato** libera acido iodidrico assieme a iodio proveniente dalla ossidazione dell'acido iodidrico:



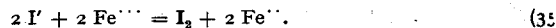
c*) con **acetato di piombo** dà un precipitato di ioduro di piombo giallo (conf. pag. 108 e*).

d*) con **nitrato d'argento** dà un precipitato di ioduro d'argento giallognolo insolubile in ammoniaca (conf. pag. 97), e con difficoltà nell'iposolfito al 10%, facilmente nel cianuro potassico.

e*) con **cloruro mercurico** dà un precipitato di ioduro di mercurio rosso (vedi pag. 104 d*).

f) con **solfato rameico** dà precipitato bruno (vedi pag. 114 d).

g*) con **cloruro ferrico** dà una colorazione bruna scura dovuta alla separazione di iodio, che in parte rimane sciolto nell'eccesso di ioduro:

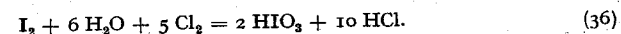


Se l'ioduro è diluito si ottiene solo una colorazione gialla che mal si distingue da quella del cloruro ferrico. In questo caso si riconosce assai bene l'iodio sbattendo il liquido con solfuro di carbonio o cloroformio. Se questi ultimi si colorano in violetto possiamo riconoscere la presenza dell'iodio e quindi degli ioduri.

h) con **cloruro palladoso** dà un precipitato nero di ioduro di palladio PdI_2 .

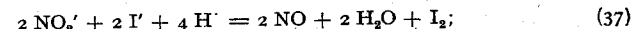
i) con **acqua di cloro** libera iodio, riconoscibile dalla colorazione che impartisce al solfuro di carbonio ed al cloroformio.

L'eccesso di acqua di cloro fa scomparire la colorazione violetta perchè l'iodio si ossida ulteriormente ad acido iodico:



l) con **acqua di bromo** libera iodio, come con quella di cloro, l'eccesso però non fa scomparire la colorazione violetta dello strato di solvente aggiunto.

m) con **nitrito potassico** e **acido acetico** si separa l'iodio (diff. dai bromuri).



n) con **bicromato potassico** ed **acido solforico diluito** separa iodio, riconoscibile dalla colorazione che impartisce al cloroformio ed al solfuro di carbonio (diff. dai bromuri).

Riscaldando una mescolanza di ioduro solido e bicromato potassico e acido solforico concentrato distilla l'iodio. Il distillato non contiene cromo (diff. dai cloruri).

o) La **ricerca microchimica** si basa sulla formazione dell'**iodoplatinato di potassio** (sens. 0,2 µg. di iodio) [α] o su quella dell'**ioduro d'amido** (sens. 0,17 µg. di iodio) [β].

α) Come coll'acido cloroplatinico (vedi: **Reazione dell'ione PtCl_6^{2-}** b*) pag. 142), gli ioni iodio danno colle soluzioni di solfato platinico una colorazione scura fino a rosso-vino.

Da questa soluzione per concentrazione (eventualmente dopo aggiunta di solfato di potassio) si separa ioduro platinico polverulento nero bruno. Se l'ioduro di potassio è in eccesso non si forma ioduro platinico ma al suo posto si separano cristalli opachi del colore della grafite, ottaedrici, come quelli del cloroplatinato e del bromoplatinato.

β) Il modo migliore per eseguire la reazione del ioduro d'amido è il seguente: si aggiunge alla soluzione una piccola goccia di acido solforico ed inoltre alcuni granelli di amido (quanti ne possono rimanere sospesi alla punta di un filo di platino asciutto) e successivamente nitrito potassico.

La colorazione dell'ioduro d'amido è così intensa che generalmente in un mezzo minuto i granelli d'amido passano all'azzurro ed al nero. In soluzioni diluitissime i granelli assumono una colorazione azzurro-verde pallida.

Se si impiega molto acido solforico concentrato si ottiene, dopo un certo tempo, anche senza la presenza di ioduri, una colorazione rosso vino che proviene da una trasformazione dell'amido in presenza di acido solforico.

La ossidazione dell'acido iodidrico procede così rapida che è completamente superfluo l'impiego dell'acido cloridrico e del clorato potassico. Il perossido d'idrogeno dà in questa reazione buoni servigi, ma non è appropriato per la separazione del bromo dallo iodio.

Gli **ioduri solidi** svolgono con acido solforico concentrato acido iodidrico (riconoscibile dalla formazione di un intorbidamento giallognolo di ioduro d'argento

che provoca in una goccia di nitrato d'argento sospesa ad una bacchetta di vetro) e iodio. Lo sviluppo di iodio prevale su quello di acido iodidrico in seguito al forte potere riducente di quest'ultimo.

ACIDI OSSIGENATI DEGLI ALOGENI.

Gli alogeni ad eccezione del fluoro presentano oltre la monovalenza negativa, le valenze positive dispari da 1 a 7. A queste corrispondono altrettanti acidi ossigenati. Solo per il cloro è nota la serie completa formata dagli acidi:

ipocloroso HClO ($\text{Cl} - \text{OH}$)

cloroso HClO_2 ($\text{O}=\text{Cl} - \text{OH}$)

clorico HClO_3 $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{Cl} - \text{OH} \right)$

perclorico HClO_4 $\left(\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{Cl} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right)$

Per il bromo si conosce solo l'acido ipobromoso ed il bromico; per l'iodio l'acido iodico ed il periodico.

Questi acidi sono caratterizzati dalla facilità con cui cedono ossigeno per cui hanno una azione ossidante che è più energica in quelli meno ossigenati perchè la stabilità di questi acidi cresce col tenore d'ossigeno. Questo permette di differenziarli qualitativamente: così l'acido ipocloroso e cloroso vengono decomposti dagli acidi diluiti; l'acido clorico solo per riscaldamento con l'acido cloridrico, mentre l'acido perclorico non viene decomposto.

I sali degli acidi ossigenati degli alogeni si trasformano, per riscaldamento più o meno forte, nei corrispondenti alogenuri.

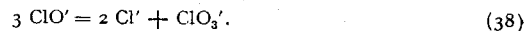
Tratteremo brevemente solo dei principali di questi acidi: ipocloroso, clorico, e perclorico.

ACIDO IPOCLOROSO

L'acido ipocloroso non è conosciuto allo stato puro bensì in soluzione; è un acido debolissimo, anche più del carbonico.

Abbiamo veduto a pag. 209 (3) e (4) come si forma l'acido ipocloroso e come si preparano gli ipocloriti alcalini.

L'ipoclorito a caldo si decompone in cloruro e clorato:



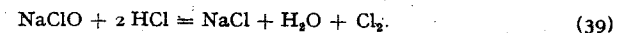
Gli ipocloriti sono solubili in acqua ma pochissimo stabili; specialmente quelli di sodio e di calcio si impiegano su larga scala come ossidanti e decoloranti.

Reazioni dell'ione ClO' .

Una soluzione di ipoclorito sodico:

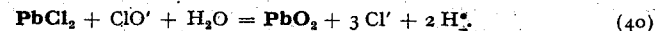
a) con **acidi diluiti** libera l'acido ipocloroso. Per questa reazione basta già l'acido carbonico.

Con **acido cloridrico** libera cloro:



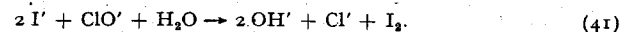
b) con **nitrato d'argento** dà un precipitato di cloruro, perchè l'ipoclorito d'argento che si forma transitoriamente si decompone secondo la (38).

c) con **acetato di piombo** dà un precipitato bianco costituito principalmente da cloruro di piombo, che per riscaldamento diventa bruno in seguito alla formazione di perossido di piombo:



Come risulta dalla equazione il filtrato reagisce acido.

d) con **ioduro potassico** e **salda d'amido** in soluzione leggermente alcalina dà colorazione azzurra perchè libera iodio:

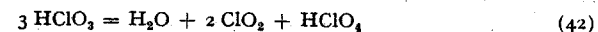


Il fatto che l'ipoclorito ossida gli ioni iodio in ambiente alcalino permette di differenziarlo da altri anioni ($\text{Cr}_2\text{O}_7''$, NO_2' , NO_3' , ClO_3' , IO_3') che danno la stessa reazione solo in presenza di una forte quantità di idrogenioni.

e) La **soluzione d'indaco** è decolorata sia dagli ipocloriti che dall'acido ipocloroso.

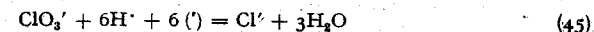
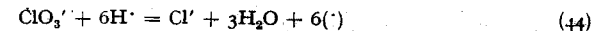
ACIDO CLORICO

L'acido clorico si ottiene trattando il clorato di bario con acido solforico: è un acido monobasico della forza dell'acido nitrico. Libero è assai instabile decomponendosi nel modo seguente:

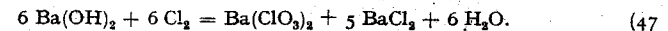


Nei prodotti finali della decomposizione ritroviamo quindi: cloro, ossigeno e acido perclorico. I clorati in presenza di ioni idrogeno agiscono da ossidanti energici.

La dimostrazione del potere ossidante dell'acido clorico deriva dai seguenti schemi:



I sali dell'acido clorico sono assai stabili e tutti solubili nell'acqua. Quelli alcalini e alcalino terrosi si ottengono facendo agire a caldo il cloro sugli idrati corrispondenti:



Reazioni dell'ione ClO_3^-

Si impiega una soluzione di clorato sodico che:

a) con **nitrate d'argento, cloruro di bario, acetato di piombo** non dà precipitato,

b) con **ioduro potassico** in soluzione acida libera iodio e quindi il liquido si colora in giallo e in bruno.

L'ossidazione dello ioduro coi clorati avviene assai più lentamente che con i nitrati e con gli iodati, perciò, mentre con questi ultimi la comparsa della colorazione dell'iodio è istantanea, coi clorati avviene solo dopo alcuni minuti.

Come gli ioni I^- anche gli ioni Br^- e Cl^- sono ossidati ad elementi, se la concentrazione in ioni idrogeno è abbastanza forte.

c) con **soluzione solforica di difenilammina** dà intensa colorazione azzurra (reazione comune ai nitrati).

d) Cui **riducenti** (acido solforoso, idrogeno nascente, solfato ferroso) l'ione clorico passa a ione cloro che precipita poi col nitrate d'argento. Anche l'acido nitroso riduce l'ione clorico; questa reazione permette di differenziarlo dagli ioni bromico e iodico che non sono ridotti.

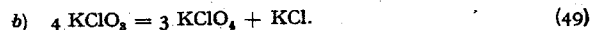
e) La **soluzione d'indaco** con le soluzioni neutre o alcaline dei clorati non si decolora, ma bensì se si rende acida la soluzione con acido solforico e poi si aggiunge qualche goccia di solfito sodico; a caldo la riduzione avviene anche senza solfito. Il solfito serve a ridurre il clorato ad un grado di ossidazione inferiore per cui si comporta da ossidante più energico.

f) Per la **ricerca microchimica** si compie la riduzione del clorato a cloruro che si riconosce allo stato di cloruro d'argento.

Si pone una goccia della soluzione in esame su un porta-oggetti, la si tratta con una goccia del reagente (miscela di 4 cm^3 di acido nitrico 2 norm., 2 cm^3 di formaldeide e 1 cm^3 di soluzione di nitrate d'argento $1/10$ norm.) e si evapora con precauzione sopra un micro Bunsen. In presenza di clorati si ottiene già, nell'evaporazione, un intorbidamento dovuto alla formazione di cloruro d'argento amorfo. Inclinando il porta-oggetti si cerca di riunire il precipitato in un punto. Dopo completa evaporazione si lascia raffreddare, si scioglie il precipitato di cloruro d'argento con una goccia di ammoniaca concentrata e si evapora alquanto a bagno maria (evitare l'essiccamento completo). Si formano in presenza di clorati piccoli cristalli monometrici.

I **clorati solidi** sono decomposti dagli *acidi diluiti* solo se l'anione di questi ultimi è ossidabile. Gli *acidi concentrati* agiscono invece sopra di essi in modo violento: l'acido cloridrico svolge cloro, mentre il solforico ed il nitrico mettono in libertà l'acido clorico che si decompone secondo la (42) in acido perclorico e biossido di cloro. Il biossido di cloro è assai esplosivo e dà luogo, nella decomposizione secondo la (43), ad una serie di scoppiettii che sono caratteristici per il riconoscimento dei clorati. La reazione di questi composti con acido solforico concentrato deve essere fatta con precauzione e con piccola quantità di sostanza.

Per arroventamento i clorati si decompongono sviluppando ossigeno. La decomposizione può avvenire secondo due schemi:



I rapporti secondo i quali avviene la decomposizione sono complicati anche dal fatto che il perclorato a sua volta si decompone in cloruro e ossigeno.



ACIDO PERCLORICO

Si prepara distillando il perclorato potassico con acido solforico concentrato. Si ottiene così prevalentemente dell'acido monoidrato $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ solido. Riscaldando questo a 110° distilla l'acido anidro e rimane $\text{HClO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ che bolle a 203° . L'acido concentrato esplosivo spesso spontaneamente per cui è pericoloso da maneggiare. In soluzione acquosa si conserva però senza pericolo. Tutti i perclorati sono solubili; ad eccezione di quello di potassio.

I perclorati alcalini si ottengono per ossidazione elettrolitica o per riscaldamento dei clorati. Con quest'ultimo metodo si ottiene una miscelanza di perclorato e cloruro potassico che si separa approfittando del fatto che il cloruro è molto solubile rispetto al perclorato.

Reazioni dell'ione ClO_4^-

L'anione ClO_4^- non è decomposto né dall'acido solforico concentrato, né dall'acido solforoso, né dai sali ferrosi. Ciò lo differenzia dall'acido clorico. È ridotto invece ad ione Cl^- dall'idrosolfito di sodio che si ottiene per azione dello zinco sul bisolfito di sodio.

Per separare l'acido perclorico dagli altri acidi del cloro, si tratta la soluzione con anidride solforosa, si fa bollire, si aggiunge nitrate d'argento a goccia a goccia fino a precipitare tutti gli ioni Cl^- preesistenti o formati nella riduzione. Si filtra e si tratta il filtrato con bisolfito sodico e zinco. Dopo aver fatto bollire per 15-20 minuti si ricerca con AgNO_3 la presenza di ioni Cl^- che si sono formati dall'acido perclorico se questo era presente.

Una soluzione contenente l'ione ClO_4^- :

a) con **nitrate d'argento, cloruro di bario, acetato di piombo**, non precipita.

b) con una soluzione concentrata di **nitrate potassico** dà un precipitato cristallino di perclorato potassico.

c) Anche in presenza di acido solforico i perclorati **non decolorano la soluzione d'indaco** (diff. da tutti gli altri acidi ossigenati del cloro).

I **perclorati solidi** con acido solforico concentrato liberano l'acido perclorico che, essendo stabile, non dà gli scoppiettii che accompagnano lo stesso trattamento fatto sui clorati.

Per riscaldamento sul carbone i perclorati deflagano; per arroventamento danno ossigeno come abbiamo detto sopra.

LO ZOLFO E I SUOI ACIDI.

Allo stato libero si trova in certe regioni gessifere dove si ritiene si sia formato per riduzione del solfato di calcio (gesso); questa è la probabile origine dei grandi giacimenti della Sicilia sfruttati fino dai tempi antichi e che fornirono per parecchi secoli lo zolfo a tutto il mondo sino a che fu iniziata l'utilizzazione dei grandi giacimenti negli Stati Uniti. Si trova talvolta nelle emanazioni vulcaniche e si forma inoltre per la ossidazione atmosferica dell'acido solfidrico nelle acque sulfuree. Lo zolfo in natura si riscontra inoltre combinato allo stato di solfuro di metalli pesanti e specialmente sotto forma di solfati che formano vasti giacimenti.

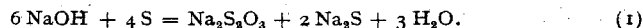
Si conoscono dello zolfo due modificazioni cristalline, la rombica che fonde a 114° e la monoclina con punto di fusione 119° , ed una amorfa che si ottiene per rapido raffreddamento dello zolfo fuso ad alta temperatura. Delle due forme cristalline la prima è quella stabile alla temperatura ordinaria; la trasformazione nella forma monoclina avviene a 95° , quindi la forma monoclina si ottiene per solidificazione delle masse fuse, la rombica per cristallizzazione da solventi. I cristalli monoclini alla temperatura normale diventano lentamente opachi per la formazione di piccoli cristalli rombici internamente al cristallo primitivo.

Le due forme cristalline dello zolfo si sciolgono in solfuro di carbonio, quella amorfa no.

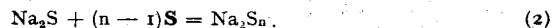
Lo zolfo brucia all'aria con fiamma azzurra dando l'anidride solforosa SO_2 , questa per azione di catalizzatori (asbesto platinato, ossido di ferro, di cromo, ecc.) si ossida ulteriormente dando l'anidride solforica SO_3 .

Dall'anidride solforosa e da quella solforica per somma di una molecola d'acqua si ottengono i rispettivi acidi: solforoso H_2SO_3 e solforico H_2SO_4 . La trasformazione dello zolfo in acido solforico si può ottenere anche per via umida scaldandolo con acido nitrico fumante, acqua regia, acido cloridrico e bromo, ed altri ossidanti.

Lo zolfo è insolubile in acqua, ma si scioglie nelle soluzioni degli alcali caustici formando tiosolfato e solfuro



Il solfuro formato è poi capace di sciogliere dell'altro solfo formando polisolfuri della formula Na_2S_n , dove n è un numero che varia secondo le condizioni della reazione:



Lo zolfo si discioglie anche nei solfiti, trasformandoli in tiosolfati:



Delle proprietà sopra riportate ci possiamo servire per individuare lo zolfo in un miscuglio.

Per la ricerca microchimica dello zolfo elementare si può estrarlo con solventi e riconoscere; dopo evaporazione del solvente, al microscopio i cristalli di zolfo formati.

Se si adopera come solvente il solfuro di carbonio è necessario che esso evapori senza residuo. In caso contrario è necessario usare tetracloruro di carbonio oppure benzolo che contengono meno facilmente zolfo. Se si impiega benzolo allora è raccomandabile riscaldare il vetro attorno alla goccia. Con questo artificio si ottengono cristalli ben sviluppati e riuniti in piccolo spazio. Il solfuro di carbonio dà spesso una cristallizzazione irregolare; perciò bisogna aggiungere alla sostanza da estrarre

prima benzolo e poi solfuro di carbonio nella quantità strettamente necessaria a portare in soluzione lo zolfo. Dopo completa evaporazione del solvente, si può osservare (vedi fig. 59) la formazione di:

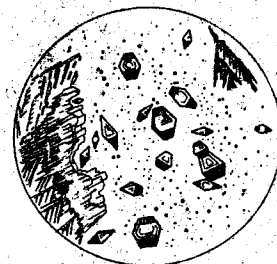
1° goccioline, in parte liquide in parte solidificate in cristalli.

2° bipiramidi rombiche giallognole assai polarizzabili di zolfo α .

3° sottili laminette madreperlacee di zolfo β prima incolore, in seguito grigiastre ed un po' torbide, polarizzabili con vivaci colorazioni.

In relazione al posto occupato dallo zolfo nel sistema periodico, notiamo una certa analogia coll'ossigeno. Come l'acqua è poco dissociata negli ioni OH' e H , così il corrispondente composto solforato, l'acido solfidrico, è assai poco dissociato negli ioni SH' e H . Le combinazioni dello zolfo coi metalli, i solfuri, e quelle coi metalli e con l'idrogeno, i solfidrati, si possono far corrispondere agli ossidi e agli idrati. Secondo il carattere più o meno elettropositivo dei metalli ai quali lo zolfo è combinato, i solfidrati possono presentare carattere acido o basico. Come l'ossigeno può dare con lo stesso metallo diversi ossidi e perossidi, così lo zolfo può formare col medesimo metallo solfuri con un numero diverso di atomi di zolfo.

Gli anioni che derivano dallo zolfo sono parecchi: innanzi tutto ricordiamo l'ione S'' dell'acido solfidrico, che però esiste solo in soluzione alcalina concentrata, come spiegheremo meglio in seguito. Abbiamo poi numerosissimi anioni ossigenati tutti bivalenti. Qui tratteremo solo dei principali di essi e cioè del solforoso SO_3'' , del tiosolforico S_2O_3'' e del solforico SO_4'' . In tutti questi acidi lo zolfo può essere messo in evidenza mediante una reazione generale, per via secca, che è quella dell'hepar (vedi pag. 84) o per trasformazione per via umida in acido solforico con acido nitrico concentrato.



(ingrand. 80 volte)

Fig. 59.

ACIDO SOLFIDRICO

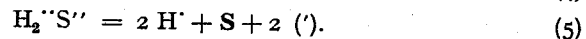
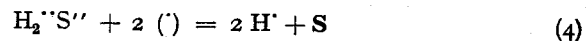
L'idrogeno solforato è un gas incolore, combustibile, velenoso, avente odore di uova putride. L'acido solfidrico si trova nelle regioni vulcaniche e in molte sorgenti minerali: si forma spesso nella putrefazione di sostanze organiche solforate. Esistono in natura anche dei microorganismi capaci di ridurre i solfati a solfuri: questo si verifica in alcune acque minerali.

In laboratorio, dove è molto impiegato per l'analisi chimica, si ottiene per azione dell'acido cloridrico sul solfuro di ferro. Per la sua ossidabilità all'aria lo si prepara all'istante dell'uso come è detto a pag. 26 e 27.

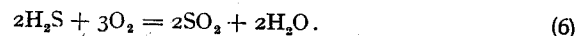
L'acido solfidrico è assai solubile in acqua; a 20° un volume d'acqua ne scioglie 2,9 volumi misurati a 0° e 760 mm. Un litro di acido solfidrico in queste condizioni pesa gr. 1,52. In un litro di acqua satura a 20° di acido solfidrico ne sono quindi contenuti 4,4 gr. pari a 0,13 molecole.

L'acido solfidrico è facilmente ossidato (dagli ioni NO_3' , NO_2' , Cr_2O_7'' in presenza di ioni idrogeno, dai sali ferrici ed anche dall'aria). Nella sua ossidazione si forma dello zolfo finemente suddiviso. Le equazioni che rap

presentano il passaggio dell'idrogeno solforato a zolfo in presenza di ioni riducibili sono le seguenti:



L'idrogeno solforato brucia con fiamma azzurra; i prodotti della sua combustione sono l'acqua e l'anidride solforosa:



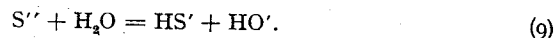
L'idrogeno solforato è un acido debolissimo assai poco dissociato negli ioni seguenti:



I sali neutri sono dissociati come segue:

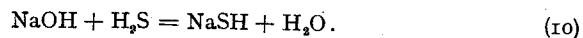


In soluzione diluita l'ione S'' passa ad ione HS' :

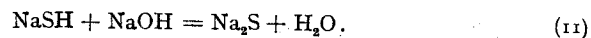


Gli ioni S'' non esistono dunque in quantità notevole che in soluzione alcalina e concentrata.

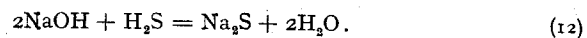
I solfuri alcalini si preparano in due fasi: dapprima si satura con acido solfidrico un volume determinato di soluzione di idrato alcalino ottenendo così il solfidrato:



Si aggiunge poi un volume di alcali eguale al precedente ed avente la stessa concentrazione: si forma così il solfuro neutro:



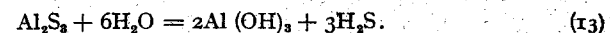
La preparazione si potrebbe fare anche in un solo tempo secondo l'equazione:



Volendo però eseguirla in un solo tempo si incontrerebbe la difficoltà di dosare esattamente l'acido solfidrico per avere il rapporto di due molecole di idrato per una di acido. Se l'idrogeno solforato è in eccesso il solfuro conterrà una certa quantità di solfidrato, nel caso contrario esso sarà impuro di idrato.

Questo frazionamento della reazione in due termini è conveniente anche per altre reazioni fra liquidi alcalini e gas acidi, che possono avvenire in due tempi. Ricordiamo la preparazione del solfito neutro di sodio, dall'idrato e dall'anidride solforosa passando attraverso il bisolfito $NaHSO_3$.

Dei solfuri sono solubili in acqua solo gli alcalini e gli alcalino terrosi. I solfuri di alcuni metalli a carattere basico assai debole si ottengono solo per via secca e si decompongono in presenza d'acqua in idrato ed acido solfidrico, ad es. il solfuro d'alluminio:



Tra i solfuri insolubili in acqua sono decomposti dagli acidi diluiti, con sviluppo d'idrogeno solforato, quelli di ferro, manganese e zinco.

I solfuri del I e II Gruppo della ricerca sistematica dei cationi si sciolgono alcuni nell'acido cloridrico concentrato e caldo, altri nel nitrico conc. bollente. I solfuri di mercurio, di oro, di platino, di nichelio e di cobalto sono sciolti solo dall'acqua regia.

Nella soluzione dei solfuri con acido nitrico od acqua regia si forma, oltre all'acido solforico, dello zolfo, che si separa in globuli gialli che spesso galleggiano sulla soluzione.

Reazioni dell'ione S'' .

Una soluzione di solfuro alcalino:

a)* con **acidi**, non ossidanti, dà sviluppo di acido solfidrico riconoscibile all'odore e all'annerimento della carta all'acetato di piombo.

b) con **nitrate d'argento** dà precipitato di nero solfuro (Cfr. Reazioni dell'ione Ag' . *e)* pag. 97).

c) con **acetato di piombo** dà un precipitato nero di solfuro. (Vedi: Reazioni dell'ione Pb'' . *h*)* pag. 109). Si rende più sensibile la reazione usando una soluzione alcalina del sale di piombo ottenuta precipitando l'idrato di piombo con potassa e ridisciogliendolo in eccesso.

Questa reazione è una delle più usate per riconoscere l'idrogeno solforato: per questo scopo servono molto bene le carte imbevute d'acetato di piombo.

d)* con **nitroprussiato sodico** ($[Fe(CN)_6(NO)]Na_2 + 2H_2O$) dà colorazione rosso violacea.

Questa reazione avviene solo con gli ioni S'' , non con gli ioni HS' , per cui non si ottiene che in soluzione alcalina.

e) con **ossidanti** (permanganati, cromati, sali ferrici, acido nitrico, alogeni) dà decomposizione con separazione di zolfo. Alcune di queste reazioni sono accompagnate da variazioni caratteristiche di colore (vedi pag. 27 e seguenti).

f) L'**argento metallico** viene imbrunito tanto dall'idrogeno solforato che dai solfuri solubili (vedi: Reazione dell'hepar, pag. 84).

g) **Ricerca microchimica.**

a) **Solfuri solubili in acqua.** ^T rca consiste nel trasformare l'ione

S'' in SO'', esponendolo ai vapori di bromo e nell'individuare l'acido solforico mediante la formazione dei cristalli di gesso (confr. pag. 186).

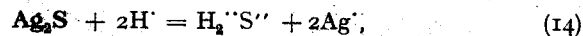
β) *Solfuri insolubili in acqua.* Si compie l'ossidazione del solfuro esponendo la polvere inumidita ai vapori di bromo e si identificano gli ioni SO₄' come sopra. Bisogna tener presente la possibilità che si formino i solfati di piombo, di bario, e di stronzio se qualcuno di questi cationi è presente nella sostanza in esame.

γ) *I solfuri difficilmente decomponibili* vengono scomposti impiegando polvere di zinco (vedi sotto). Una porzione della sostanza mescolata intimamente con polvere di zinco si pone entro un anello di vetro posto sopra un porta-oggetti e, dopo averla trattata con una goccia di acido cloridrico concentrato, si ricopre con un secondo porta-oggetti che porta sulla faccia rivolta verso il primo una goccia d'acqua. La goccia d'acqua assorbe così l'acido solfidrico che si svolge e si riconosce operando come in α).

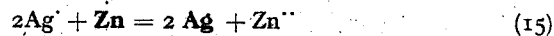
Dei **solfuri solidi** quelli solubili in acqua sono decomposti già dall'acido acetico con sviluppo di acido solfidrico. Tanto meno solubili sono i solfuri e tanto più lentamente sono decomposti dagli acidi. L'acido nitrico ha un'azione più energica del cloridrico e del solforico. Questo deriva probabilmente dall'azione ossidante dell'acido nitrico che diminuisce la concentrazione dell'acido solfidrico che si svolge.

Nei solfuri assai difficilmente solubili in acqua, e quindi decomponibili con difficoltà, si opera il riconoscimento nel seguente modo:

Si versa dell'acido solforico diluito sul solfuro mescolato con granellini di **zinco** o di lega di Devarda (0,5 di Cu, 0,45 di Al, 0,05 di Zn). Si ottiene allora lo sviluppo di acido solfidrico che annerisce la carta all'acetato di piombo. In questo modo si possono facilmente decomporre solfuri difficilmente attaccabili quale quello di mercurio. L'infusso del metallo non nobile si può spiegare nel modo seguente: la reazione (per es. nel caso del solfuro d'argento):



tende a compiersi da sinistra a destra, ma appena una quantità piccolissima di Ag⁺ si è formata, viene a prevalere la reazione inversa da destra a sinistra per cui il processo si arresta. Se però è presente lo zinco questo per effetto della reazione:



sottrae gli ioni Ag⁺ man mano che si formano e quindi permette alla (14) di compiersi completamente verso destra.

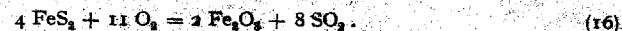
I solfuri riscaldati sul carbone con soda danno la reazione dell'hepar (pag. 84).

Molti solfuri e polisolfuri scaldati in tubo chiuso liberano zolfo che sublima, in tubo aperto alle due estremità danno anidride solforosa. Scaldati con nitrato potassico solido i solfuri sono ossidati a solfati.

ACIDO SOLFOROSO

Questo acido deriva dall'anidride solforosa, gas incolore, dall'odore soffocante caratteristico che emana lo zolfo che brucia. L'acido solforoso è un acido bibasico di media forza. È noto solo in soluzione acquosa, se si tenta di isolarlo esso si decompone in anidride solforosa ed acqua.

Industrialmente l'anidride solforosa è preparata per combustione all'aria dello zolfo o dei solfuri, comunemente si brucia il solfuro di ferro FeS₂ (pirite):



In laboratorio si ottiene riducendo l'acido solforico con rame:



Come il rame si comportano tutti i metalli meno elettropositivi dell'idrogeno: o (mercurio, argento, ecc.).

Abbiamo già accennato alla preparazione dei solfiti per azione dell'anidride solforosa sugli idrati alcalini. È anche qui preferibile compiere la reazione attraverso le due fasi:



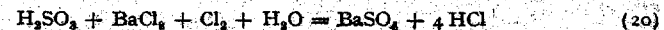
I sali dell'acido solforoso (solfiti) sono insolubili nell'acqua ad eccezione degli alcalini e dei solfiti acidi alcalino terrosi. Si sciogliono però tutti nell'acido cloridrico diluito. L'ione SO₃' è incolore. I solfiti sono abbastanza stabili; ma in soluzione acquosa, per azione dell'ossigeno dell'aria, si ossidano lentamente trasformandosi in solfati.

Reazioni dell'ione SO₃'.

Una soluzione di solfito sodico Na₂SO₃ · 7 H₂O:

a*) con **acidi diluiti** (1) sviluppa anidride solforosa, riconoscibile all'odore e al cambiamento di colore della cartina al bicromato (da giallo a verde). Se la soluzione è diluita l'anidride solforosa rimane in soluzione e si svolge per riscaldamento.

b) con **cloruro di bario, di stronzio, di calcio o acetato di piombo** dà un precipitato bianco costituito dai rispettivi solfiti, solubili in acido nitrico diluito e freddo. Per ebollizione con questo, l'ione SO₃' si ossida a SO₄' e precipitano i solfati di bario e di piombo. I solfiti di bario, di stronzio, di calcio e di piombo sciolti in acido cloridrico diluito si possono trasformare in solfati anche con altri ossidanti, es. con l'acqua di cloro:



(1) Si deve evitare l'impiego di acido solforico conc. che in presenza di sostanze riducenti (acidi organici, carbone, zolfo, ecc.) svolge SO₂ e l'acido cloridrico conc. i cui fumi invertiscono la carta al bicromato.

Nel caso di presenza contemporanea di solfati e di solfiti il precipitato non si scioglie completamente nell'acido cloridrico diluito; si filtra il residuo e dal filtrato, per aggiunta di acqua di cloro, precipita il solfato di bario formatosi nella ossidazione del solfito.

I solfiti dei metalli alcalino terrosi si differenziano fra loro per la solubilità nell'acido solforoso.

Il sale di calcio si scioglie facilmente nell'eccesso di acido solforoso formando il bisolfito, quello di stronzio difficilmente, mentre quello di bario è praticamente insolubile.

La solubilità nell'acqua dei solfiti alcalino terrosi diminuisce assai col crescere del peso atomico del metallo.

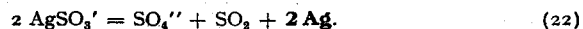
c*) con **nitrato d'argento** dà un precipitato bianco di solfito, Ag_2SO_3 , solubile nell'acido nitrico, nell'ammoniaca e nell'eccesso di solfito, insolubile nell'acido acetico.

Il solfito d'argento per ebollizione con acqua annerisce perchè metà dell'argento si separa allo stato metallico mentre il rimanente diventa solfato d'argento solubile:

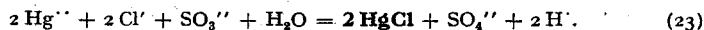


La dissoluzione del solfito d'argento con ammoniaca è come al solito dovuta alla formazione del catione argento-ammonico, quella nell'eccesso di solfito alla formazione dell'anione solfito-argentico AgSO_3' .

Facendo bollire la soluzione contenente questo ione si separa argento metallico



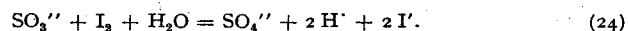
d) con **cloruro mercurico** a freddo non dà precipitato, però per ebollizione si separa del cloruro mercurioso.



e) con **nitrato mercurioso** dà un precipitato nero.

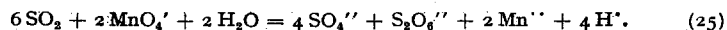
L'acido solforoso presenta parecchie delle reazioni caratteristiche dei riducenti:

f*) decolora la **soluzione d'iodio**:

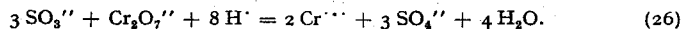


g) decolora il **permanganato potassico**; in questa reazione si formano, in proporzioni che possono variare secondo la temperatura e la concentrazione, acido solforico e ditionico.

In certe condizioni la reazione può essere la seguente:



h) riduce i **cromati** e **bicromati** a sali di cromo verdi:



i) decolora il **cloruro ferrico** solo dopo qualche tempo: dapprima si ha una colorazione bruna.

l*) I solfiti neutri con soluzione di **nitroprussiato sodico** si colorano in roseo, per aggiunta di soluzione satura di solfato di zinco la colorazione diviene più intensa. Aggiungendo qualche goccia di ferrocianuro potassico si ottiene un precipitato rosso (diff. dall'acido tiosolforico).

m) Con **zinco e acido solforico diluito** i solfiti svolgono idrogeno solforato riconoscibile con la cartina all'acetato di piombo.

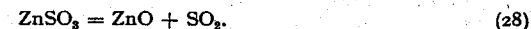
n) La **ricerca microchimica** si basa sulla ossidabilità dell'ione SO_3'' a SO_4'' che viene poi individuato allo stato di gesso.

Una goccia della soluzione nella quale si ricerca il solfito viene ossidata coi vapori di bromo come è detto a pag. 139 d) e trattato con una goccia di una soluzione diluita di sale di calcio (acetato o cloruro). Dopo evaporazione a bagno maria si separano cristalli di gesso (vedi pag. 186).

I **solfiti solidi** si decompongono per riscaldamento in tubicino. I solfiti alcalini danno solfato e solfuro, senza sublimato di zolfo (diff. dai tiosolfati):



I solfiti degli altri metalli nelle stesse condizioni danno ossido ed anidride solforosa, es.:

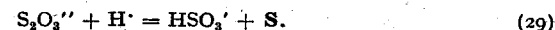


Se l'ossido è poco stabile, come per es. quello d'argento, si forma metallo libero, ossigeno e anidride solforosa.

Per riscaldamento con soda sul carbone i solfiti danno la reazione dell'hepar. (pag. 84).

ACIDO TIOSOLFORICO

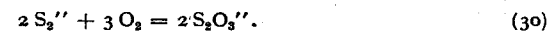
L'acido tiosolforico, detto impropriamente iposolforoso, non è conosciuto libero, ma solo nei suoi sali che sono abbastanza stabili. Allorchè noi tentiamo di liberarlo da questi, con acidi diluiti, si decompone quasi istantaneamente in acido solforoso e in zolfo:



La ragione per cui l'ione $\text{S}_2\text{O}_3''$ in soluzione acida non è stabile come in soluzione neutra o alcalina deve ricercarsi nella tendenza dell'ione $\text{S}_2\text{O}_3''$ in presenza di ioni H' a formare zolfo ed acido solforoso indissociato. Il processo non essendo una reazione di doppio scambio fra ioni richiede un certo tempo, che è funzione della concentrazione degli ioni idrogeno. Da soluzioni non molto concentrate per un breve tempo la soluzione rimane limpida, e solo dopo qualche istante si inizia l'intorbidamento. Questo intervallo di tempo, che lo zolfo impiega per separarsi, permette probabilmente un notevole ingrandimento dei suoi granuli, per cui lo zolfo separato, a differenza di quello comunemente ottenuto per precipitazione dai polisolfuri che è bianco, appare giallo chiaro.

Abbiamo visto come lo zolfo, sciogliendosi nelle soluzioni di solfito e di idrato alcalino, forma tiosolfato (pag. 224).

Il tiosolfato si forma anche lasciando all'aria dei polisolfuri:



In soluzione acquosa i tiosolfati si conservano bene, però in presenza di acido carbonico si scompongono lentamente in solfiti separando lo zolfo.

Quasi tutti i tiosolfati sono insolubili in acqua, si sciolgono invece quelli di zinco, di cadmio, gli alcalini terrosi ⁽¹⁾ e gli alcalini.

Il sale più importante dell'acido tiosolforico è quello sodico.

Reazioni dell'ione $S_2O_3^{''}$.

Una soluzione di tiosolfato sodico $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$:

a*) con **acidi diluiti** sviluppa anidride solforosa e separa dello zolfo giallo.

b) con **cloruro di bario** dà un precipitato di tiosolfato bianco, BaS_2O_3 . Il precipitato non si forma da soluzioni molto diluite, essendo alquanto solubile in acqua fredda (a 18°; 1 p. in 480 d'acqua) e ancora più in quella calda.

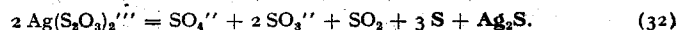
Il tiosolfato di bario si scioglie in acido cloridrico diluito.

c) con **cloruro di stronzio** non dà precipitato (diff. dai solfiti) (solubilità del tiosolfato di stronzio a 18° 1 p. in 4 p. d'acqua).

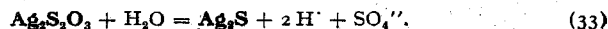
d*) con **nitrato d'argento** dà precipitato bianco di tiosolfato d'argento, $Ag_2S_2O_3$, solubile nell'eccesso:



Per ebollizione il liquido contenente questo anione complesso separa solfuro d'argento nero:



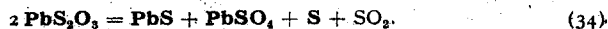
Il tiosolfato d'argento, già a freddo, diventa giallo, poi rossastro e infine nero, separando anch'esso Ag_2S (diff. dai solfiti):



Come quello d'argento i tiosolfati di parecchi altri metalli passano a solfuri dando acido solforico.

e) con **acetato di piombo** dà precipitato bianco di tiosolfato di piombo PbS_2O_3 solubile in eccesso con formazione di anioni complessi.

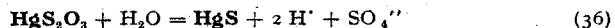
Per ebollizione il precipitato diventa grigio perchè si scinde in solfuro e solfato:



f) con **nitrato mercurioso** dà subito un precipitato di HgS , probabilmente per la reazione:



g) con **cloruro mercurico** separa del tiosolfato HgS_2O_3 , bianco, solubile nell'eccesso di tiosolfato sodico. Il tiosolfato mercurico annerisce presto, specialmente a caldo, per la formazione di solfuro di mercurio:



⁽¹⁾ Quello di bario è poco solubile.

⁽²⁾ Esistono altri anioni di questo tipo e precisamente $AgS_2O_4^{''}$, $Ag_2(S_2O_3)_2^{''''}$; il formarsi dell'uno piuttosto che l'altro dipende dalle proporzioni delle sostanze reagenti.

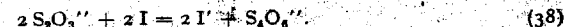
Il solfuro con un eccesso di cloruro mercurico diviene bianco gialliccio:



anche per ulteriore ebollizione non si osserva altro cambiamento. È interessante notare che il liquido dopo la reazione (36) è nettamente acido per la presenza di acido solforico che si forma nella reazione stessa.

h) con **solfato di zinco** non dà precipitato (diff. dai solfuri).

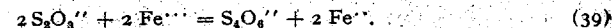
i*) decolora la **soluzione di iodio** trasformandosi il tiosolfato in tetrationato $Na_2S_4O_6$, mentre lo iodio elementare passa a iodio-ione secondo lo schema:



In questa reazione, a differenza di quanto avviene nel caso della decolorazione dello iodio con solfiti, non si formano ioni idrogeno come si riconosce dal fatto che la reazione rimane neutra. Questo è importante per la ricerca dei solfiti accanto ai tiosolfati.

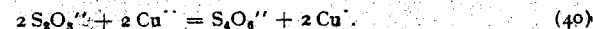
Oltre che con sostanze capaci di assumere cariche negative, il passaggio da tiosolfato a tetrationato avviene anche per mezzo di sostanze capaci di cedere cariche positive.

Così con i **sali ferrici**:



In un primo tempo si forma una colorazione rosso violacea, forse dovuta a tiosolfato ferrico, che poi scompare.

Coi **sali rameici**:



Il sale rameoso incolore si trasforma con potassa nell'idrato rameoso giallo, che a sua volta per riscaldamento si trasforma nell'ossidulo rosso.

Anche i permanganati ed i cromati vengono ridotti con conseguente scolorazione dei primi e passaggio a verde dei secondi.

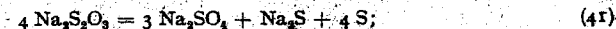
l) con **zinco e acido solforico** sviluppa idrogeno solforato e separa zolfo.

m) con **soda ed alluminio** dà solfuro (diff. dai solfiti).

n) Per la **ricerca microchimica** si impiega la trasformazione dell'anione $S_2O_3^{''}$ in $SO_4^{''}$ coi vapori di bromo e la identificazione dell' $SO_4^{''}$ allo stato di gesso come per l' $SO_3^{''}$ (vedi pag. 231).

I **tiosolfati solidi** vengono decomposti dall'acido solforico concentrato con separazione di zolfo e sviluppo di anidride solforosa (=edi la (29) a pag. 231). Il gas che si svolge contiene però anche acido solfidrico che proviene dalla decomposizione dell'acido tiosolforico, che si forma in un primo tempo, per effetto di una reazione analoga a quella data dai tiosolfati solidi per riscaldamento.

Per riscaldamento fuori del contatto dell'aria i tiosolfati danno solfato, solfuro e zolfo:



quindi per riscaldamento in tubicino chiuso ad una estremità si ha sublimato di zolfo giallo (diff. dai solfiti).

ACIDO SOLFORICO

L'acido puro è un liquido oleoso, densità 1,838, che distillando in parte si decompone dando fumi bianchi. Il distillato è un acido al 98%. L'acido ordinario del commercio ha la densità di 1,83-1,84 e un titolo variabile fra 93 e 96%.

L'acido solforico concentrato scioglie l'anidride solforica dando dell'acido piro-solforico $H_2S_2O_7$, solido alla temperatura ordinaria, mentre le miscele dei due acidi predetti e del piro-solforico con anidride solforica sono per lo più liquide (vengono chiamate *oleum*) ed hanno punti di fusione variabili secondo il contenuto in SO_3 . L'acido, contenente SO_3 in quantità maggiore di quanto corrisponde all'acido cosiddetto monoidrato (H_2SO_4), fuma all'aria perchè svolge l'anidride ed assume il nome di acido solforico fumante.

I sali dell'acido solforico sono solubili nell'acqua ad eccezione di quelli alcalino terrosi, di piombo e di alcuni sali basici (di Hg, Bi, Cr).

Reazioni dell'ione $SO_4^{''}$.

Una soluzione contenente questo ione:

a) con **nitrato d'argento** dà un precipitato di solfato solo in soluzione molto concentrata (solubilità di Ag_2SO_4 a 18°, 0,58 gr. per 100 d'acqua).

b*) con **nitrato o cloruro baritico** dà un precipitato di solfato di bario (vedi: **Reazioni dell'ione $Ba^{..}$** , d) pag. 189).

c) con **acetato di piombo** dà un precipitato di solfato di piombo (vedi: **Reazioni dell'ione $Pb^{..}$** , f*), pag. 108).

d) con **idrogeno nascente** (zinco e acido) non si riduce.

e) Per la **ricerca microchimica** si usa la formazione del *solfato di calcio* (sens. 0,2 μ g. di zolfo). Una goccia della soluzione in esame viene trattata con una goccia di acido acetico diluito, con una piccolissima quantità di cloruro di calcio (oppure di acetato) ed evaporata a bagno-maria fino all'inizio della cristallizzazione. (Sulle caratteristiche dei cristalli di gesso vedere pag. 186). Si deve impiegare la quantità di reattivo più piccola possibile perchè un eccesso ricoprirebbe i cristalli di gesso rendendone difficile il riconoscimento. In questo caso si può portare in soluzione l'eccesso del reagente con poca acqua, in modo da liberare i cristalli di gesso; è tuttavia però consigliabile ripetere la prova con minor quantità di reattivo.

I **solfati solidi** danno, per riscaldamento con soda sul carbone, solfuro di sodio, che si riconosce fra i prodotti della reazione dalla macchia nera,

di solfuro d'argento, che lascia la massa deposta sopra una lamina d'argento e inumidita con una goccia d'acqua (vedi pag. 84).

Solfuro si forma anche scaldando un solfato con magnesio metallico (confronta pag. 84).

Si deve tener presente che nel caso che queste prove siano positive, esse non sono sufficienti per individuare la presenza dell'ione $SO_4^{''}$ essendo queste reazioni generali per tutti i composti contenenti zolfo (solfiti, tiosolfati, oppure solfuri). Anche lo zolfo elementare può dare la prova positiva. Per rendere la reazione caratteristica per l'ione $SO_4^{''}$ si deve farla sopra il precipitato ottenuto coi sali di bario dalla soluzione cloridrica della sostanza. Il precipitato di solfato di bario deve, a questo scopo, essere filtrato, lavato accuratamente ed essiccato.

ACIDI DEL CROMO

Del cromo abbiamo già trattato a proposito dei cationi. Gli anioni più importanti che forma questo elemento sono quelli che corrispondono alla valenza sei: $CrO_4^{''}$ e $Cr_2O_7^{''}$.

ACIDO CROMICO E BICROMICO

L'acido cromico si trova combinato in alcuni minerali, es. la *crocoite* ($PbCrO_4$). I suoi sali alcalini si preparano artificialmente colla fusione di qualsiasi composto di cromo con carbonato sodico e ossidanti come abbiamo detto a pag. 153.

L'ione cromico è giallo e passa con gli acidi a bicromico giallo-arancio. Su questa trasformazione e su quella inversa ci siamo già intrattenuti a pagina 151.

Reazioni degli ioni $CrO_4^{''}$ e $Cr_2O_7^{''}$.

Dalle soluzioni contenenti questi ioni:

a*) con **cloruro di bario** precipita il cromato $BaCrO_4$, giallo, solubile negli acidi minerali, insolubile nell'acetico. Con l'ione bicromico la precipitazione è incompleta (vedi: **Reazioni dell'ione $Ba^{..}$** , c) pag. 189).

b*) con **acetato di piombo** precipita il cromato di piombo giallo (cfr. **Reazioni dell'ione $Pb^{..}$** , g*) pag. 109).

c*) con **nitrato d'argento** si forma un precipitato rosso bruno.

Col cromato il precipitato è costituito da cromato d'argento Ag_2CrO_4 ; con bicromato precipita bicromato d'argento impuro di cromato se la

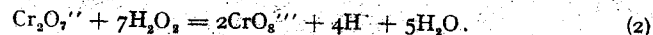
precipitazione è fatta con eccesso di bicromato. Il bicromato d'argento è poco stabile e si decompone secondo lo schema:



d*) con acqua ossigenata ed acido solforico diluito si ottiene una intensa colorazione azzurra, dovuta alla formazione dell'acido percromico instabile H_3CrO_8 (vedi pag. 151). Per agitazione con etere la colorazione passa nello strato etereo.

Se la soluzione del cromato è molto diluita, il modo migliore per eseguire la prova è il seguente: ad alcuni cm^3 della soluzione in esame si aggiungono alcune gocce di acido solforico diluito fino a reazione acida, poi etere ed infine alcune gocce di acqua ossigenata diluita (3%). Una quantità maggiore di H_2O_2 aiuta la scomparsa della colorazione.

La reazione è probabilmente la seguente:

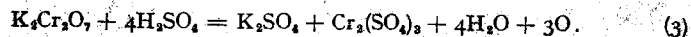


Questa equazione è però incerta come d'altronde non è deciso con sicurezza se la formula dell'acido percromico sia H_3CrO_8 piuttosto che H_3CrO_7 o HCrO_5 .

e) Per la ricerca microchimica si impiega la formazione del bicromato d'argento (sens. 0,025 μg . di cromo).

Una goccia della soluzione in esame, contenente acido acetico, si fa diffondere lentamente in una goccia di soluzione assai diluita di nitrato d'argento. In presenza di ioni $\text{CrO}_4^{''}$ si formano cristalli di bicromato d'argento, rosso granata, tabulari, rappresentati dalla fig. 40 a pag. 99. L'acido nitrico impedisce la reazione se il contenuto in cromato è assai piccolo, mentre è preferibile all'acetico per forti concentrazioni del cromato.

I cromati solidi riscaldati con acido solforico concentrato danno ossigeno:



Anche nel riscaldamento del sale solido si ottiene in molti casi una decomposizione con sviluppo di ossigeno. I bicromati degli ossidi metallici non volatili danno cromato, ossido di cromo e ossigeno; es.:



L'acido cromatico stesso si decompone in modo analogo in ossido di cromo e ossigeno:



I cromati e i bicromati degli elementi volatili per esempio d'ammonio e di mercurio, si decompongono in ammoniaca oppure in mercurio, ossido di cromo e ossigeno. Il cromato d'ammonio sviluppa poco ossigeno, perchè una parte dell'ammoniaca viene ossidata ad azoto e acqua.

Nel riscaldamento sul carbone con soda e nella perla al sal di fosforo e al borace i cromati si comportano come i sali di cromo (vedi pag. 153).

L'AZOTO E I SUOI ACIDI.

L'azoto è un gas incolore, inodoro, non combustibile né comburente che mostra poca attività chimica. Non intorbida l'acqua di calce, non ha azione sulle soluzioni alcaline di acido pirogallico, né sulle soluzioni ammoniacali di cloruro rameoso, né sugli altri ordinari mezzi di assorbimento dei gas.

Composti idrogenati dell'azoto sono:

a) l'ammoniaca (vedi pag. 203).

b) l'idrazina, $\text{H}_2 = \text{N} - \text{N} = \text{H}_2$, sostanza liquida, basica, fortemente riducente, che per aggiunta di nitroprussiato sodico, di soda caustica e poi di acido cloridrico dà colorazione azzurra persistente. Si differenzia dall'idrossilamina, perchè riduce in soluzione acida il cloruro aurico.

c) l'acido azotidrico, HN_3 , composto endotermico esplosivo, che si può ottenere per reazione dell'idrogeno con acido nitroso.

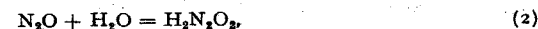
L'idrossilamina, NH_2OH , è una sostanza solida a carattere basico, solubile in acqua, presenta notevole azione riducente, scolora il solfato cuprammonico, precipita dell'idrato rameoso CuOH giallo dalle soluzioni di solfato di rame alcaline per idrato sodico o potassico. Per aggiunta di nitroprussiato e idrato sodico fino a reazione alcalina, dà per riscaldamento colorazione rosso-fucsina (nelle stesse condizioni l'idrazina non dà colorazione).

L'azoto presenta un numero notevole di composti con l'ossigeno. In ordine crescente di ossidazione essi sono: N_2O , NO , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 .

Il protossido d'azoto, N_2O , è un gas incolore non combustibile, che riaccende una pagliuzza con un punto di ignizione, ma non colora le soluzioni alcaline di pirogallole, né quelle ammoniacali di cloruro rameoso. Si ottiene riscaldando attorno a 250° il nitrato ammonico:



per somma di una molecola d'acqua esso dovrebbe dare l'acido iponitroso

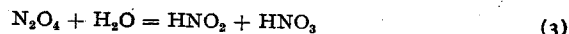


però questa reazione praticamente procede solo da destra a sinistra. I sali dell'acido iponitroso si ottengono per riduzione dei nitrati con l'amalgama di sodio (1).

L'ossido d'azoto, NO , è pure un gas incolore: esso si forma, tra gli altri modi, per sintesi diretta dagli elementi sottoposti a potenti archi elettrici. Questo gas si ossida facilmente alla temperatura ambiente formando un gas rosso, l'ipozotite NO_2 o N_2O_4 .

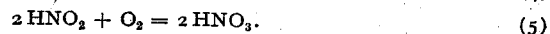
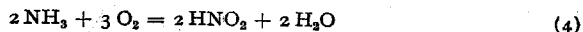
(1) I suoi sali sono nella maggior parte poco stabili, e qualcuno esplosivo. Si decompongono per riscaldamento nel metallo e in azoto.

Quest'ultima in contatto con l'acqua dà acido nitroso ed acido nitrico, per cui assume anche il nome di anidride nitroso-nitrica



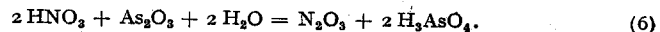
L'acido nitroso si ossida facilmente ad acido nitrico per cui l'acido nitrico e i nitrati si preparano oggi sinteticamente per questa via.

Queste reazioni spiegano la presenza nell'aria e nell'acqua piovana di acido nitroso e nitrico sovente combinati allo stato di sali ammoniaci, prodotti per sintesi dalle scariche elettriche atmosferiche. L'acido nitroso e l'acido nitrico si formano anche per ossidazione dell'ammoniaca in presenza di catalizzatori:



Queste reazioni sono prodotte anche da microrganismi, per cui nitriti e nitrati si formano spesso nei terreni contenenti sostanze organiche in putrefazione, e passano poi nelle acque in essi scorrenti. La presenza di questi composti è indizio quindi di un probabile inquinamento di queste acque.

L'anidride nitrosa, N_2O_3 , si ottiene riscaldando con anidride arseniosa l'acido nitrico:

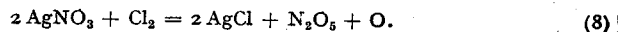


Condensando a bassa temperatura i gas che si svolgono, si ottiene un liquido azzurro costituito da N_2O_3 (punto di ebollizione $+2^\circ$); allo stato gassoso è rosso-bruno e si decompone in proporzione notevole in NO e NO_2 ; con acqua, invece che idratarsi per dare acido nitroso, forma acido nitroso, nitrico ed ossido di azoto:



L'ultimo degli ossidi d'azoto è N_2O_5 , l'anidride nitrica, solida, bianca, fonde a $29,5^\circ$ e bolle verso 45° decomponendosi in parte. Dall'acido nitrico si può giungere ad essa disidratandolo con anidride fosforica.

Il metodo migliore d'ottenerla consiste però nel far passare del cloro secco su nitrato d'argento e condensare in un refrigerante l'anidride nitrica che si forma:

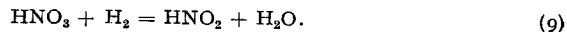


Con acqua reagisce violentemente dando acido nitrico.

Tratteremo diffusamente solo delle reazioni dell'acido nitroso e dell'acido nitrico.

ACIDO NITROSO

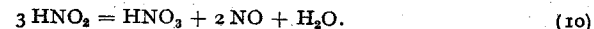
Si trova in piccola quantità nell'aria atmosferica dove si forma per azione delle scariche elettriche. Si origina inoltre per riduzione dell'acido nitrico:



Se la riduzione è molto spinta si formano anche prodotti di ulteriore riduzione: NO, N_2O, N_2, NH_2OH e NH_3 .

L'acido nitroso si ottiene comunemente dai suoi sali alcalini spostandolo con

acidi: è un acido di media forza, poco stabile allo stato libero, perchè si decompone in acido nitrico e ossido d'azoto.



L'ossido di azoto incolore che si svolge diventa rosso in contatto con l'aria perchè passa ad ipozotite.

Per la sua instabilità l'acido nitroso reagisce facilmente comportandosi talora da ossidante, talora da riducente.

I nitriti sono tutti solubili nell'acqua (quello d'argento si scioglie poco a freddo), assai più a caldo. Per l'acido nitroso non si hanno quindi reazioni di precipitazione, ma molte reazioni cromatiche di cui parecchie sensibilissime dovute alla facilità con cui reagisce colle sostanze organiche.

I nitriti alcalini si ottengono riscaldando ad alta temperatura i corrispondenti nitrati alcalini:



Si facilita questa reazione aggiungendo sostanze capaci di assorbire ossigeno per es. piombo che passa ad ossido PbO.

Reazioni dell'ione NO_2' .

Una soluzione di nitrito sodico:

a*) con **acidi diluiti** (anche acetico) dà acido nitroso che si decompone come abbiamo già indicato, sviluppando vapori rossi (diff. dai nitrati).

b) con **nitrato d'argento** dà un precipitato di nitrito d'argento bianco, solubile in acqua calda. Se la soluzione è molto diluita non si ottiene il precipitato perchè il nitrito d'argento è già alquanto solubile a freddo (a 13° 1 p. in 300 d'acqua).

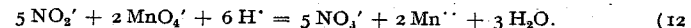
c) con **acetato di piombo** dà una colorazione gialla dovuta alla formazione di nitrito di piombo solubile.

d) con **nitrato di cobalto** in presenza di acetato potassico ed acido acetico dà un precipitato giallo cristallino di cobaltinitrito potassico (vedi **Reazione dell'ione Co^{++}** , g) pag. 180).

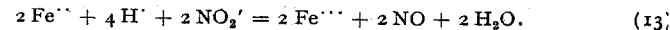
e*) con **acido iodidrico** (ioduri in soluzione acida) libera iodio (vedi **Reazione dell'ione I'** , m) pag. 219). L'iodio che si libera colora il liquido in giallo-bruno e per aggiunta di salda d'amido, in azzurro. L'iodio si riconosce anche estraendolo con solfuro di carbonio o cloroformio.

f) decolora la **soluzione d'indaco** acida per acido solforico. Questa reazione è comune a molti altri ossidanti.

g) decolora la **soluzione acida di permanganato potassico** (diff. dai nitrati). L'acido nitroso in questa reazione si ossida a nitrico:



h) ossida i **sali ferrosi** a ferrici sviluppando ossido di azoto:



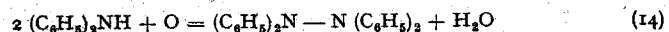
L'ossido di azoto si combina con l'eccesso di solfato ferroso dando un prodotto di addizione intensamente colorato in bruno.

Il saggio si pratica nel modo seguente: In un tubo da saggio si pongono 2 cm³ di soluzione concentrata di solfato ferroso leggermente acida e vi si versa sopra con precauzione la soluzione di nitrito. Alla superficie di separazione si forma un anello bruno.

I nitrati danno la medesima reazione solo per aggiunta di acido solforico concentrato.

2) Con **soluz. solforica di difenilamina** ⁽¹⁾ dà colorazione azzurra. Questa reazione è data anche da molte altre sostanze ossidanti.

La difenilamina viene ossidata dall'acido nitrico e trasformata nella tetrafenilidrazina azzurra:



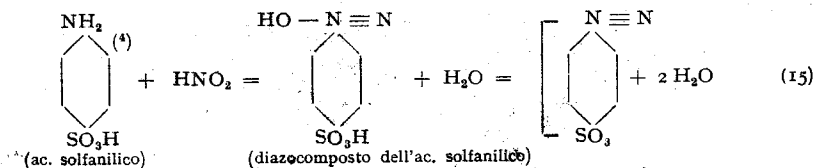
i) con **soluz. solforica di brucina** ⁽²⁾ l'acido nitroso puro non dà colorazione (diff. dai nitrati).

In generale l'acido nitroso, estremamente instabile, contiene tracce di acido nitrico o di nitrati o li forma rapidamente e dà quindi, in pratica, sempre una colorazione rossa con la brucina

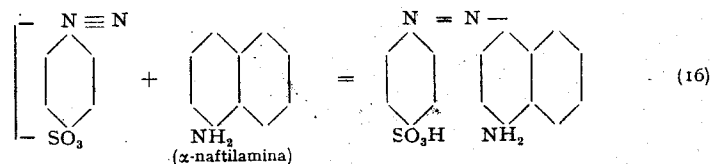
m) Reazioni caratteristiche molto sensibili dei nitriti sono dovute alla formazione di sostanze intensamente colorate dette diazocomposti caratterizzate dalla presenza del gruppo $-N=N-$. Una reazione che rientra in questo tipo è quella col **reattivo di Griess** ⁽³⁾ (soluz. acetica di acido solfanilico e α -naftilamina) usato comunemente per la ricerca di tracce di nitriti nelle acque potabili. Si procede così: 50 cm³ di acqua si aggiungono di 2 cm³ di reattivo. Già in presenza di tracce di nitriti si ha, dopo alcuni minuti, una colorazione rossa; per quantità maggiori un precipitato dello stesso colore.

La spiegazione della reazione è la seguente:

In un primo tempo l'acido nitroso si fissa all'acido solfanilico nel modo seguente:



Il diazocomposto dell'acido solfanilico reagisce poi con l' α -naftilamina per dare la sostanza colorante rossa.



⁽¹⁾ La soluzione di difenilamina si prepara sciogliendo 0,5 gr. di questa sostanza in 100 cm³ di acido solforico concentrato e aggiungendovi con cautela 30 cm³ d'acqua.

⁽²⁾ La soluzione di brucina si prepara sciogliendone 0,2 gr. in 100 cm³ d'acido solforico concentrato.

⁽³⁾ Il reattivo di Griess si prepara secondo Lunge nel modo seguente: si sciolgono gr. 0,5 di acido solfanilico in 150 cm³ di acido acetico al 30%. Separatamente si fanno bollire gr. 0,1 di α -naftilamina con 20 cm³ d'acqua; al liquido, separato dal residuo resinoso azzurastro, si aggiungono 150 cm³ di acido acetico al 30% e la soluzione ottenuta si mescola con quella dell'acido solfanilico. Questo reattivo non si altera alla luce. Se a causa di un po' di acido nitroso presente nell'aria si colora in rosso, prima di usarlo si decolora agitando con polvere di zinco.

⁽⁴⁾ In queste formule dei composti aromatici e nelle successive si intende sempre nei vertici liberi dell'anello benzenico la presenza dell'atomo di carbonio e di quello di idrogeno che per brevità non si scrivono.

n) La **ricerca microchimica** è basata sul comportamento dei nitriti coll'ione iodio (vedi e)).

Si pongono sopra un porta-oggetti alcuni granelli (quanti ne possono rimanere aderenti alla punta di un filo di platino asciutto) di amido solubile, ridotti in polvere fina. Si bagnano con una goccia di acido solforico 2 norm., si aggiunge poco ioduro potassico e a fianco si pone una goccia della soluzione nella quale si ricerca il nitrito, lasciando che la diffusione tra le due gocce avvenga lentamente. Si deve evitare di mescolare i liquidi per concentrare nella zona di diffusione la colorazione azzurra che dà l'amido con l'iodio. Si tenga presente che altre sostanze ossidanti (es. acqua ossigenata, sali ferrici ecc.) danno la stessa reazione.

I **nitriti solidi** sono facilmente decomposti dagli acidi. L'acido solforico diluito e concentrato dà coi nitriti, vapori bruni costituiti da una miscela di ossido d'azoto, e altri composti ossigenati dell'azoto.

Per riscaldamento i nitriti fondono e a temperatura più alta danno anche ossigeno; questo avviene più facilmente se sono presenti sostanze ossidabili. Così per riscaldamento sul carbone i nitriti danno una combustione vivace.

ACIDO NITRICO

Abbiamo già accennato alla formazione sintetica dell'acido nitrico. In gran parte si prepara però ancora dal nitrato sodico di cui esistono al Chili grandi giacimenti. L'acido nitrico è un liquido incolore che non si può ottenere purissimo esente di acqua. L'acido al 99,9% ha il peso spec. 1,54. A 86° comincia a bollire eliminando vapori nitrosi rosso bruni (costituiti da biossido d'azoto e ossigeno). Per effetto di questa decomposizione il liquido si diluisce e il punto di ebollizione sale fino a raggiungere i 120° alla quale temperatura distilla a pressione ordinaria dell'acido a 68% (peso spec. 1,414). Questa temperatura si mantiene inalterata fino alla fine della distillazione. Un acido diluito, al disotto di 68%, invece separa per distillazione dapprima acqua e la temperatura di ebollizione sale fino a 120°, temperatura alla quale si inizia la distillazione dell'acido a 68%. Questa è la concentrazione del comune acido nitrico concentrato. Concentrazioni maggiori si hanno nel cosiddetto acido nitrico fumante.

L'acido nitrico è uno degli acidi più forti, è quindi assai dissociato. È un forte ossidante, venendo ridotto in presenza di sostanze ossidabili a ossido d'azoto (vedi pag. 25).

Tutti i nitrati neutri sono solubili in acqua. Per ottenere un nitrato poco solubile bisogna ricorrere alla base organica nitron che è usata in analisi quantitativa appunto a questo scopo. Solo certi nitrati basici, che si formano in presenza di molta acqua da alcuni nitrati metallici (Hg, Bi, ecc.) sono insolubili.

Anche per l'acido nitrico si hanno parecchie reazioni cromatiche.

Reazioni dell'ione NO_3' .

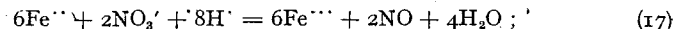
Si usi una soluzione di nitrato potassico o sodico che:

a) con **ac. solforico o cloridrico diluiti, cloruro di bario, acetato di piombo** non dà nessuna reazione appariscente.

b) con **ac. solforico concentrato** a caldo sviluppa vapori riconoscibili dal colore rosso bruno.

c) con **ac. solfidrico** in ambiente acido separa zolfo.

d*) con **solfato ferroso** non dà alterazione, in ambiente acido il sale ferroso passa a ferrico liberando ossido d'azoto:



che sommandosi all'eccesso di solfato ferroso forma il composto d'addizione $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$ bruno. Questo permette di riconoscere assai bene la presenza dell'acido nitrico. La ricerca si pratica così: In un tubo da saggio si pongono alcuni cm^3 di soluzione satura di solfato ferroso e alcune gocce della soluzione in esame, poi, facendolo scorrere cautamente lungo la parete, si fa scendere sotto la soluzione precedente qualche cm^3 di acido solforico concentrato. Alla superficie di separazione dell'acido solforico dal liquido sovrastante si forma in presenza di acido nitrico un anello bruno.

e) con **ioduro potassico** in soluzione acida non libera iodio (diff. dai nitriti).

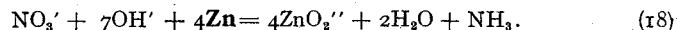
f*) con **soluzione solforica di difenilamina** dà colorazione azzurra.

g) con **soluzione solforica di brucina** dà colorazione rossa che passa ad aranciata, poi a giallo oro e infine a giallo verdastro (diff. dai nitriti).

h) decolora la **soluzione d'indaco**.

i*) con **zinco in soluzione alcalina** si riduce ad ammoniacca.

Con polvere di zinco e alcali la reazione è la seguente:



La riduzione si compie bene anche con la lega di Devarda (50% Cu, 45% Al, 5% Zn). In soluzione neutra od acida la riduzione va solo a nitrito.

Questa reazione si presta bene a ricercare l'acido nitrico in presenza di acido clorico. Quest'ultimo viene ridotto ad acido cloridrico.

l) con **rame ed acido solforico concentrato**, specialmente a caldo, svolge ossido d'azoto che all'aria diviene rosso ossidandosi ad ipoazotide. La reazione è la (1) a pag. III.

m) con **acetato di nitron** (soluz. al 10% di nitron in ac. acetico) dà un precipitato bianco voluminoso di nitrato di nitron $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$ (nitrato di difenil-endanilo-diidrotiazolo). Bisogna prima di eseguire la rea-

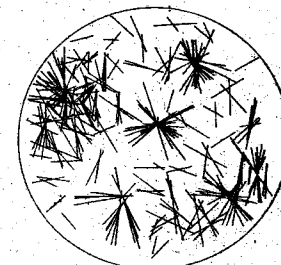
zione escludere la presenza di ioni Br' , I' , NO_2' , CrO_4'' , ClO_3' , ClO_4' , CNS' , $\text{Fe}(\text{CN})_4''''$, $\text{Fe}(\text{CN})_4'''''$, e perciò il saggio ha poco interesse nell'analisi qualitativa.

n) Per la **ricerca microchimica** serve la reazione con la base nitron [vedi m)] (α), oppure la riduzione a nitrito con polvere di zinco (β).

α) Le soluzioni concentrate possono essere direttamente trattate col reagente (soluzione di nitron in acido acetico). Le soluzioni diluite devono essere evaporate a secco ed il residuo trattato con la soluzione di nitron. Per ricercare piccole quantità di acido libero si evapora la soluzione in esame con una traccia di carbonato sodico. In presenza di NO_3' si formano aghi lunghi e sottili, spesso raggruppati a ciuffi (fig. 60).

I precipitati che danno nelle stesse condizioni gli ioni NO_2' , ClO_3' , ClO_4' , I' , $\text{Fe}(\text{CN})_4''''$ e gli acidi ossalico, salicilico, picrico, si differenziano per il loro aspetto.

β) La reazione si conduce come è detto a pag. 241 solo si differenzia perchè al bordo delle gocce si deve aggiungere un po' di polvere di zinco.



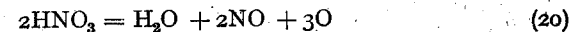
(ingrand. 120 volte)

Fig. 60.

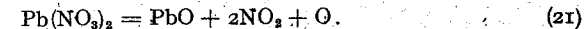
I **nitrati solidi** danno per riscaldamento con acido solforico concentrato vapori bruni costituiti da biossido d'azoto. I vapori di acido nitrico si decompongono ad alta temperatura secondo l'equazione:



a temperatura più alta la decomposizione va fino ad ossido d'azoto, ossigeno ed acqua:



Per arroventamento i nitrati svolgono ossigeno: gli alcalini e gli alcalino-terrosi si trasformano in nitriti (vedi pag. 238), altri danno ipoazotide e ossigeno:



Alcuni contenenti acqua danno acido nitrico. Per questo comportamento i nitrati servono come mezzo di ossidazione in molte reazioni tra sali fusi. Per riscaldamento sul carbone si ha una deflagrazione dovuta alla rapida combustione del carbonio.

IL FOSFORO E I SUOI ACIDI

Il fosforo, per la sua facile ossidabilità, non si riscontra libero in natura, combinato invece è assai diffuso: come fosfato tricalcico $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, impuro d'altre sostanze nelle *fosforiti* e nelle *apatiti* $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$. Nei terreni si trova in piccole quantità (0,1 — 1 %) e costituisce un importante fattore della loro fertilità. Il fosforo ha grande importanza per il regno animale e vegetale: il fosfato tricalcico costituisce la parte preponderante della sostanza inorganica delle ossa. Composti fosforo-organici si trovano nel protoplasma delle cellule, nella materia nervosa, nelle uova, nel latte e nei semi delle piante.

Il fosforo è polimorfo: le due modificazioni più importanti sono il *fosforo comune bianco* e quello *rosso*. La prima forma, monometrica, ha colore bianco, è assai velenosa, insolubile in acqua, solubile in solfuro di carbonio, fonde a 44° e bolle a 290° .

Il fosforo bianco è così ossidabile che è necessario conservarlo sott'acqua. All'aria ossidandosi diventa fosforescente; su questa proprietà è basata la ricerca del fosforo col metodo di Mitscherlich, usato particolarmente nelle analisi chimico legali. Per applicare questo metodo, la soluzione acquosa nella quale si ricerca il fosforo è posta in una bevuta e fatta bollire. Il fosforo trasportato dal vapore acqueo è fatto condensare assieme a quest'ultimo in un refrigerante (figura 61). Osservando il refrigerante al buio, nel punto ove si condensano i vapori si nota, già con qualche milligrammo di fosforo, una zona fosforescente. Per quantità maggiori, si raccolgono nel distillato delle goccioline del metalloide. Occorre però tener presente che alcune sostanze (alcoli, olii eterei, idrocarburi non saturi, nitrosi, ecc.) impediscono il formarsi della fosforescenza.

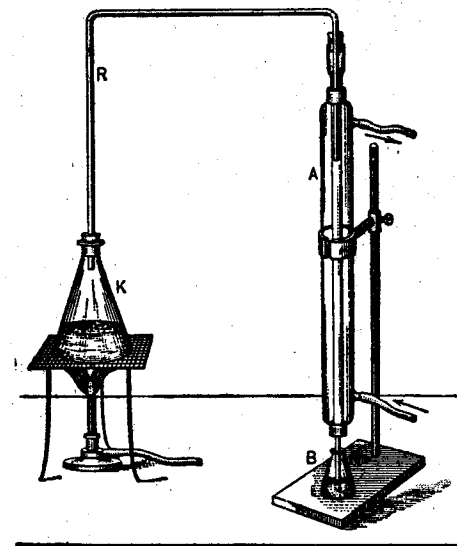


Fig. 61.

Mantenuto a bassa temperatura all'aria umida il fosforo bianco si trasforma in un liquido denso, costituito da una miscela d'acido ipofosforoso, fosforoso e fosforico.

Il fosforo secco e finemente suddiviso, come quello che si può ottenere per evaporazione della sua soluzione nel solfuro di carbonio, all'aria si accende spontaneamente già alla temperatura normale; quello compatto solo a $45-50^\circ$ circa.

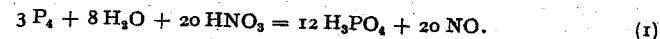
La combustione avviene con fiamma bianco verdastra e con formazione di fumi bianchi di anidride fosforica P_2O_5 . Il fosforo bianco ha azione riducente, così una striscia di carta bagnata di nitrato d'argento si colora in nero per esposizione ai vapori di fosforo. L'annerimento è dovuto alla formazione di argento metallico e di solfuro d'argento entrambi neri.

Il fosforo si combina direttamente con molti metalli dando fosfuri i quali, per trattamento con acidi, liberano composti idrogenati del fosforo di cui i più importanti sono PH_3 e P_2H_4 , che si formano spesso assieme nella putrefazione di sostanze organiche fosforate.

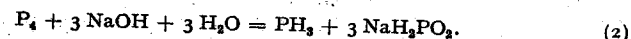
Il primo è gassoso, incolore, di odore agliaceo, combustibile e facilmente assorbito da soluzioni leggermente acide di sali metallici (Cu, Pb, Hg) con formazione di fosfuri, questo lo differenzia dall'acetilene che nelle stesse condizioni non viene trattato. Si può così separare l'acetilene dalle piccole quantità d'idrogeno fosforato che spesso l'inquinano.

Il P_2H_4 è un liquido che all'aria si infiamma spontaneamente e per la sua costante presenza in piccole quantità nel PH_3 provoca l'accensione spontanea di quest'ultimo.

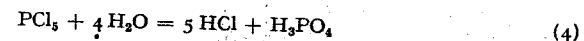
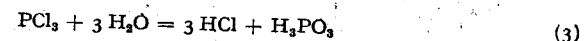
Il fosforo con acido nitrico si ossida ad acido fosforico:



Con alcali caustici a caldo dà ipofosfito e idrogeno fosforato che si infiamma spontaneamente:



Con gli alogeni si combina spontaneamente dando i tri- e pentaalogenuri, PX_3 e PX_5 . Questi con acqua si decompongono dando rispettivamente acido fosforoso e fosforico:



Il fosforo rosso è inodoro, insolubile in solfuro di carbonio, non fosforescente, si ottiene da quello bianco per riscaldamento a 250° fuori del contatto dell'aria; è assai meno attivo di quello bianco, quando reagisce però si comporta nello stesso modo di quest'ultimo.

Il fosforo forma tre ossidi: il triossido P_2O_3 , il pentossido P_2O_5 e il tetrossido P_2O_4 .

Il primo si forma bruciando il fosforo con difetto d'aria, con eccesso si ottiene il pentossido. Quest'ultimo per la grande avidità di acqua, che assorbe trasformandosi in acido fosforico, si usa come essiccante per i gas.

Il tetrossido si forma assieme a fosforo rosso scaldando a 440° il triossido:



Da questi ossidi derivano diversi acidi:

acido fosforoso	H_3PO_3	(= $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_3$)
» metafosforico	HPO_3	(= $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$)
» pirofosforico	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	(= $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$)
» ortofosforico	H_3PO_4	(= $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$)

Esiste poi un acido ipofosforoso H_3PO_2 , che non si può derivare da nessuno degli ossidi precedenti.

ACIDO IPOFOSFOROSO

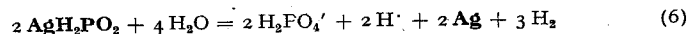
È un acido monobasico perchè uno solo dei tre atomi di idrogeno è sostituibile dai metalli. Si ottiene aggiungendo con precauzione acido solforico diluito all'ipofosfito di bario, ottenuto sostituendo nella reazione (2) all'idrato alcalino quello di bario. Evaporando la soluzione si ottiene l'acido cristallino bianco. L'acido ipofosforoso è un energico riducente, tendendo ad acquistare ossigeno per passare a fosforico.

Gli ipofosfiti sono tutti solubili in acqua ad eccezione di quello d'argento (che però si decompone subito) e di quello di bario che lo è poco.

Reazioni dell'ione H_2PO_2

Una soluzione contenente questo ione:

- a) con **acidi diluiti** non dà reazione appariscente.
 b*) riduce l'**acido solforico conc.** con svolgimento di anidride solforosa e separazione di zolfo.
 c*) con **nitrato d'argento** dà un precipitato di ipofosfito d'argento AgH_2PO_2 bianco che annerisce assai presto trasformandosi in argento metallico:



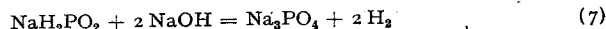
d) con **cloruro di bario** o **acetato di piombo** non dà precipitato (diff. dall'ac. fosforoso).

e) riduce il **cloruro mercurico** con formazione, prima di cloruro mercurioso bianco, poi di mercurio metallico grigio.

f*) con **solfato di rame**, scaldando a 60° , dà un precipitato di ossidulo di rame, a 100° un precipitato di rame metallico: secondo alcuni si forma un idruro di rame.

g) con **ossidanti** si trasforma in fosfato.

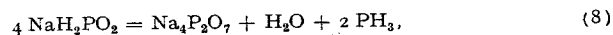
h) con **idrato alcalino conc.**, a caldo, svolge idrogeno passando a fosfato:



i) con **idrogeno nascente** (zinco ed acido solforico diluito) svolge idrogeno fosforato che colora in giallo un cristallo di nitrato d'argento (formazione di $\text{Ag}_3\text{P} \cdot 3 \text{AgNO}_3$). Per aggiunta di acqua la colorazione diviene nera perchè il predetto composto si decompone in fosfuro e nitrato d'argento.

l) Per la **ricerca microchimica** si trasforma l'ione H_2PO_2 nell'ione PO_4''' per evaporazione con acido nitrico, l'acido fosforico si identifica poi secondo la l) della pag. 250.

Gli **ipofosfiti solidi** per riscaldamento al rosso danno PH_3 :



che si accende spontaneamente all'aria.

ACIDO FOSFOROSO

L'acido fosforoso è bibasico perchè solo due degli atomi di idrogeno sono sostituibili dai metalli. Abbiamo già indicato come si formi per azione dell'acqua sul triossido o sul tricloruro di fosforo. Nel secondo caso per separarlo dall'acido cloridrico, al quale è mescolato, si elimina quest'ultimo evaporando la soluzione a secco e riscaldando poi fino a 180° .

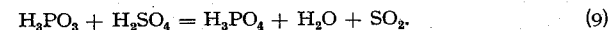
L'acido fosforoso così ottenuto è una massa bianca cristallina deliquescente che fonde a 70° ; è un acido di media forza dissociato negli ioni $\text{H}_2\text{PO}_3'$ e H' ; il primo si scinde ancora, però in piccolissima proporzione, in HPO_3'' e H' .

I fosfiti, ad eccezione di quelli alcalini, sono insolubili in acqua, si sciolgono però negli acidi minerali diluiti.

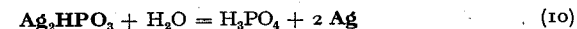
Reazioni dell'ione HPO_3'' .

Una soluzione di fosfito sodico Na_2HPO_3 :

- a) con **acidi diluiti** non dà reazioni caratteristiche.
 b) con **acido solforico conc.** a caldo svolge anidride solforosa riconoscibile all'odore:



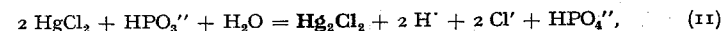
c) con **nitrato d'argento** dà un precipitato di fosfito d'argento Ag_2HPO_3 bianco, che annerisce lentamente a freddo, più rapidamente a caldo, per separazione di argento metallico:



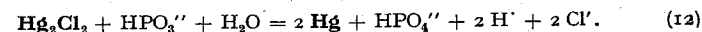
d) con **cloruro di bario** dà un precipitato bianco di fosfito di bario, BaHPO_3 , solubile in tutti gli acidi diluiti.

e) con **acetato di piombo** dà un precipitato bianco di fosfito di piombo solubile negli acidi minerali diluiti, non nell'acetico.

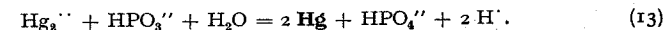
f) con **cloruro mercurico** a caldo dà un precipitato di cloruro mercurioso:



che con un eccesso di reattivo passa a mercurio metallico grigio:



g) con **nitrato mercurioso** separa mercurio metallico:

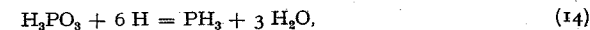


h) con **solfato di magnesio** e **ammoniaca** non dà precipitato (diff. dai fosfiti).

i) con **solfato di rame** in soluzione acida non dà precipitato (diff. dagli ipofosfiti).

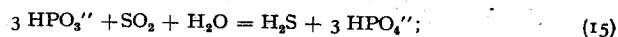
l) con **ossidanti** si trasforma in fosfato.

m) con **idrogeno nascente** (zinco e acido solforico diluito) sviluppa idrogeno fosforato:



che si può riconoscere come è stato già indicato (vedi acido ipofosforoso i), pag. 246).

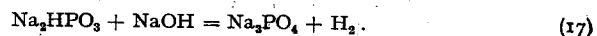
n) con **anidride solforosa**, in difetto, sviluppa idrogeno solforato:



in eccesso separa zolfo:

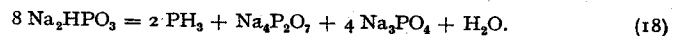


o) con una soluzione di **idrato sodico concentrato** sviluppa idrogeno:



p) Per la **ricerca microchimica** si trasforma l'ione HPO_3'' in PO_4''' ; portando a secco una goccia della soluzione in esame con acido nitrico. La ricerca dell'ione PO_4''' si fa poi secondo la l) di pag. 250.

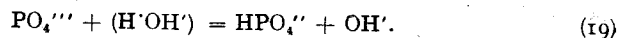
I **fosfiti solidi**, per riscaldamento danno sviluppo di idrogeno solforato che si accende:



L'acido fosforico si ottiene idratando l'anidride fosforica, oppure trattando i fosfati alcalino terrosi con la quantità calcolata di acido solforico. Si presenta, allo stato puro, in cristalli trasparenti, deliquescenti, che all'aria in breve tempo si trasformano in un liquido sciropposo.

Per riscaldamento, secondo la quantità d'acqua che perde, si trasforma negli acidi piro e metafosforico. L'acido fosforico è tribasico, forma quindi tre serie di sali corrispondenti alle formole Me^1_3PO_4 , $\text{Me}^2_2\text{HPO}_4$, $\text{Me}^3\text{H}_2\text{PO}_4$.

Esso mostra nettamente il fenomeno della dissociazione graduale (vedi pag. 16). La estrema debolezza del carattere acido dell'ultimo atomo di idrogeno dell'acido fosforico fa sì che gli ioni PO_4''' contenuti nei fosfati tribasici non possano sussistere in presenza d'acqua, ma reagiscono secondo lo schema:



Per questa ragione le soluzioni dei fosfati alcalini tribasici reagiscono fortemente alcaline.

Anche l'ione HPO_4'' è debole e quindi anch'esso reagisce, in piccola quantità però, con l'acqua per formare ioni $\text{H}_2\text{PO}_4'$. Per questa ragione le soluzioni dei fosfati alcalini bibasici hanno una debole reazione alcalina; i fosfati alcalini monobasici reagiscono debolmente acidi.

Reazioni dell'ione PO_4''' .

Si adopera una soluzione di fosfato bisodico $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ che:

a) con **acidi diluiti e concentrati** non dà reazione visibile.

b*) con **nitrato d'argento** dà un precipitato di fosfato triargentico giallo, solubile in acido nitrico ed in ammoniaca (vedi: **Reazioni dell'ione Ag' d**), pag. 97).

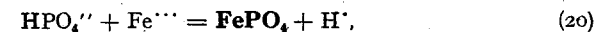
c) con **cloruro di bario o di calcio** precipita in presenza di ammoniaca come fosfato trimetallico (vedi: **Reazioni dell'ione Ca' h**), pag. 186). I fosfati di calcio, stronzio e bario si sciolgono in tutti gli acidi anche nell'acetico (diff. dai fosfati di alluminio e di ferro).

d) con **acetato di piombo** dà un precipitato di fosfato di piombo, insolubile in acido acetico, solubile in idrato sodico e in acido nitrico.

e) con **nitrato mercurioso** dà un precipitato di fosfato mercurioso bianco cristallino, insolubile in acido acetico, solubile in acido nitrico.

f) con **cloruro mercurico** dà una colorazione gialla, in soluzioni concentrate si può avere anche un precipitato giallo.

g) con **cloruro ferrico** dà un precipitato di fosfato ferrico giallo chiaro:

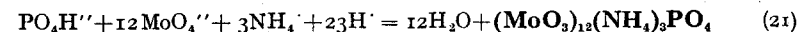


solubile negli acidi minerali. Per rendere completa la precipitazione, occorre aggiungere acetato sodico che trasforma l'acido cloridrico liberato dalla reazione in cloruro sodico liberando acido acetico incapace di sciogliere il precipitato.

Ci si serve di questa reazione per eliminare completamente l'acido fosforico da una soluzione. Per far ciò si procede nel modo seguente: alla soluzione neutra o acida si aggiungono alcuni cm^3 di soluzione satura di acetato sodico e alcune gocce di acido acetico, e poi cloruro ferrico a goccia a goccia fino alla comparsa della colorazione rosso-scura, si fa bollire per qualche minuto e si filtra. Tutto l'acido fosforico sarà così precipitato come fosfato ferrico. L'eccesso di sale ferrico si sarà separato come acetato basico.

h*) con **miscela magnesiaca** ($\text{MgSO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$) dà un precipitato bianco cristallino di fosfato ammonico magnesiaco (vedi: **Reazioni dell'ione Mg'' d**), pag. 193).

i*) con un grande eccesso di **molibdato ammonico in soluzione nitrica** dà dapprima una colorazione gialla e poi, soprattutto a lieve calore ($\sim 50^\circ$), un precipitato giallo di fosfomolibdato ammonico:



Il precipitato è solubile nell'ammoniaca e negli alcali, formando fosfato e molibdato, e nei fosfati alcalini, formando fosfomolibdati più ricchi di acido fosforico e solubili.

La reazione del molibdato ammonico viene disturbata dai ferrocia-

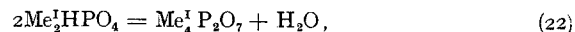
nuri che danno un precipitato rosso-bruno. In questo caso la reazione si fa sulla soluzione nitrica del precipitato, ben lavato, dei sali di bario.

b) Per la **ricerca microchimica** si impiega il *fosfomolibdato ammonico* (α) oppure il *fosfato magnesiacio* (β).

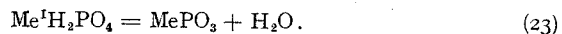
α) Una goccia della soluzione in esame, acidificata con acido nitrico, viene posta accanto ad una di molibdato ammonico (vedi *i**). Le due gocce sono fatte mescolare lentamente. Nella zona di diffusione si formano cristalli monometrici gialli pentagonodecaedrici, talvolta croci a braccia egualmente sviluppate. Se la soluzione è molto diluita si evapora dapprima a secco e si opera sul residuo addizionato di acido nitrico.

β) Una goccia concentrata della soluzione in esame si pone accanto ad un'altra di soluzione di sale di magnesio (cloruro, solfato o acetato) addizionata di una gocciolina di ammoniaca e di cloruro ammonico. Si fanno diffondere le due gocce attraverso ad una d'acqua. Con quantità assai piccole di fosfato (meno di 5 μ g) non si forma direttamente precipitato, in queste condizioni si porta a secco la goccia in esame e si tratta il residuo col reattivo. In presenza di fosfato si formano, in questo saggio, forme di accrescimento ramificate (vedi pag. 194).

I **fosfati solidi** neutri sono assai stabili al calore, quelli acidi svolgono acqua, dando il pirofosfato, se due atomi di idrogeno sono sostituiti dal metallo:

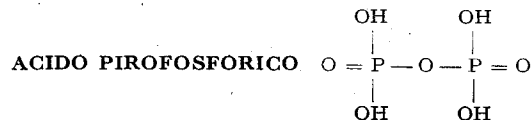


il metafosfato, se un solo atomo d'idrogeno è stato sostituito:



Se l'ossido del metallo è volatile la decomposizione del fosfato va fino ad anidride fosforica. Interessante per la chimica analitica è la decomposizione del fosfato sodico ammonico (vedi pag. 81).

I fosfati anidri scaldati con magnesio metallico o con sodio danno fosfuro di magnesio o di sodio riconoscibile come è detto a pag. 84.



Riscaldando il fosfato bisodico questo prima fonde nella sua acqua di cristallizzazione poi si trasforma in pirofosfato secondo la (22).

Sia l'acido pirofosforico libero che i suoi sali per riscaldamento in soluzione acquosa si trasformano rispettivamente in acido ortofosforico e in ortofosfati. Tutti i pirofosfati, ad eccezione degli alcalini, sono insolubili nell'acqua.

Reazioni dell'ione $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

La soluzione, preparata di fresco, di un pirofosfato neutro reagisce nettamente alcalina e:

a*) con **cloruro di bario** o **acetato di piombo** dà precipitato bianco, solubile negli acidi cloridrico e nitrico diluiti, insolubile nell'acetico (diff. dai fosfati).

b*) con **nitrate d'argento** dà un precipitato bianco di pirofosfato d'argento, solubile in ammoniaca e nell'acido nitrico (l'ortofosfato d'argento è giallo).

c) con **molibdato ammonico** non dà a freddo precipitato, bensì a caldo, perchè l'acido pirofosforico passa ad acido ortofosforico.



L'acido metafosforico ed i suoi sali si formano per forte riscaldamento dell'acido ortofosforico e dei fosfati monometallici (vedi (23)). È instabile perchè assorbe acqua trasformandosi in acido piro od ortofosforico.

I metafosfati, ad eccezione di quelli alcalini e di quello di magnesio sono insolubili in acqua, ma si sciolgono negli acidi ed in un eccesso di metafosfato o d'acido metafosforico.

Reazioni dell'ione PO_3^-

Una soluzione fresca di metafosfato sodico:

a*) con **cloruro di bario** o **acetato di piombo** dà un precipitato bianco, insolubile nell'acido acetico (diff. dall'acido ortofosforico), solubile nell'acido nitrico.

b*) con **nitrate d'argento** dà un precipitato di metafosfato bianco solo se la soluzione è abbastanza concentrata.

c) con **molibdato ammonico** si comporta come quella di pirofosfato.

d*) L'acido metafosforico coagula la **soluzione dell'albumina** (diff. dagli orto e dai pirofosfati). Dai metafosfati si deve prima liberare l'acido trattandoli con difetto d'acido acetico.

ACIDI DELL'ARSENICO

Delle proprietà dell'arsenico abbiamo detto a proposito dei cationi (pag. 124) e abbiamo accennato all'esistenza di due acidi: l'*arsenioso* che deriva dall'arsenico trivalente e l'*arsenico* che deriva da quello pentavalente. Il secondo è il più importante e presenta strette analogie con l'acido fosforico.

ACIDO ARSENIOSO

È un acido molto debole. Le sue soluzioni acquose arrossano solo debolmente la carta al tornasole. Anche i suoi sali monoalcalini sono già idrolizzati e reagiscono basici.

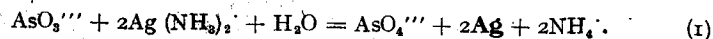
Reazioni dell'ione AsO_3''' .

Una soluzione di arsenito alcalino:

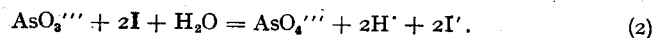
a) con **cloruro di bario** non dà precipitato. Un precipitato bianco si ottiene però se la soluzione è concentrata.

b*) con **nitrato d'argento** dà un precipitato di arsenito d'argento, Ag_3AsO_3 , giallo (diff. dagli arseniati) solubile in ammoniacca e nell'acido nitrico.

La soluzione in ammoniacca è dovuta alla formazione del complesso argentiammonico. Riscaldando questa soluzione si separa argento metallico talvolta allo stato di specchio. L'ione arsenioso si trasforma in ione arsenico:



c*) decolora la **soluzione di iodio** trasformando lo iodio elementare allo stato di ione:



Questo comportamento non è sufficiente per riconoscere l'ione AsO_3''' perchè altri ioni (SO_3'' , $\text{S}_2\text{O}_3''$) danno la stessa reazione.

d) con la **miscela magnesiaca**, se la soluzione non è molto concentrata, non dà precipitato (diff. dagli arseniati). La precipitazione può avvenire con un contenuto in arsenico superiore al 0,5%, ma non si ottiene precipitato se la soluzione contiene sali alcalini in quantità inferiore a quella corrispondente ad una soluzione di soda all'1%, e se si impiega una soluzione magnesiaca col minor contenuto possibile d'ammoniaca (1,4% NH_3).

e) La **ricerca microchimica** si fa trasformando l'ione AsO_3''' in AsO_4''' : evaporando con acido nitrico oppure esponendolo ai vapori di bromo, e individuando l'arseniato come è detto a pag. 253.

Gli **arseniti solidi** si comportano, per riscaldamento sul carbone, come è detto a pag. 80. L'acido arsenioso e i composti dell'arsenico trivalente coi metalloidi sono facilmente volatili.

ACIDO ARSENICO

L'acido arsenico si comporta rispetto alla dissociazione e alle altre proprietà in modo assai simile al fosforico. Gli arseniati alcalini sono solubili in acqua, gli altri sono insolubili, si sciolgono però facilmente negli acidi.

Reazioni dell'ione AsO_4''' .

Una soluzione, contenente questo ione, per esempio di arseniato sodico, $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, dà:

a) con **cloruro di bario** o **acetato di piombo** dei precipitati bianchi, che si comportano in modo analogo ai corrispondenti fostati (pagina 249 c) e d)).

b*) con **nitrato d'argento** un precipitato rosso-bruno d'arseniato di argento, solubile nell'acido acetico, nell'acido nitrico e nell'ammoniaca.

c) con **cloruro ferrico** un precipitato bianco di arseniato ferrico.

d) con **miscela magnesiaca** un precipitato cristallino di arseniato ammonico magnesiaco in tutto analogo al fosfato (pag. 249).

e) con **molibdato ammonico** un precipitato giallo di composizione analoga a quella del composto corrispondente fosforato.

f) La **ricerca microchimica** impiega l'**arseniato ammonico magnesiaco**.

La soluzione in esame viene evaporata a secco ed il residuo ottenuto, dopo raffreddamento, trattato con una piccola goccia di ammoniacca e con una goccia di soluzione, satura a freddo, di acetato di magnesio. L'aggiunta di cloruro ammonico deve essere moderata. Dal precipitato inizialmente amorfo si separano dopo breve tempo cristalli ramificati che presentano gli stessi caratteri di quelli del fosfato ammonico-magnesiaco. Per distinguerli si evapora l'ammoniaca si riprende il residuo con acqua e si tratta con un granello di nitrato d'argento. I cristalli di arseniato ammonico magnesiaco diventano rosso bruni e si disgregano in una polvere fine rossa. Coi fostati si forma fosfato d'argento giallo.

Gli arseniati si distinguono facilmente dai fostati anche perchè con idrogeno solforato l'arsenico precipita dalle soluzioni tortemente acide per acido cloridrico allo stato di pentasolfuro.

Gli **arseniati solidi** si comportano all'arroventamento come i fostati e per riscaldamento sul carbone come è stato detto a pag. 80.

IL CARBONIO E I SUOI DERIVATI

Il carbonio si presenta in due modificazioni allotropiche: il **diamante** (peso specif. 3,52), in cristalli monometrici, trasparenti, limpidi, estremamente duri, e la **grafite** (p. spec. 2,25), in lamine romboedriche opache, nere, friabili, untuose al tatto. Ambedue queste modificazioni sono praticamente infusibili (la grafite è stata fusa solo ad una temperatura di circa 3500°, ma sublima notevolmente prima di fondere) e bruciano solo ad alta temperatura.

Le varietà del carbonio, prima ritenute amorfe, che si trovano nei carboni

artificiali e nella fuliggine non sarebbero, secondo le recenti ricerche röntgenografiche, come forma cristallina, che della grafite estremamente suddivisa.

Dal lato chimico il diamante si differenzia dalla grafite per una minore attaccabilità agli ossidanti, così la miscela di clorato potassico e acido nitrico conc. non attacca il diamante mentre trasforma in acido mellitico, $C_6(COOH)_6$, la grafite. Per trattamento con bicromato ed acido solforico conc. sia la grafite che il diamante in polvere, si ossidano ad anidride carbonica.

Le varietà cosiddette amorfe di carbonio sono caratterizzate dalle seguenti reazioni comuni:

- bruciano all'aria dando anidride carbonica,
- riducono a caldo l'acido solforico con sviluppo di anidride carbonica e anidride solforosa.
- deflagrano per fusione con nitrato potassico, lasciando carbonato potassico come residuo.

Il carbonio, tranne rare eccezioni, è sempre tetravalente.

Con l'idrogeno si combina in rapporti svariati per dare un gran numero di idrocarburi combustibili, di cui i più importanti sono:

il **metano** CH_4 , gassoso, p. spec. 0,459 (rispetto all'aria) condensabile a $-16,4^\circ$, insolubile in acqua,

l'**etilene** C_2H_4 , gassoso, che è fissato facilmente dall'acido solforico e dal bromo dando dibromoetano, un liquido incolore che bolle a 131° .

l'**acetilene** C_2H_2 gassoso che viene pure fissato dal bromo dando tetrabromoetano. Una reazione che può servire a riconoscere l'acetilene è la formazione di precipitati con alcune soluzioni alcaline di sali metallici. Questi composti, detti acetiluri, hanno la formula $Me^+ C \equiv C Me^+$, sono assai esplosivi allo stato secco, solubili negli acidi diluiti, e presentano colori diversi (bianco quello d'argento e quello mercurioso, rosso quello rameoso).

Il **benzolo** è un liquido, che bolle a 81° e solidifica a 5° , si riconosce in una miscela di altri idrocarburi, perchè sbattuto con soluzioni ammoniacali di cianuro di nichelio, dà un precipitato bianco leggermente violetto della composizione $C_6H_6 \cdot Ni(CN)_2 \cdot NH_3$.

Con gli alogeni il carbonio dà pure molti composti tra cui il **tetracloruro** CCl_4 , liquido incolore, insolubile in acqua, di p. spec. 1,632, che bolle a $76,7^\circ$, il **cloroformio** $CHCl_3$, liquido incolore di p. spec. 1,526, che bolle a $61,2^\circ$ insolubile in acqua, solubile in alcool ed etere, usato come anestetico e come solvente, l'**iodoformio** CHI_3 , in lamine gialle esagonali di odore caratteristico, fusibile a 119° e sublimabile con decomposizione, usato come antisettico.

Con l'ossigeno dà vari composti dei quali i più importanti sono: l'**ossido** CO e l'**anidride** CO_2 . Il primo è un gas incolore e inodoro assai velenoso, della densità 0,967 riferita all'aria, che brucia con fiamma azzurra per dare CO_2 . È assorbito dalle soluzioni ammoniacali o cloridriche di cloruro rameoso formando un composto d'addizione $Cu_2Cl_2 \cdot CO \cdot H_2O$; riduce il permanganato in soluzione nitrica a freddo, e il nitrito d'argento in soluzione sia nitrica che ammoniacale.

L'ossido di carbonio si può considerare come l'anidride dell'acido formico HCOOH:



Questa reazione non avviene nelle condizioni normali, che nel senso da destra verso sinistra, però sotto pressione si possono da ossido di carbonio ed idrati alcalini ottenere i formiati corrispondenti.

L'anidride carbonica è un gas incolore del peso specifico 1,529, riferito all'aria, non combustibile né comburente, abbastanza solubile nell'acqua, che viene fissato dagli idrati alcalini e alcalino-terrosi formando i rispettivi carbonati.

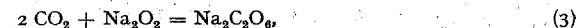
Nella sua soluzione acquosa dovrebbe essere contenuto l'acido carbonico H_2CO_3 :



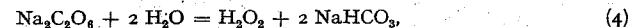
che non si conosce allo stato libero perchè si scinde nei componenti allorchè si tenta di liberarlo.

I suoi sali, i carbonati, sono invece stabili, eccetto quelli delle basi molto deboli, quali quelli dei metalli tri e tetravalenti.

Facendo agire anidride carbonica allo stato secco sui perossidi alcalini si ottengono i percarbonati:



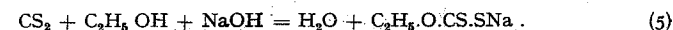
che in presenza d'acqua si decompongono dando bicarbonato e acqua ossigenata:



Per ciò essi danno le reazioni dei carbonati e quelle dell'acqua ossigenata (riduzione del permanganato, colorazione gialla col solfato di titanio; ecc.) vedi **acqua ossigenata** pag. 274.

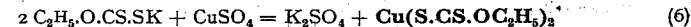
Il carbonio si combina con lo zolfo, dando il **solfo di carbonio** CS_2 liquido incolore fortemente rifrangente (peso spec. 1,272) che bolle a 46° , insolubile nell'acqua, solubile nell'etere, nell'alcool, nel benzolo. Il solfo di carbonio brucia facilmente dando anidride carbonica ed anidride solforosa. Allo stato puro è di odore non molto sgradevole, ma col tempo si altera, diviene giallo e assume un odore ripugnante.

Il solfo di carbonio ha assunto una grande importanza in questi ultimi anni per l'impiego nell'industria della seta artificiale col processo della viscosa, in cui si impiega lo xantogenato di sodio ottenuto trattando il solfo di carbonio con una soluzione di idrato sodico in presenza di cellulosa. Lo xantogenato di cellulosa ha una costituzione analoga allo xantogenato etilico, colorato in giallo, che si forma in seguito alla reazione:

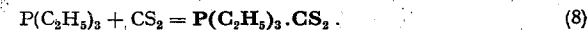


Il solfo di carbonio si può riconoscere con le seguenti reazioni:

1) formando lo xantogenato potassico, trattandolo con potassa in soluzione alcoolica, evaporando l'eccesso d'alcool a bagno maria; aggiungendo acido acetico diluito e soluzione di solfato di rame. Si ottiene un precipitato nero bruno di xantogenato rameico, il quale diviene giallo passando a rameoso per eliminazione di dixantogeno.



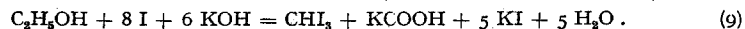
2) aggiungendo una soluzione eterea di trietilfosfina, che dà un magnifico precipitato in aghi rossi di un composto d'addizione:



Questa reazione può servire a ricercare tracce di solfo di carbonio nel gas illuminante e a determinare quantitativamente questo composto.

In numero estremamente grande sono i composti del carbonio con l'idrogeno e l'ossigeno: ricordiamone a questo punto solo due assai importanti: l'**alcol etilico** $C_2H_5.OH$ e l'**etere etilico** $C_2H_5.O.C_2H_5$.

1) L'alcol etilico si può riconoscere anche in tracce con la reazione dell'iodoformio (reazione di Lieben). L'operazione si fa riscaldando in un tubo da saggio una piccola quantità del liquido da analizzare, aggiungendovi qualche goccia di potassa caustica ed una piccola quantità di iodio. Se è presente alcool etilico si forma un precipitato giallo di iodoformio in scaglie esagonali microscopiche, dotate di odore caratteristico. La reazione è la seguente:



Essa non è però caratteristica dell'alcol etilico perchè è data da altre sostanze: alcool isopropilico, acetone ecc.

2) Un'altra reazione che permette di riconoscere l'alcol etilico, ma pur essa comune a molte sostanze aventi carattere riducente, è la trasformazione dei cromati in sali di cromo. Versando il liquido in esame nell'acido solforico contenente pochissimo bicromato (circa 0,1 gr. in 80 gr. di acido solforico diluito) la soluzione del cromato da gialla passa a verde, se è presente alcool etilico, e si forma dell'aldeide acetica, riconoscibile dall'odore.

3) Una piccola quantità del liquido, neutro alla carta al tornasole, viene esposta all'aria sotto una campana alla presenza di una certa quantità di spugna di platino. Dopo poco tempo se il liquido contiene alcool diviene acido per la formazione di acido acetico a spese dell'alcool ossidato dall'ossigeno dell'aria per azione catalitica del nero di platino.

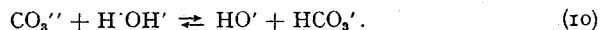
L'etere dà molte reazioni comuni all'alcool etilico, così la 2) e la 3). Non dà invece la reazione di Lieben.

ACIDO CARBONICO.

L'acido carbonico non esiste, come dicemmo, allo stato libero. La sua anidride si forma nella combustione di molte sostanze contenenti carbonio. Si trova allo stato naturale in parecchie sorgenti gassose e nelle acque di molte sorgenti minerali. Combinato allo stato di sale di calcio e di magnesio l'acido carbonico è diffusissimo in natura e costituisce colossali catene montuose (rocce calcaree e dolomitiche).

L'acido carbonico è un acido bibasico assai debole. I suoi sali solubili reagiscono nettamente alcalini in seguito all'idrolisi. Anche i carbonati acidi $NaHCO_3$ e $KHCO_3$ reagiscono alcalini.

L'ione CO_3'' dei carbonati forma con acqua ioni HCO_3'



Questi reagiscono ancora con acqua:



Se si neutralizza la soluzione aggiungendo ioni H' , la (10) ed in seguito la (11), si spostano verso destra e siccome l'acido carbonico che ne deriva non è stabile, si decompone:



svolgendo anidride carbonica.

Per la sua debolezza l'acido carbonico ha una grande tendenza a formare sali basici con le basi deboli. Ad eccezione dei carbonati alcalino terrosi, tutti i carbonati che si ottengono per precipitazione di una soluzione di un sale metallico con carbonato alcalino sono basici.

I carbonati alcalini e alcalino terrosi si formano facendo passare anidride carbonica nella soluzione degli idrati corrispondenti o nelle soluzioni di quei loro sali il cui acido è più debole del carbonico (solfidrico, cianidrico, borico) e nell'arroventamento dei loro sali organici. Con eccesso di acido carbonico nel primo metodo si formano i bicarbonati.

Dei carbonati neutri sono solubili nell'acqua solo gli alcalini, sono solubili invece la maggior parte dei carbonati acidi.

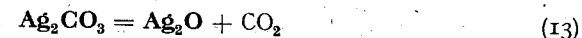
Reazioni dell'ione CO_3'' .

Una soluzione di carbonato alcalino:

a) con **cloruro di bario** dà un precipitato bianco (vedi: **Reazioni dell'ione Ba''** a), pag. 189);

b) con **acetato di piombo** dà un precipitato bianco: (vedi **Reazioni dell'ione Pb''** c), pag. 108);

c) con **nitrato d'argento** dà un precipitato giallognolo di carbonato che per riscaldamento diventa bruno trasformandosi in ossido



d) con **cloruro mercurico** dà un precipitato rosso mattone (vedi **Reazioni dell'ione Hg''** c) pag. 104);

e) con **solfato di magnesio** dà un precipitato bianco di carbonato basico.

I carbonati acidi si differenziano da quelli neutri per il fatto che non precipitano con cloruro di bario o con solfato di magnesio. Con cloruro mercurico non danno in un primo tempo precipitato; dopo 3-4 minuti danno un intorbidamento bianco.

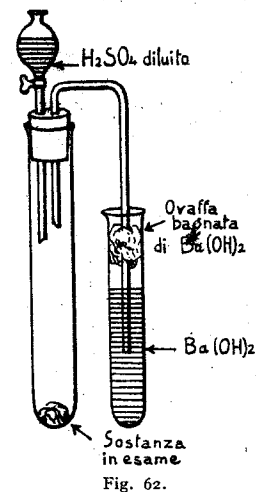
f) Per la **ricerca microchimica** si usa la decomposizione del carbonato sotto un copri-oggetto.

a) *Carbonati solubili in acqua.* Una goccia della soluzione viene trattata con una di soluzione diluita di cloruro di bario ed evaporata a secco.

Dopo raffreddamento si pone sul residuo una grossa goccia di acqua e lo si copre con un copri-oggetto in modo che tra esso ed il portaoggetti non rimanga nessuna bolla d'aria. A questo scopo si pone sul copri-oggetto una grossa goccia d'acqua, e similmente sul residuo in modo da bagnarlo da ogni parte. Allora capovolgendo il preparato si portano a contatto le due gocce in modo che le due lastre di vetro rimangano unite per adesione. Dopo il capovolgimento si osserva con piccolo ingrandimento del microscopio l'orlo solido del residuo di carbonato di bario. Ad una estremità del copri-oggetto si porta una grossa goccia di acido acetico in cui è stato sciolto un po' di verde malachite. Appena fatto questo si fa mescolare l'acido acetico con l'acqua che si trova sotto il copri-oggetto e si accelera la diffusione in essa dell'acido, assorbendo, dalla parte opposta a quella dove si è deposto la goccia d'acido, il liquido con carta da filtro. Col procedere della colorazione verde si può osservare sotto il microscopio la via seguita dall'acido e la scomposizione del carbonato di bario con svolgimento di gas (10 µg danno già una reazione netta).

β) *Carbonati insolubili in acqua.* Si procede come in α), salvo l'omissione dell'aggiunta di cloruro di bario e della evaporazione, perchè la sostanza finemente polverizzata viene posta direttamente sul porta oggetti e bagnata con acqua. Invece dell'acido acetico si impiega l'acido cloridrico.

I carbonati solidi, sia acidi che neutri, trattati con acidi diluiti svolgono anidride carbonica, che si può riconoscere dall'intorbidamento bianco (di carbonato) che provoca in una goccia di soluzione di idrato di bario sospesa ad una bacchetta di vetro ed esposta al gas. Bisogna tener presente che già il contatto coll'aria dà luogo all'intorbidamento. È quindi più conveniente far gorgogliare il gas che si svolge attraverso una soluzione di idrato di bario, col dispositivo rappresentato dalla fig. 62 che non richiede spiegazioni.



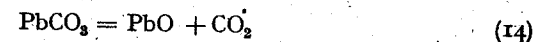
L'intorbidamento appare rapidamente con quei carbonati che sviluppano vivacemente l'anidride carbonica. La velocità della decomposizione deriva da due fattori: la forza dell'acido che reagisce e la solubilità del carbonato. I carbonati facilmente solubili svolgono anidride carbonica già con l'acido acetico, quelli difficilmente solubili richiedono gli acidi forti (cloridrico, nitrico, solforico diluiti).

È però sempre consigliabile usare dapprima l'acido acetico perchè altri sali (es. solfiti e tiosolfati) svolgono con acidi minerali anidride solforosa che intorbida l'acqua

di barite, così con questi acidi è possibile incorrere in errore. Un metodo sicuro per la ricerca dell'acido carbonico in presenza di acido solforoso o tiosolforico consiste nel trattare la sostanza da esaminare con una soluzione di permanganato potassico quindi acidificare con acidi diluiti. In queste condizioni i solfiti e gli iposolfiti sono ossidati a solfati e, se si sviluppa un gas che intorbida l'acqua di barite, si può riconoscere l'acido carbonico. Con questa reazione danno però anidride carbonica anche gli ossalati.

L'attacco della maggior parte dei carbonati avviene a freddo. Per alcuni carbonati minerali (di ferro, di magnesio) è richiesto un lieve riscaldamento. È preferibile, per spostare l'acido carbonico, impiegare acido solforico diluito, perchè poco volatile. Un acido facilmente volatile potrebbe svolgersi a caldo, passare nella soluzione di idrato e disciogliere poi il carbonato di bario rendendo negativa la reazione. In presenza di metalli i cui solfati sono insolubili (Pb, Ca, Sr, Ba) è conveniente usare acido cloridrico.

Nel riscaldamento i carbonati solidi si decompongono in ossido e anidride carbonica es.:



La decomposizione è straordinariamente facile coi carbonati dei metalli meno elettronegativi, più difficile con quelli più elettronegativi per i quali è richiesta una temperatura maggiore, mentre i carbonati alcalini, nemmeno ad elevata temperatura, non vengono decomposti.

ACIDO CIANIDRICO

L'acido cianidrico è un liquido incolore, volatile e combustibile, avente odore di mandorle amare, velenosissimo, che bolle a 26,5° e solidifica a - 14°. È un acido estremamente debole per cui i suoi sali sono quasi interamente idrolizzati.

In natura si riscontra nelle piante, specialmente nei noccioli di alcuni frutti (mandorle amare, ciliege, pesche, albicocche) allo stato di glucoside dell'aldeide benzoica (amigdalina), che per idrolisi dà glucosio, aldeide benzoica e acido cianidrico.

Il cianuro ammonico si forma facendo passare l'ammoniaca sul carbone rovente; per questo i composti del cianogeno sono sempre presenti nei prodotti della distillazione del carbon fossile e si trovano sempre nelle acque di lavaggio del gas illuminante.

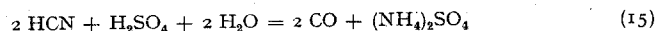
I cianuri alcalini e alcalino terrosi sono solubili in acqua, gli altri, ad eccezione del cianuro di mercurio, sono insolubili. I cianuri difficilmente solubili vengono sciolti dai cianuri alcalini con formazione di complessi. Come abbiamo ricordato a proposito della ricerca dell'ammonio (pag. 207) i cianuri alcalini in soluzione acquosa si decompongono lentamente, rapidamente a caldo, in ammoniaca e formiato.

Reazioni dell'ione CN'.

Si impiega per queste reazioni una soluzione di cianuro potassico, che:

a) con **acido solforico diluito** sviluppa acido cianidrico (far attenzione al potere venefico):

b) con **acido solforico concentrato** non sviluppa l'acido cianidrico perchè questo viene decomposto con formazione di ammoniaca e di ossido di carbonio:



c) con **acido carbonico** libera l'acido cianidrico; conducendo la corrente gassosa che si svolge dal liquido in esame, attraverso il quale è fatta gorgogliare l'anidride carbonica, in una soluzione di nitrato d'argento, acida per acido nitrico, precipita cianuro d'argento. Questa reazione permette di distinguere l'acido cianidrico dagli acidi cloridrico, bromidrico, iodidrico, ferrocianidrico e solfocianico che non sono spostati dall'acido carbonico.

d) con **cloruro di bario** non precipita; per aggiunta di ammoniaca precipita in bianco.

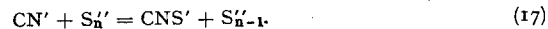
e*) con **nitrato d'argento** dà un precipitato di cianuro d'argento, solubile in eccesso di cianuro alcalino (vedi pag. 98), nell'ammoniaca e nell'iposolfito sodico.

La precipitazione si ottiene solo con un eccesso di nitrato d'argento. Il cianuro d'argento non è solubile nell'acido nitrico diluito, assai più nel concentrato e si decompone al rosso in argento e cianogeno:



f*) **Reazione dell'azzurro di Berlino.** Si ottiene allorchè una soluzione contenente l'ione cianogeno, leggermente alcalina, si fa reagire con una traccia di sale ferroso e, dopo averla lasciata per molto tempo a caldo, si rende acida. Il modo migliore di eseguire questa sensibile reazione (può svelare 2mg. di CN' per litro) è il seguente: 10 cm³ della soluzione in esame si addizionano di poco solfato ferroso (20 mg. circa) e di 10 gocce di carbonato sodico al 10%, si lascia a sè agitando da ½ a 1½ ore e poi si acidifica con acido solforico diluito. La reazione è dovuta alla formazione di ferrocianuro ferrico (vedi: **Reazioni dell'ione Fe''**. d) pag. 155). È inutile aggiungere sale ferrico perchè questo si forma per ossidazione di una parte del sale ferroso.

g*) **Reazione del solfocianato ferrico.** È dovuta alla formazione del solfocianato ferrico indissociato (vedi: **Reazioni dell'ione Fe''**. h*) pag. 157). Il passaggio da cianuro a solfocianuro avviene per riscaldamento con zolfo. Il modo migliore per combinare lo zolfo al cianuro è quello di trattare il cianuro con polisolfuro ammonico:



Per far questo si pongono in una capsula alcune gocce della soluzione *concentrata* da esaminare con alcune gocce di solfuro ammonico giallo, si porta a secco alla temperatura più bassa possibile, si acidifica con acido cloridrico diluito, allo scopo di distruggere l'eccesso di solfuro ammonico, e si tratta con una goccia di cloruro ferrico. Se erano presenti tracce di cianuro (bastano 0,1 mg. per litro) si ottiene la colorazione rosso-sangue caratteristica.

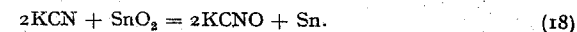
h) La **ricerca microchimica** è basata sulla formazione dell'*azzurro di Berlino* descritta in f*) (sens. 0,07 µg. di cianogeno).

La soluzione in esame si tratta, sul porta-oggetti, con una soluzione diluitissima di un sale ferroso e di idrato potassico e si porta a secco a bagno maria. Al residuo si aggiunge una goccia di acido cloridrico. In presenza di cianuro si formano fiocchi amorfi di azzurro di Berlino.

Il cianuro mercurico deve essere dapprima ridotto con ferro metallico ben pulito e soluzione di idrato potassico. Il contatto con un filo di platino accelera la riduzione.

I **cianuri solidi** per arroventamento si decompongono in diverso modo. Quelli dei metalli nobili danno metallo e cianogeno; altri carburo e azoto, oppure metallo, carbonio e azoto.

I cianuri fusi presentano un forte potere riducente perchè sottraggono l'ossigeno dagli altri composti trasformandosi in cianati: es.:



Ricerca dell'azoto nelle sostanze organiche col metodo di Lassaigne.

Se in un tubicino di vetro si riscalda una sostanza organica contenente azoto con sodio metallico fino a rammollire il vetro, l'azoto e il carbonio si uniscono a formare cianuro di sodio. Sciogliendo la massa in acqua e praticando su essa la reazione f*) si può riconoscere la presenza del cianuro e da essa quella dell'azoto nella sostanza organica.

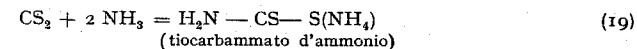
ACIDO SOLFOCIANICO.

L'acido solfocianico è un liquido velenoso, denso, oleoso, d'odore pungente che ricorda quello dell'acido acetico. E' solubile in acqua, in alcool, in etere. Allo stato libero è poco stabile, in soluzione acquosa la sua stabilità aumenta.

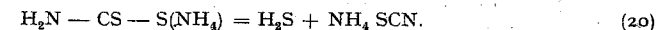
L'acido solfocianico è assai dissociato per cui è un acido energico quasi come gli alogenidrici. I suoi sali, i solfocianati, sono assai stabili. I solfocianati alcalini si ottengono facendo reagire i cianuri con lo zolfo o con sostanze capaci di cedere zolfo, ad es. polisolfuri o tiosolfati alcalini (vedi: **Reazioni dell'ione CN'**. g*), pag. 260).

Il solfocianato ammonico si ottiene lasciando a sè per qualche giorno dell'ammoniaca concentrata con un egual volume d'alcool e con ¼ di volume di solfuro di carbonio: e poi evaporando.

Le reazioni sono:



e per evaporazione:



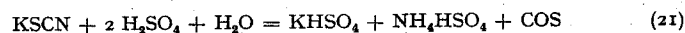
Nella generalità i *solfocianati* sono solubili in acqua, non si sciolgono quelli di piombo, argento, mercurio, rame (monovalente) e oro.

Reazioni dell'ione SCN'.

Si usi una soluzione di solfocianato potassico, che:

a) con **acidi diluiti** libera l'acido solfocianico che rimane in soluzione, per cui non si ha nessun fenomeno appariscente,

b) con **acido solforico** mediamente concentrato sviluppa ossisolfuro di carbonio, che brucia con fiamma azzurra:



Se l'acido è concentrato si ha una decomposizione completa e violenta con separazione di solfo e sviluppo di vapori pungenti contenenti: anidride carbonica, anidride solforosa, ossisolfuro di carbonio, acido formico.

c) con **acetato di piombo** dà un precipitato poco abbondante di $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ bianco.

d*) con **nitrato d'argento** dà precipitato di solfocianato d'argento AgSCN bianco, insolubile in acido nitrico diluito, solubile con difficoltà in ammoniaca, facilmente in cianuro di potassio.

e*) coi **sali ferrici** dà una colorazione rosso bruna di solfocianuro ferrico estraibile con l'etere (vedi: **Reazioni dell'ione Fe^{+++}** h*) pag. 157). La colorazione non scompare per trattamento con acido cloridrico a differenza di quella dell'acido formico, acetico e di altri acidi organici.

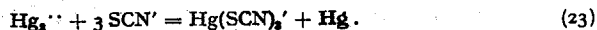
f) con **cloruro mercurico** si ha, dopo parecchio tempo, un precipitato di solfocianato di mercurio $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ bianco, solo però se si opera con una soluzione satura del cloruro. Impiegando invece il nitrato più solubile, il precipitato si forma subito.

Il solfocianato di mercurio si scioglie in un eccesso di solfocianato potassico:

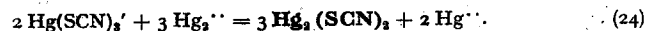


g) con **nitrato mercurioso** dà un precipitato bianco o grigio secondo le concentrazioni e le circostanze.

Se entrambe le soluzioni sono molto diluite si ottiene un precipitato bianco formato da solfocianato mercurioso. In soluzione più concentrata con difetto di nitrato mercurioso si ottiene l'anione complesso mercurisolfocianico misto a mercurio metallico, quindi un precipitato grigio:



Separando il mercurio metallico per filtrazione, il liquido contenente $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ precipita in bianco il solfocianato mercurioso per ulteriore aggiunta di $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$:



h) con alcune gocce di **solfato di rame** dà colorazione verde; con ulteriore quantità di sale rameico si ottiene un precipitato nero di solfocianato rameico: $\text{Cu}(\text{SCN})_2$, che anche spontaneamente, ma più facilmente con biossido di solfo, viene ridotto a solfocianato rameoso bianco (confr. **Reazioni dell'ione Cu^{++}** f) pag. 115).

i) Per la **ricerca microchimica** serve il comportamento dei solfocianati coi sali ferrici.

Una goccia della soluzione in esame viene posta su un porta-oggetti accanto ad una di soluzione di cloruro ferrico (diluita fino al punto che la goccia presenti una colorazione gialla assai debole). Facendo riunire lentamente per diffusione le due gocce si forma in presenza di ioni CNS' un anello rosso. (L'osservazione deve essere fatta a piccolo ingrandimento).

Si può anche operare nel modo seguente: si evapora a secco una piccola quantità di soluzione di un sale ferrico (meglio il solfato, prestandosi meno bene il cloruro a causa della colorazione propria più intensa) e si pone al contorno del residuo una goccia della soluzione in esame.

I solfocianati solidi si decompongono con **acido solforico concentrato** svolgendo ossisolfuro di carbonio che brucia con fiamma azzurra (vedi sotto b).

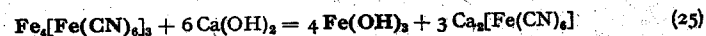
Per riscaldamento in tubicino i solfocianati fondono. Per ulteriore riscaldamento danno colorazioni caratteristiche. Il solfocianato potassico dà un liquido intensamente colorato in azzurro cupo. In seguito si hanno decomposizioni svariate: i solfocianati dei metalli pesanti danno solfuri; il solfocianato d'ammonio dà un sublimato giallo di zolfo. Tra i prodotti gassosi della decomposizione dei solfocianati si trova cianogeno e azoto.

Per riscaldamento sul carbone con soda i solfocianati danno la reazione dell'hepar.

ACIDO FERROCIANIDRICO

L'acido ferrocianidrico allo stato libero è incolore, cristallino, solubile nell'acqua e nell'alcol; all'aria si colora in azzurro perchè si altera.

I suoi sali sono invece assai stabili e tutti insolubili ad eccezione di quelli alcalini e alcalino terrosi. Il sale più importante di questo acido è quello potassico, che si ottiene oggi quasi esclusivamente dalla massa di purificazione del gas illuminante, la quale trattiene la maggior parte del cianogeno del gas allo stato di azzurro di Berlino e di solfocianato d'ammonio. Questa massa si liscivia prima con acqua, per asportare le sostanze solubili, poi si riscalda con calce spenta che trasforma il ferrocianuro ferrico nel sale di calcio solubile:



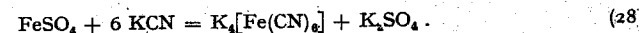
Alla soluzione di ferrocianuro di calcio all'ebollizione si aggiunge cloruro di potassio; si separa così un sale doppio di calcio e potassio poco solubile:



Infine, con carbonato potassico si trasforma il sale doppio nel sale potassico solubile:



Abbiamo visto a proposito dell'acido cianidrico come trattando solfato ferroso con cianuro potassico in eccesso si giunga al ferrocianuro:



Reazioni dell'ione $\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}$.

Si usi una soluzione contenente questo ione (per esempio una soluzione di $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$), che:

a) con **acetato di piombo** dà un precipitato bianco, insolubile in acido nitrico diluito, solubile nel concentrato.

b*) con **nitrato d'argento** dà un precipitato di ferrocianuro d'argento, insolubile in acido nitrico e in ammoniaca, solubile nel cianuro potassico,

c*) con **solfato di rame** dà ferrocianuro rameico rosso (reazione molto sensibile) (vedi: **Reazioni dell'ione Cu^{++}** g*) pag. 115).

d) con **solfato ferroso** dà un precipitato bianco di ferrocianuro ferroso (vedi: **Reazioni dell'ione Fe^{++}** e) pag. 156).

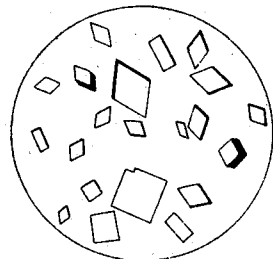
e*) con **cloruro ferrico** dà un precipitato di azzurro di Berlino (vedi f*) pag. 156).

f) con **nitrato di torio** dà un precipitato di ferrocianuro di torio, $\text{ThFe}(\text{CN})_6$, bianco, difficilmente filtrabile.

g) La **ricerca microchimica** si compie:

α) come **azzurro di Berlino** (confronta pag. 260, h), con piccole quantità si evapora a secco prima di trattare il residuo con cloruro ferrico.

β) come **ferrocianuro di chinolina** (per il riconoscimento in presenza di $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$). La chinolina viene sciolta con poco acido cloridrico 2 norm. e una goccia di questo reagente si pone sul vetro porta-oggetti accanto ad una della soluzione in esame.



(ingrand. 120 volte)

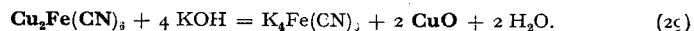
Fig. 63.

Per forti concentrazioni di $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ si acidifica con acido cloridrico e si lasciano lentamente riunire le due gocce per diffusione. Con piccole concentrazioni, se non appare subito il precipitato, si evapora alquanto. Si formano così cubi e ottaedri colorati da giallo pallido fino a giallo oro. Facendo mescolare rapidamente le soluzioni concentrate del reattivo e della sostanza in esame, si formano prevalentemente lamine sottili con angoli retti (vedi fig. 63).

La reazione è molto sensibile.

I **ferrocianuri**, anche quelli insolubili in acqua, si decompongono per **arroventamento** o per **riscaldamento con acido solforico concentrato** (vedi pag. 158).

I ferrocianuri difficilmente solubili negli acidi si possono rendere solubili trasformandoli in ferrocianuri alcalini per **ebollizione con idrati alcalini**:

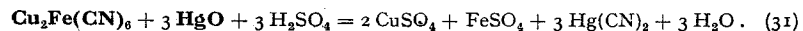


I ferrocianuri difficilmente solubili si possono portare in soluzione per ebollizione con **ossido mercurico**. Ciò è dovuto alla dissociazione estremamente piccola del cianuro di mercurio, per cui anche i ferrocianuri difficilmente solubili contengono già in soluzione un numero di ioni CN' maggiore di quello contenuto nelle soluzioni di cianuro di mercurio. Perciò gli ioni Hg^{++} ceduti dall'ossido si uniscono agli ioni CN' forniti dal ferrocianuro, secondo lo schema:



In conseguenza tutto il cianuro complesso viene decomposto con formazione di cianuro di mercurio solubile. L'aggiunta di acido solforico diluito facilita la decomposizione.

Nel caso del ferrocianuro rameico il processo è il seguente:



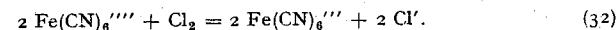
Filtrando l'eccesso di ossido di mercurio inalterato, nella soluzione si ritrovano cationi dei metalli che prima erano uniti nel cianuro complesso.

ACIDO FERRICIANIDRICO

L'acido ferricianidrico è un acido tribasico forte, che si ottiene in aghi bruni aggiungendo acido cloridrico fumante ad una soluzione di ferrocianuro potassico. E' solubile in acqua, instabile e si decompone, come pure i suoi sali, con acidi ed altre sostanze (idrati alcalini, ossido di mercurio) in modo analogo all'acido ferrocianidrico ed ai suoi sali: l'acido libero è anzi assai più instabile del ferrocianidrico.

I ferricianuri alcalini, alcalino terrosi, quello ferrico e quelli delle terre rare (Ce, Th, Yt, Zr, ecc.) sono solubili in acqua, i rimanenti sono insolubili anche negli acidi diluiti.

Questi sali si ottengono per ossidazione dei corrispondenti ferrocianuri. Si può impiegare il cloro, il bromo, il biossido di piombo, l'acqua ossigenata, ecc. Esempio:



Reazioni dell'ione $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

Si usi una soluzione di ferricianuro potassico $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ di recente preparata, che:

a) con **acetato di piombo** non dà precipitato, ma per aggiunta di ammoniaca dà un precipitato rosso-bruno (diff. dall'acido ferrocianidrico).

b) con **nitrato d'argento** dà un precipitato di ferricianuro d'argento rosso bruno, insolubile in acido nitrico, solubile in ammoniaca e nel cianuro potassico.

c) con **solfato di rame** dà un precipitato di ferricianuro rameico verde,

d*) con **solfato ferroso** dà un precipitato di un composto simile all'azzurro di Berlino detto azzurro di Thurnbull. Secondo alcuni l'azzurro di Berlino e quello di Thurnbull avrebbero identica costituzione (vedi: **Reazione dell'ione Fe^{2+}** , f) pag. 156).

e) con **cloruro ferrico** dà colorazione bruno scura.

f) con **solfato di cadmio** precipita come ferricianuro di cadmio bianco, insolubile negli acidi diluiti (diff. dall'acido solfocianico).

g) La **ricerca microchimica** usa come reattivo il **cloridrato di benzidina**.

Una soluzione non troppo diluita contenente l'ione $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ dà, per aggiunta di acido acetico e di un granello di cloridrato di benzidina, un precipitato in aghi azzurri, talora anche tavole, del ferricianuro di benzidina. Se sono presenti solo piccole quantità di ferricianuro il precipitato per formarsi richiede l'aggiunta di alquanto acetato sodico. Non è facile, con questa reazione, ottenere cristalli ben formati. Ordinariamente si ottengono ciuffi di aghi di forma stellare oppure rombi ed esagoni azzurro pallidi i cui vertici sono arrotondati ed il cui riconoscimento è spesso reso difficile da dense agglomerazioni. Le forme stellate si ottengono di preferenza quando si usa il reagente solido in soluzione acetica. Per ottenere forme d'accrescimento a rombo si devono lasciar diffondere lentamente le soluzioni. Per le soluzioni diluite si procede nel miglior modo acidificando con acido acetico, portando una grossa goccia di soluzione di acetato sodico a conveniente distanza da quella della soluzione e unendole con una grossa goccia d'acqua. Però le forme a rombo si possono anche ottenere con l'impiego dei reagenti solidi, se si evitano con cura scuotimenti cosicché l'intima miscela avvenga per diffusione.

Le forme a rombo sono importanti per evitare lo scambio del ferricianuro di benzidina col cromato.

I **ferricianuri** per **arroventamento** e per **riscaldamento con acido solforico concentrato** si comportano come è detto a pag. 159.

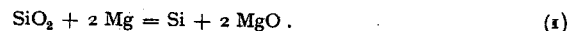
SILICIO

peso specifico = 2,35

punto fusione (1) = 1417°

Il silicio non si trova libero in natura, mentre combinato è, dopo l'ossigeno, l'elemento più abbondante della crosta terrestre. Il biossido di silicio e i suoi composti sono i costituenti principali di molte rocce, per cui questo elemento costituisce circa un quarto della crosta terrestre.

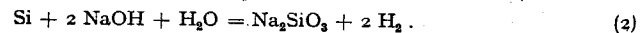
Il silicio metallico si ottiene riducendo il biossido con magnesio metallico:



Con eccesso di magnesio si combina dando il siliciuro Mg_2Si . Trattando la massa con acido cloridrico si svolge dell'idrogeno misto ad idrogeno siliciato e rimane del silicio, impropriamente detto *amorfo*, costituito da una polvere finissima, bruna che brucia all'aria.

Fondendo il silicio con zinco, lasciando raffreddare e poi sciogliendo con acido cloridrico il metallo, rimane il silicio in cristalli monometrici lucenti che non bruciano all'aria. Il silicio detto amorfo e quello cristallizzato, come ha mostrato l'esame röntgenografico, non sono due modificazioni diverse. Il diverso comportamento è dovuto solo alla diversa grandezza delle particelle.

Il silicio non è attaccato dagli acidi, ma disciolto dagli alcali, in soluzione concentrata, che lo trasformano in silicato:



Il silicio si combina col cloro, dando tetracloruro di silicio, liquido incolore. Il silicio è attaccato dal fluoro con formazione di tetrafluoruro, gas incolore, d'odore pungente, che in presenza d'acqua dà acido silicico gelatinoso e acido fluosilicico (vedi pag. 213).

L'anidride SiO_2 , bianca, si forma per combustione del silicio. Da essa derivano i vari acidi silicici di cui tratteremo in seguito.

Riducendo SiO_2 con carbonio alle alte temperature del forno elettrico ($\sim 2000^\circ$) si forma il carburo SiC , detto carborundum, sostanza cristallina difficilmente attaccabile dai reagenti. Si decompone per fusione con idrato o con carbonato alcalino formando silicato.

ACIDI SILICICI.

Gli acidi silicici derivano dall'anidride SiO_2 , che si ritrova in natura in varie modificazioni cristalline: il *quarzo*, romboedrico; la *tridimite*, di cui esistono due modificazioni, *tridimite* β biassica e *tridimite* α esagonale, la *cristobalite* monometrica. Si hanno poi, del biossido di silicio, delle forme amorfe più o meno idrate: *calcedonio*, *agata*, *opale*, ecc.

(1) Si tratta però sempre di silicio non completamente puro (al 98 %).

L'acido silicico presenta in grado piccolissimo il carattere acido essendo ancora più debole dell'acido carbonico. Difatti in natura noi vediamo che la maggior parte dei silicati alla superficie terrestre viene lentamente decomposta dall'acqua e dall'anidride carbonica dell'atmosfera. Il processo di caolinizzazione dei feldspati ne è un esempio.

Il fatto che ad alta temperatura la silice sposta l'anidride carbonica dai carbonati non è dovuto ad una maggiore forza dell'acido silicico, ma solo alla volatilità dell'anidride carbonica, che, eliminandosi allo stato gassoso man mano che si libera, permette all'equilibrio di spostarsi verso la formazione dei silicati.

L'acido silicico, pur essendo insolubile in acqua, si scioglie facilmente negli idrati e nei carbonati alcalini. L'acido silicico, appena precipitato, si scioglie alquanto in acqua e nei liquidi acidi, ma non si tratta di una vera soluzione bensì di soluzioni colloidali. La solubilità varia molto col grado di suddivisione e con lo stato di essiccamento. L'acido silicico precipitato e seccato a temperature non troppo alte contiene sempre ancora una certa quantità d'acqua, che dipende dalla temperatura, dal tempo di essiccamento e dalla tensione del vapor acqueo nell'ambiente. Quanto più è essiccato, tanto più è insolubile nell'acqua, negli acidi e negli alcali.

Un acido silicico essiccato a 100° si scioglie pochissimo nell'acqua e negli acidi, ma facilmente nei liquidi alcalini.

L'acido silicico fortemente arroventato e quello minerale sono invece disciolti solo lentamente dalle soluzioni degli idrati e dei carbonati alcalini. Il quarzo vi è praticamente insolubile.

I silicati derivano da diversi acidi silicici:

a) l'acido metasilicico H_2SiO_3

b) l'acido ortosilicico H_4SiO_4

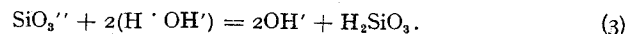
c) gli acidi polisilicici $m\text{H}_4\text{SiO}_4 - n\text{H}_2\text{O}$. Di questi ultimi ricordiamo l'acido trisilicico $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$, dal quale derivano alcuni importanti minerali quali l'*ortoclasio* KAlSi_3O_8 e l'*albite* $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$.

Per la *disaggregazione dei silicati* con carbonato sodico-potassico e per la insolubilizzazione della silice vedi pag. 40 e pag. 45.

Reazioni dell'ione SiO_3^{2-} .

Si può impiegare per le seguenti reazioni una soluzione di silicato di sodio, che si prepara diluendo una soluzione di silicato di sodio (vetro solubile) del commercio. Il silicato di sodio è ottenuto fondendo l'anidride o l'acido silicico con idrato o carbonato sodico. Questa soluzione reagisce fortemente alcalina in seguito all'idrolisi. Se si cerca di neutralizzarla a goccia a goccia con acido nitrico o cloridrico diluiti si ottiene un precipitato gelatinoso. Se si aggiunge il silicato in un sol tratto ad un forte

eccesso d'acido, il liquido rimane limpido. Il precipitato di acido silicico si forma tuttavia se per aggiunta di alcali si neutralizza la soluzione. La precipitazione dell'acido silicico per azione degli acidi è dovuta alla sottrazione degli ioni OH', che sposta verso destra il processo d'idrolisi:



L'acido silicico precipita appena è raggiunto il limite di solubilità. Sulla formazione di soluzioni colloidali di acido silicico ha grande influenza la presenza di altre sostanze, per es. di un forte eccesso d'acido e la temperatura.

Una soluzione di silicato sodico:

a) con **cloruro di bario** o **acetato di piombo** dà un precipitato bianco. Il precipitato è solubile negli acidi, però spesso la soluzione dopo qualche momento si intorbida perchè si separa dell'acido silicico. Si può quindi anche non ottenere la dissoluzione, soprattutto se l'acido è concentrato e caldo.

b) con **nitrato d'argento** precipita in giallo. Il precipitato è solubile in acido nitrico e si intorbida anch'esso, dopo qualche tempo, per separazione di acido silicico.

c) con **sali ammoniaci** dà subito un precipitato di acido silicico. Questa reazione, a prima vista strana, si spiega nel modo seguente: il silicato per l'idrolisi contiene ioni OH'. Gli ioni ammonio si riuniscono agli ossidrioni per formare idrato d'ammonio indissociato; ciò porta a spostare verso destra la reazione di idrolisi (3) e quindi ad aumentare la quantità dell'acido silicico. Questo comportamento dei silicati con i sali d'ammonio è analogo a quello presentato dall'alluminato alcalino (cfr. pag. 147). Per la stessa ragione l'acido silicico viene anche precipitato da altre sostanze capaci di sottrarre ioni OH', quali i bicarbonati e l'acido carbonico.

d) con **molibdato ammonico** in soluzione nitrica dà, per riscaldamento, una colorazione gialla, più difficilmente un precipitato. Per evitare di essere indotti a confondere questa reazione con quella dell'acido fosforico, è conveniente, prima di ricercare questo, rendere insolubile l'acido silicico per evaporazione ripetuta con acido cloridrico, come è stato descritto a pagina 45.

e) **Ricerca microchimica.** Una goccia della soluzione contenente l'acido silicico viene evaporata a bagno maria sul porta-oggetti con acido cloridrico fino a secco. I sali solubili vengono asportati per immersione in acqua, dopo di che il porta-oggetti viene lasciato per 15 minuti in una soluzione acquosa di verde malachite. Fatto questo si risciaqua accuratamente con acqua pura. Sotto il microscopio appare un anello di acido silicico gelatinoso colorato in verde. I silicati insolubili in acqua si disag-

gregano in una perla di carbonato sodico (confr. pag. 40). I silicati decomposti dall'acido cloridrico si possono sottoporre direttamente alla ricerca.

L'**acido silicico** e i **silicati solidi** non si sciolgono nella perla al sal di fosforo, ma lasciano un residuo, che forma figure irregolari, chiamato *scheletro silicico* (vedi pag. 82). La prova non è tuttavia sicura perchè se l'acido silicico non è stato fortemente arroventato è abbastanza solubile nel metafosfato e così pure si comportano alcuni silicati.

E' invece sicura per il riconoscimento dei silicati la reazione del *tetrafluoruro di silicio* (confr. pag. 213) fatta trattando con acido solforico concentrato, l'acido silicico o il silicato, misto a fluoruro di calcio. Il modo migliore di compiere questa ricerca è il seguente: si pongono circa 2 cm.³ di acido solforico concentrato in un crogiuolo di platino e si aggiungono 5 o 6 gocce di una soluzione al 25 % di fluoruro potassico (in sostituzione del crogiuolo di platino può servire un crogiuolo o una piccola capsula di piombo). L'aggiunta del fluoruro provoca un riscaldamento in seguito al quale si ha un parziale svolgimento di acido fluoridrico che si può limitare facendo l'aggiunta a piccoli intervalli o raffreddando, se è necessario, il crogiuolo per immersione in una capsula con acqua fredda. Ruotando il crogiuolo si rimescola il contenuto. Quando cessano di svolgersi le bollicine di acido fluoridrico si aggiunge una piccola quantità (1-5 cg.) della sostanza secca finemente polverizzata. Se questa contiene acido silicico si forma dopo breve tempo una schiuma fine di bollicine gassose (di tetrafluoruro di silicio). In questo modo si può facilmente riconoscere anche un solo milligrammo di acido silicico. Evidentemente però il risultato positivo di questa prova può darci un indizio sicuro della presenza di acido silicico o di silicati, solo se la sostanza non sviluppa gas con acido solforico. In questo caso è conveniente eseguire il saggio con una quantità di sostanza relativamente grande tenendo il crogiuolo coperto da un vetro d'orologio con la concavità verso l'alto. Alla parte rivolta all'interno del vetro d'orologio si sospende una goccia d'acqua, che assorbendo il tetrafluoruro di silicio lo decompone in acido silicico gelatinoso ed in acido fluosilicico (vedi pag. 213). Questa decomposizione del tetrafluoruro di silicio dà quindi un indizio sicuro della presenza della silice nella sostanza in esame.

ACIDO FLUOSILICICO.

L'acido fluosilicico si forma per azione del tetrafluoruro di silicio sull'acqua secondo la (18) di pag. 212.

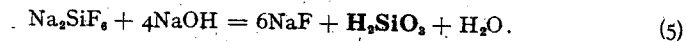
Per filtrazione lo si separa dall'acido silicico che a differenza del fluosilicico è insolubile.

L'acido fluosilicico è un acido abbastanza forte ed esiste solo in so-

luzione acquosa. Questa evaporata su platino, volatilizza completamente dando acido fluoridrico e tetrafluoruro di silicio:



I sali dell'acido fluosilicico sono stabili. Però quelli alcalini sono decomposti da un eccesso di alcali dando fluoruro e acido silicico:



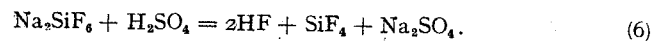
I fluosilicati sono tutti solubili nell'acqua ad eccezione di quelli di potassio e di bario che si sciolgono poco.

Reazioni dell'ione SiF_6

Una soluzione di fluosilicato alcalino:

a) con **acidi diluiti** non dà reazione appariscente.

b*) con **acido solforico concentrato** a caldo sviluppa acido fluoridrico e tetrafluoruro di silicio che forma all'aria fumi bianchi e che intorbida una goccia d'acqua (vedi pag. 213):



Nelle stesse condizioni una miscela di fluoruro e silicato dà pure tetrafluoruro di silicio. Si può differenziare un fluosilicato dalla detta miscela, per fatto che esso dà tetrafluoruro di silicio anche per semplice forte riscaldamento decomponendosi come segue:



c*) con **idrati alcalini** o **ammoniaca** da un precipitato di acido silicico in seguito alla (5).

d) con **nitrato d'argento** non dà precipitato.

e) con **cloruro baritico** precipita come fluosilicato di bario cristallino.

f*) con **nitrato potassico** precipita come fluosilicato di potassio gelatinoso (vedi: **Reazione dell'ione K**. b) pag. 200).

g) La **ricerca microchimica** si basa sulla formazione del *fluosilicato di bario*;

Una goccia della soluzione nella quale si ricerca il fluosilicato, acidificata con acido nitrico, si tratta con una goccia di soluzione di cloruro di bario (per soluzioni molto diluite anche con meno) e si evapora

molto lentamente a bagno maria con il porta-oggetti inclinato finché nel punto più basso si inizi la cristallizzazione.

E' essenziale interrompere l'evaporazione al momento giusto. Se si è evaporato troppo si può rimediare coll'aggiunta di una piccola goccia d'acqua collocata in un punto del bordo e si osserva questo al microscopio.

Il fluosilicato di bario forma aghi romboedrici incolori appuntiti alle due estremità in forma di sigari o di coti; compaiono inoltre forme di accrescimento a stella o a ciuffi i quali talvolta ricordano i cristalli di gesso senza tuttavia formare i geminati a coda di rondine caratteristici del solfato di calcio. Col modo d'operare descritto il fluosilicato di bario si separa per lo più in forme appuntite di coti.

La reazione è molto sicura, essa permette anche di riconoscere il fluosilicato di bario accanto al fosfato, se i rapporti di quantità non sono troppo sfavorevoli. La formazione del fluosilicato di bario può servire anche al riconoscimento del bario; quale reagente s'impiega il fluosilicato ammonico. In presenza di Sr^{++} e Ca^{++} la ricerca del bario deve essere preceduta da una separazione.

• I **fluosilicati solidi** vengono decomposti dall'acido solforico concentrato, con sviluppo d'acido fluoridrico e di tetrafluoruro di silicio.

BORO

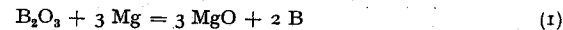
peso spec. = 1,73

punto fusione = 2300°

Il boro è il primo elemento del 3° gruppo del sistema periodico e, analogamente al primo elemento di altri gruppi, si avvicina nelle sue proprietà al secondo del gruppo successivo: il silicio. Analogamente a questo il boro si trova in natura solo in composti ossigenati: l'acido borico e i suoi sali.

Come acido borico si sprigiona dal suolo assieme a vapore d'acqua dai soffioni boraciferi in Toscana, e come tetraborato sodico abbonda in alcuni laghi del Tibet e della California.

Il boro elemento si presenta come polvere amorfa, bruna, infusibile, volatile alla temperatura dell'arco voltaico, e si ottiene riducendo con magnesio l'anidride borica:



La modificazione detta cristallina, ottenuta sostituendo al magnesio l'alluminio in forte eccesso, è un composto di boro con alluminio della probabile formula AlB_{12} .

Il boro si combina con alcuni metalli dando boruri i quali con acidi svolgono idruro di boro BH_3 .

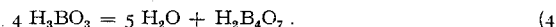
Alla temperatura di 700° brucia dando B_2O_3 bianco, igroscopico. Questo composto, che si può ottenere per disidratazione dell'acido borico, ha carattere di anidride e con acqua dà acido ortoborico:



L'acido borico a 100° perde acqua lentamente per dare acido metaborico HBO_2 ,

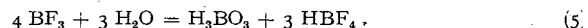


a 140° la disidratazione è più spinta e si ottiene l'acido tetraborico $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$:



Facendo agire acqua ossigenata sui borati si ottengono i perborati, derivati dell'acido perborico HBO_3 , non conosciuto allo stato libero. Come i percarbonati, questi sali danno le reazioni dell'acido borico e dell'acqua ossigenata.

Il boro si combina direttamente con gli alogeni per dare composti del tipo BX_3 . Il fluoruro di boro è gassoso e, analogamente al fluoruro di silicio, con acqua dà acido fluoborico HBF_4 e acido ortoborico:

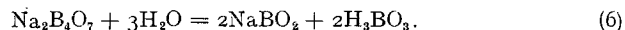


Il cloruro e il bromuro di boro sono liquidi, lo ioduro di boro è solido.

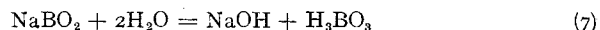
ACIDO BORICO.

L'acido borico è bianco, cristallizza in squame madreperlacee caratteristiche, è abbastanza solubile in acqua fredda (4 % a 15°) e assai più a caldo (33 % a 100°). I sali dell'acido ortoborico non sono conosciuti, si conoscono invece quelli degli acidi meta e tetraborico.

Il sale più comune è il borace, tetraborato sodico $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ che in acqua si scioglie idrolizzandosi:



Se la soluzione è molto diluita l'idrolisi procede ancora:



e allora il liquido reagisce nettamente alcalino.

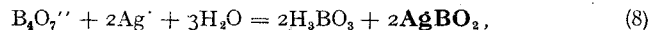
Ad eccezione dei sali alcalini tutti i borati sono insolubili.

Reazioni dell'ione BO_2^- .

Una soluzione di tetraborato di sodio:

a) con **acidi diluiti** libera acido borico. Se la soluzione è concentrata l'acido borico precipita in lamine cristalline;

b) con **nitrate d'argento** dà un precipitato di metaborato di argento bianco:



solubile nell'ammoniaca e nell'acido nitrico.

In soluzione diluita ed anche abbastanza concentrata, ma calda, l'idrolisi del tetraborato secondo la (6) e la (7) è così spinta che predominano gli ioni OH^- e allora precipita l'ossido d'argento bruno anziché il metaborato.

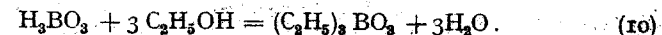
c) con **cloruro di bario** dà un precipitato di metaborato di bario bianco, solo se la soluzione è moderatamente concentrata:



d) con **cloruro di calcio o acetato di piombo** si comporta come col cloruro di bario.

e) con **cloruro mercurico** dà un precipitato rosso bruno di cloruro mercurico basico.

f*) **Trattamento con acido solforico conc. e alcool**. In una capsulina si pone una piccola quantità della sostanza, si aggiungono due volumi d'acido solforico concentrato, e quattro di alcool etilico. Si rimescola con una bacchetta e si accende il miscuglio. Se sono presenti dei borati la fiamma si colora in verde. Questa colorazione è dovuta alla formazione di borato d'etile volatile:



Oltre che liberare l'acido borico dai suoi sali, l'acido solforico concentrato serve ad assorbire l'acqua, che si forma durante l'eterificazione, che reagirebbe in senso inverso spostando l'equilibrio della (10) verso sinistra.

g*) **Reazione della curcuma** (vedi pag. 162).

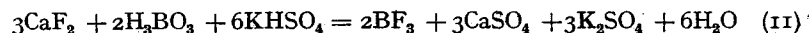
h) La **ricerca microchimica** si compie mediante il comportamento dell'acido borico colla curcuma, già descritto.

Una striscia di carta da filtro per quantitativa col contorno sfilacciato (strappato a mano, non tagliato) viene imbevuta di soluzione alcalina di curcuma (preparata secondo Emich (1)), ed essicata leggermente tra carta da filtro. Si strappa da questa un piccolo pezzo, di superficie non superiore ad 1-2 mm², che si pone sul portaoggetti e si tratta con una goccia del liquido in esame acidificato con acido cloridrico 2 norm. Fatto questo si evapora a secco sul bagno maria. In presenza di quantità non troppo piccole di borato si forma una colorazione rosso-bruna. Si pone sotto il microscopio (con debole ingrandimento) un punto ben sfilacciato del margine della carta e si tratta con una goccia di carbonato sodico 2 norm. La colorazione rosso bruna precedente viene sostituita da un'altra azzurra fino a grigio-azzurra. Quantità più piccole di borato si possono individuare secondo Emich adoperando, invece della carta, fili di tela.

(1) La preparazione è la seguente: 5 g. di polvere di radice di curcuma si scaldano con 10 g. di alcool etilico, si filtra e si evapora la soluzione. Il residuo si scioglie con aggiunta di alquanto soda in alcuni cm³ di alcool al 50 %.

L'acido borico solido volatilizza per riscaldamento nella fiamma sul filo di platino dando colorazione verde, anche i borati fanno lo stesso se vengono inumiditi con acido solforico concentrato. I borati alcalini danno, per fusione, un vetro nel quale si sciolgono gli ossidi metallici (vedi pag. 82) eventualmente colla eliminazione degli acidi a cui sono legati.

Facendo un miscuglio intimo di una parte di acido borico o di un borato, due parti di fluoruro di calcio, quattro o cinque parti di bisolfato potassico e scaldandolo sul filo di platino in una fiamma Bunsen incolora, questa si colora in verde in seguito alla formazione del fluoruro di boro volatile:



Questo saggio ha valore solo quando la sostanza, senza i reattivi su indicati, non dà colorazione verde.

PEROSSIDO D'IDROGENO.

Il perossido d'idrogeno, detto impropriamente acqua ossigenata, ha, benché in proporzione minima, carattere acido.

Infatti i suoi atomi d'idrogeno possono essere sostituiti dai metalli. Si hanno derivati del perossido di idrogeno in cui uno o entrambi gli atomi di idrogeno sono sostituiti dai metalli, es. NaO_2H e Na_2O_2 perossido di sodio.

Gli ossidi più ricchi d'ossigeno di quelli corrispondenti alla valenza massima dell'elemento assumono il nome di *perossidi* ed il loro comportamento ci fa riconoscere in essi dei derivati dell'acqua ossigenata, es. il perossido di bario BaO_2 .

In altri casi il maggior contenuto di ossigeno corrisponde ad una valenza superiore, come in PbO_2 , MnO_2 : in questi casi si parla di *biossidi*.

Il perossido d'idrogeno si ottiene generalmente decomponendo con acido solforico il perossido di bario.

L'acqua ossigenata usata in farmacia come disinfettante è una soluzione acquosa al 3% in peso circa di H_2O_2 .

Il perossido di idrogeno è un composto instabile che già in soluzione diluita si decompone secondo lo schema:



Questa decomposizione, che generalmente è lenta, può essere assai accelerata da alcuni metalli finemente suddivisi (metalli del gruppo del platino) e da alcuni ossidi (di cobalto, cromo, ecc.).

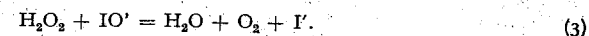
Per riconoscere il perossido d'idrogeno in presenza di altre sostanze servono le seguenti reazioni:

a*) Il **bicromato potassico** in soluzione solforica dà con perossido d'idrogeno la colorazione azzurra caratteristica dell'acido perchromico (vedi pag. 151).

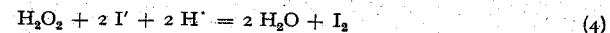
b*) Una soluzione di **solfato di titanio** leggermente acida per acido solforico, si colora con perossido d'idrogeno in giallo arancio (vedi: **Reazioni dell'ione Ti**...

/*) pag. 356).

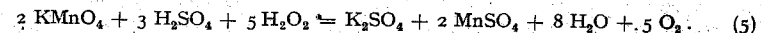
c) Una soluzione di **ioduro potassico** dà con perossido d'idrogeno una colorazione gialla dovuta alla separazione di iodio; contemporaneamente si osserva uno sviluppo di ossigeno. Questa reazione si può ammettere avvenga in due tempi con formazione intermedia di ipiodito:



In presenza di ioni idrogeno si ha solo una separazione di iodio:



d) Il **permanganato in soluzione acida** viene decolorato dal perossido d'idrogeno secondo lo schema:



PERACIDI

Il prefisso *per* è adoperato in generale per definire gli acidi ed i loro sali più ricchi in ossigeno.

Questo prefisso serve ad indicare, come abbiamo visto, gli acidi degli alogeni e del manganese che corrispondono alla valenza massima (7) dell'elemento.

Bisogna ricordare che questi acidi non hanno però nessuna relazione col perossido d'idrogeno, contrariamente al gruppo dei veri peracidi.

Eccettuato per gli acidi derivanti dagli elementi del 7° ed 8° gruppo del sistema periodico, per tutti gli altri il prefisso *per* indica che l'acido contiene più ossigeno di quanto sarebbe richiesto per neutralizzare le valenze degli atomi di idrogeno e la massima valenza dell'elemento che corrisponde alla sua posizione nel sistema periodico.

I veri peracidi possono essere considerati come la somma di un'anidride con acqua ossigenata, analogamente agli acidi comuni che si possono derivare dalla somma di un'anidride con acqua.

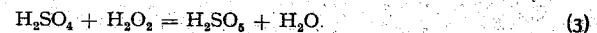
Così ad esempio la formola dell'acido persolforico $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (dipersolforico) si può scrivere $2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, quella dell'acido di Caro H_2SO_5 (monopersolforico) $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$. La formola dell'acido percarbonico $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$ si ottiene dalla somma: $2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$.

La formola dell'acido perborico HBO_3 deriva dagli schemi:



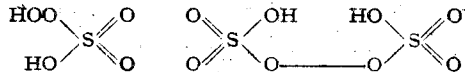
Queste relazioni hanno però carattere puramente formale e non dicono nulla rispetto ai metodi di preparazione dei corrispondenti composti.

Alcuni di questi metodi mostrano però in modo evidente la relazione dei peracidi col perossido d'idrogeno. Esempio: La preparazione del sale sodico dell'acido percarbonico per azione dell'anidride carbonica sul derivato monosodico, NaOOH , dell'acqua ossigenata, e la formazione dell'acido di Caro, secondo l'equazione:



La costituzione dei peracidi si può considerare derivante dalla sostituzione di un —OH con un gruppo —OOH, oppure dallo eliminazione di due atomi di idrogeno da due gruppi —OH con formazione di un gruppo —O—O—.

Le formate di costituzione dell'acido monopersolforico e dipersolforico sono quindi rispettivamente:



Oltre i veri persali ne esistono altri che sono composti di addizione dei sali col perossido di idrogeno. Composti di questo tipo sono per esempio:



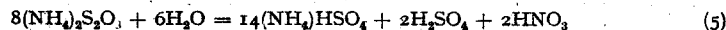
La stabilità di questi composti del perossido di idrogeno è assai varia, essa è particolarmente grande nel perborato.

La distinzione tra i veri peracidi ed i composti di addizione si può fare in diversi modi. Così secondo R. Willstätter (*) dai composti di addizione si può sottrarre il perossido d'idrogeno per mezzo di solventi indifferenti quali l'etere. Inoltre si riconoscono secondo E. H. Riesenfeld e B. Reinhold (†) i composti di addizione per il fatto che con la soluzione di ioduro potassico al 25% svolgono ossigeno, mentre i veri peracidi separano iodio senza dare ossigeno. Secondo Tanatar (‡) tuttavia questo criterio deve essere sottoposto a prudenti limitazioni.

ACIDO PERSOLFORICO

Col nome di acido persolforico si intende il composto $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Questo acido non è noto allo stato puro, bensì in soluzione nell'acido solforico. Si ottiene facendo l'elettrolisi dell'acido solforico concentrato e fortemente raffreddato. Nell'elettrolisi, all'anodo si separano gli ioni HSO_4' che, perdendo la carica, si riuniscono due a due per formare l'acido persolforico. Sostituendo all'acido solforico il solfato ammonico, o potassico, si ottengono i corrispondenti persolfati, che sono i prodotti di partenza per la preparazione degli altri persolfati.

I sali più importanti dell'acido persolforico sono il sale d'ammonio, quello di potassio e quello di bario. Quest'ultimo è facilmente solubile nell'acqua, mentre quello di potassio si scioglie difficilmente a freddo. Per eseguire le reazioni dei persolfati è conveniente impiegare una soluzione di persolfato ammonico, che deve essere preparata di fresco perchè si decompone lentamente in solfato, acido solforico e acido nitrico:

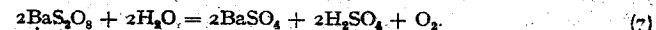
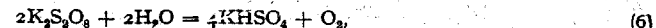


L'acido nitrico proviene dalla ossidazione di una parte dell'ammonio per effetto dell'ossigeno che si svolge in un primo tempo nella decomposizione come si osserva cogli altri persolfati;

(*) Ber. 36 (1903).

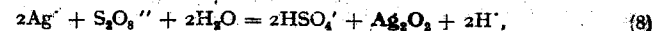
(†) Ber. 42 (1905).

(‡) Ber. 43 (1910).



Una soluzione di persolfato ammonico:

a) con **nitrate d'argento** produce un precipitato nero di perossido d'argento:



trattando invece il persolfato ammonico in soluzione concentrata con ammoniaca e con pochissimo sale d'argento, si ha un rapido sviluppo d'azoto, mentre il liquido si scalda fino all'ebollizione. La reazione è dovuta alla formazione dapprima di perossido d'argento che ossida poi l'ammoniaca ad acqua e ad azoto elementare.

b) con **cloruro di bario** in soluzione neutra o acida dà precipitato soltanto all'ebollizione. Un debole intorbidamento che si osserva quasi sempre, anche a freddo, è verosimilmente dovuto a impurità di solfato rimaste durante la preparazione.

c) con **ioduro potassico** (soluzione al 25%) produce una debole colorazione, in seguito alla ossidazione dell'ione iodio ad iodio elementare, che aumenta col tempo. Nelle soluzioni acide la colorazione compare subito molto intensa.

d) Le soluzioni dei **sali di cobalto e di manganese** danno in presenza di persolfati con gli idrati alcalini, un precipitato nero (idrati corrispondenti alla valenza superiore).



e) Anche i **sali di nichello** in presenza di persolfati precipitano con alcali l'idrato nero (caratteristica dei persolfati e dell'acido di Caro, differenza dai percarbonati, perborati e perossido d'idrogeno che non danno questa reazione).

f) La **soluzione di piombito alcalino** (ottenuta mescolando 40 gr. di soluzione di idrato sodico al 15% con 10 gr. di soluzione al 10% di acetato di piombo e diluendo con 50 gr. d'acqua) dà, per riscaldamento con una grande quantità di persolfato, un precipitato giallo-rosso fino a rosso-bruno scuro. Sul colore del precipitato ha influenza la quantità di alcali.

g) La **soluzione di anilina** dà, per riscaldamento con soluzioni di persolfato, un precipitato nero scuro (formazione di nero di anilina).

Il reagente si può preparare diluendo 5 gr. di acido solforico al 20% fino a 100 cm³. e aggiungendo con agitazione 10 gr. di anilina. L'anilina non disciolta viene filtrata.

h) La **soluzione di permanganato potassico** neutra non viene decolorata in modo apprezzabile dai persolfati, quella acida lentamente (diff. dal perossido d'idrogeno):

ACIDO MONOPERSOLFORICO O DI CARO

Si forma per idrolisi dell'acido persolforico:



ed anche per azione dell'acqua ossigenata al 30% sull'acido solforico concentrato:



Il modo più conveniente per preparare una soluzione dell'acido di Caro consiste nel trattare 11 gr. di acido solforico concentrato con 10 gr. di persolfato potassico polverizzato e diluendo la poltiglia ottenuta con ghiaccio fino a 50 cm³. Una soluzione di acido Caro mostra tutte le reazioni dei persolfati descritte innanzi con le seguenti piccole differenze:

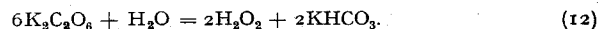
Nella b) coi sali di bario si ottiene, a causa della presenza di acido solforico, una separazione di solfato di bario.

Nella c) la separazione dell'iodio è molto abbondante e quasi istantanea giacché l'acido di Caro agisce da ossidante molto più energico.

Nella g) con solfato di anilina si ottiene per riscaldamento un precipitato scuro che si distingue facilmente da quello ottenuto col persolfato.

ACIDO PERCARBONICO

I percarbonati si distinguono in monopercarbonati e dipercarbonati, corrispondenti rispettivamente ai composti KHCO₄ e K₂C₂O₆. I rispettivi acidi sono instabili, mentre è sufficientemente stabile il sale potassico dell'acido dipercarbonico; questo allo stato umido si decompone però facilmente in perossido d'idrogeno e bicarbonato potassico:



Si hanno anche dei percarbonati che possono considerarsi composti di addizione dell'acido carbonico col perossido d'idrogeno.

a) Con **nitrate d'argento** e con **cloruro di bario** sia i mono che i dipercarbonati danno precipitati bianchi solubili nell'acido nitrico.

b) Una soluzione di **ioduro potassico** al 25% dà, coi sali del tipo monopercarbonico, una separazione di iodio, coi dipercarbonati solo dopo acidificazione con acido solforico diluito.

c) I sali di **cobalto e di manganese** in presenza di mono come di dipercarbonati danno con gli idrati alcalini un precipitato nero di idrato a valenza superiore.

d) Colle soluzioni dei **sali di nichello** gli idrati alcalini in presenza di percarbonati danno un precipitato verde d'idrato nicheloso (differenza dai persolfati).

e) Colle soluzioni dei **piombiti alcalini** i percarbonati non danno precipitato.

f) La **soluzione di anilina** dà solo coi dipercarbonati per ebollizione una debole colorazione gialla.

g) Le **soluzioni neutre di permanganato** danno, coi percarbonati, separazione di biossido di manganese idrato e talvolta sviluppo d'ossigeno; in soluzione acida il permanganato è decolorato.

h) Con **solfato di titanio** in soluzione solforica i percarbonati danno debolmente la reazione del perossido di idrogeno.

ACIDO PERBORICO

L'acido perborico dà un metaperborato della composizione NaBO₃ · 4H₂O ed anche un prodotto di addizione con perossido di idrogeno. Questi composti si distinguono fra loro per il comportamento colla soluzione di ioduro potassico al 25%. I veri perborati danno già in ambiente fortemente alcalino, assieme ad un forte sviluppo gassoso, la separazione di iodio. Se la reazione alcalina viene indebolita per

aggiunta di cloruro ammonico la separazione di iodio non è più accompagnata da sviluppo di gas. I composti di addizione danno, senza aggiunta di cloruro ammonico, un forte sviluppo gassoso senza separazione di iodio. Dopo aggiunta di cloruro ammonico compare una separazione di iodio e uno sviluppo gassoso più debole. Rispetto ai soliti reattivi, i perborati si comportano in modo perfettamente analogo ai percarbonati, per cui una distinzione sicura non può esser fatta che colla ricerca dell'acido boricco.

ACIDI ORGANICI

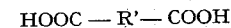
Gli acidi organici sono caratterizzati dalla presenza di uno o più gruppi monovalenti —COOH (carbossile), aventi l'atomo di idrogeno sostituibile dai metalli.

La serie principale di questi acidi è quella degli acidi monobasici aventi la formula generale R—COOH dove R è un radicale alchilico saturo.

I primi termini sono:

H—COOH	acido formico
CH ₃ —COOH	» acetico
C ₂ H ₅ —COOH	» propionico
C ₃ H ₇ —COOH	» butirrico, ecc.

Degli acidi di questa serie ci limitiamo alla trattazione dei primi due. Abbiamo poi degli acidi bibasici aventi la formula:



dove R' è un radicale bivalente, C_nH_{2n}, che manca però nel primo termine della serie.

Ricordiamo fra questi i primi termini:

HOOC—COOH	acido ossalico
HOOC—CH ₂ —COOH	» malonico
HOOC—C ₂ H ₄ —COOH	» succinico, ecc.

Esporremo diffusamente solo le reazioni dell'acido ossalico.

Tratteremo ancora, per la loro importanza, di alcuni acidi polibasici a struttura più complessa quale il tartarico e il citrico. In questi acidi, che contengono un numero relativamente grande di atomi di carbonio (quattro e sei), appare la proprietà, caratteristica delle sostanze organiche, di carbonizzare per arroventamento, cosa che non fanno gli acidi formico, acetico ed ossalico.

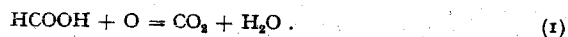
Tutti gli acidi precedentemente ricordati, sono saturi e appartengono alla cosiddetta serie grassa.

Chiuderemo il presente capitolo dicendo brevemente di alcuni acidi che contengono l'anello caratteristico del benzolo, ossia di alcuni acidi aromatici. Al nucleo del benzolo sono in questi acidi uniti uno o più carbossili, ma talvolta anche degli ossidrili che presentano pure un debole carattere acido, perchè il loro atomo d'idrogeno è sostituibile dai metalli.

ACIDO FORMICO.

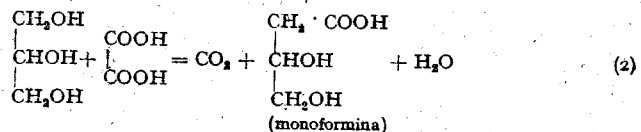
In natura si trova nella formica rufa, da cui il nome, nella processonaria, nei peli delle ortiche e in qualche vegetale.

L'acido formico è un liquido incolore, caustico, di odore fortemente pungente. A 8,5° solidifica, e bolle a 98,5°; si mescola all'alcool e all'acqua in tutti i rapporti. È un acido debole, più forte però dell'acetico, si ossida con acido cromico o permanganico in soluzione acida od alcalina secondo lo schema:



Abbiamo visto come si possa considerare l'acido formico un derivato dell'ossido di carbonio e come infatti questo per trattamento con alcali sotto pressione dia i sali dell'acido formico: i formiati.

Questo metodo è quello oggi seguito nell'industria per la preparazione dei formiati. In laboratorio l'acido formico si può preparare trattando dell'acido ossalico con glicerina a 100° circa. Si forma così monoformina:



che si decompone poi in glicerina e acido formico per aggiunta di acqua, o di altro acido ossalico cristallizzato ($\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)⁽¹⁾. Quest'ultimo dà poi con glicerina altra monoformina e così via. I formiati sono, quasi tutti, solubili nell'acqua; fanno eccezione quello di argento, quello mercurioso e alcuni formiati basici.

Reazioni dell'ione HCOO' .

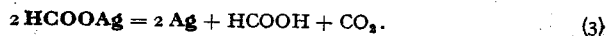
Una soluzione di formiato sodico:

a) con **acidi minerali diluiti** libera acido formico che si può distillare e riconoscere dall'odore pungente.

b*) con **acido solforico conc.** sviluppa ossido di carbonio che brucia con fiamma azzurra.

c) con **nitrato baritico** non dà precipitato.

d) con **nitrato d'argento**, se la soluzione è fredda e concentrata, dà un precipitato di formiato d'argento bianco cristallino, che imbrunisce lentamente, più rapidamente a caldo, per separazione d'argento metallico:



La riduzione è impedita da un eccesso di ammoniacca.

e) con **acetato di piombo** dà un precipitato bianco di formiato di piombo $\text{Pb}(\text{HCOO})_2$ solo se la soluzione è concentrata.

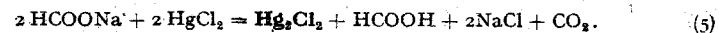
Il precipitato si scioglie in acqua calda e per raffreddamento si separa nuovamente in begli aghi.

⁽¹⁾ L'acido ossalico cristallizzato agisce come l'acqua perchè cede le due molecole di acqua di cristallizzazione.

f) con **nitrato mercurioso** dà precipitato di formiato mercurioso bianco che per riscaldamento si decompone dando mercurio metallico:



g) con **cloruro mercurico**, a caldo (60° circa), dà un precipitato bianco di cloruro mercurioso



La presenza di grandi quantità di ioni idrogeno liberi, od anche di cloruro alcalino, impedisce la reazione.

h*) con **cloruro ferrico** in soluzione neutra (neutralizzare con ammoniacca nel caso che la soluzione sia acida) dà una colorazione rosso bruna e per ebollizione un precipitato; dello stesso colore, di formiato basico di ferro.

i) La **ricerca microchimica** si compie esaminando il **formiato di cerio** [α] oppure il **formiato di piombo** β¹.

α) I nitrati dei metalli del gruppo del cerio (Ce, La, Di) colle soluzioni debolmente acide dei formiati danno cristalli ben riconoscibili per la loro forma e per le loro proprietà ottiche. Come reagente s'impiega il nitrato di cerio solido. Ai margini della goccia si formano così degli aggregati circolari fibroso-raggiati con bella croce di polarizzazione negativa. Predominanti sono cristalli egualmente sviluppati nelle varie dimensioni, limpidi, incolore a forma di pentagono-dodecaedro che in una successiva fase di accrescimento possono diventare bianchi e torbidi per la formazione di piccoli cristallini sulle facce del piriteoedro. Queste forme del sistema monometrico presentano proprietà ottiche ben singolari. A nicol incrociati i cristalli pentagonododecaedrici ed anche gli individui perfettamente limpidi mostrano la stessa croce di polarizzazione degli aggregati fibroso-raggiati ricordati sopra, che perciò sono da considerare come una imperfetta fase di accrescimento dei piriteodri.

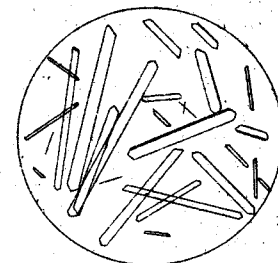
Gli acidi nitrico e cloridrico liberi devono essere resi innocui con aggiunta di acetato di magnesio. L'acido acetico libero può ritardare la formazione dei cristalli.

Piccole quantità di acido formico libero si possono fissare con ossido di magnesio, dopo di che si concentra la soluzione, si pone in essa poco nitrato di cerio e si lascia a sè il preparato un quarto d'ora prima di osservarlo.

Il magnesio, lo zinco, il cobalto, il rame non disturbano la reazione. I metalli alcalino terrosi ed il piombo danno luogo alla formazione di aghi fini e sottili.

Operando accuratamente, il saggio dell'acido formico, come formiato di cerio, è molto sensibile e non esige nessuna reazione supplementare per avere la sicurezza dell'indizio.

β) L'acetato di piombo, aggiunto in quantità non troppo grande alla soluzione di acido formico o di un formiato facilmente solubile, provoca la formazione di prismi rombici e di aghi di formiato di piombo che raggiungono anche la lunghezza di alcuni millimetri (fig. 64). I cristalli sono perfettamente sviluppati, hanno lucentezza viva, forte rifrazione, polarizzazione con estinzione parallela, e sono otticamente negativi. Purtroppo il formiato di piombo, che cristallizza meglio di quello di cerio, è abbastanza



(ingrand. 120 volte)
Fig. 64.

solubile (in 63 parti d'acqua a 16°). Nè la sua insolubilità nell'alcool può servire, perchè l'aggiunta di questa sostanza per lo più provoca la formazione di cristalli piccoli e mal formati. Con eccesso di acetato di piombo può formarsi un sale doppio costituito da acetato e formiato che cristallizza anch'esso in aghi e prismi lunghi. E' facilmente solubile in acqua, insolubile in alcool.

I **formiati solidi** per arroventamento si decompongono, secondo la maggiore o minore basicità del metallo in carbonato, in ossido o in metallo elementare; contemporaneamente si forma un residuo di carbonio e si svolgono degli idrocarburi, del biossido di carbonio e del vapor d'acqua.

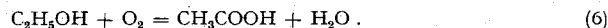
I sali alcalini riscaldati sui 300-400°, soprattutto in presenza di alcali, danno idrogeno ed ossalato:



ACIDO ACETICO

Si trova nei succhi di molte piante, sia libero che allo stato di sale di calcio o di potassio.

Si ottiene per distillazione secca del legno o per ossidazione dell'alcool etilico:



L'acido acetico anidro (glaciale) solidifica al disotto di 16,5° in cristalli lucenti. Ha odore pungente, si mescola con acqua e alcool in ogni rapporto. Bolle a 118°.

L'acido acetico è un acido monobasico debole. I suoi sali neutri sono solubili in acqua, solo quello d'argento è poco solubile a freddo, ma facilmente a caldo.

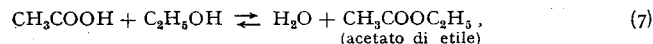
I sali più importanti dell'acido acetico sono: l'acetato sodico, l'acetato di calcio e quello di piombo $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$. Quest'ultimo è capace di sciogliere l'ossido di piombo per formare acetati basici.

Reazioni dell'ione $\text{CH}_3 \cdot \text{COO}'$.

Una soluzione di acetato sodico:

a) con **acidi minerali diluiti** mette in libertà l'acido acetico riconoscibile all'odore.

b) Con **acido solforico conc. e alcool etilico** l'acido acetico che si libera si eterifica, per formare acetato di etile:



riconoscibile dall'odore gradevole di frutta.

c) con **nitrato d'argento** dà un precipitato di acetato d'argento cristallino che passa in soluzione per aggiunta d'acqua o di acido nitrico.

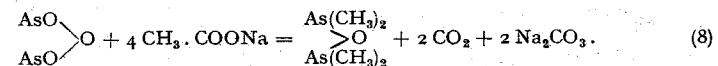
d) con **cloruro di calcio** non dà precipitato.

e*) con **cloruro ferrico** dà colorazione rosso bruna e per riscaldamento un precipitato di acetato basico di ferro. Per distinguere la colorazione prodotta dall'acido acetico da quella eguale dovuta all'acido solforico si può approfittare del fatto che quella dovuta all'acido acetico non è estraibile con etere.

Anche gli ioduri danno con cloruro ferrico un colore rosso scuro, ma si riconoscono

perchè agitando la soluzione con cloroformio o solfuro di carbonio, questi si colorano in violetto se è presente iodio. Si può separare l'acido acetico precipitandolo come sale basico e riconoscendolo nel precipitato mediante la reazione del cacodile.

f) **Reazione del cacodile.** Scaldando un acetato secco con anidride arseniosa si ha sviluppo di un gas dotato di odore ripugnante, detto ossido di cacodile, avente la composizione $(\text{As}(\text{CH}_3)_2)_2\text{O}$.



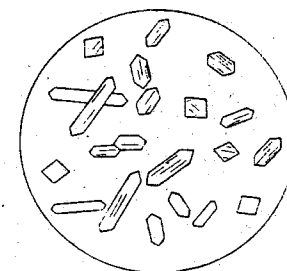
Questa reazione è molto sensibile, però non basta a caratterizzare l'acido acetico, perchè altri acidi organici, quali il butirrico ed il valerianico, danno reazioni analoghe.

Come è evidente la reazione del cacodile serve assai bene anche al riconoscimento dell'arsenico.

g) Per la **ricerca microchimica** si impiega l'**acetato di argento**.

La soluzione neutra di acetato viene addizionata con una goccia di soluzione di nitrato d'argento 0,1-0,01 norm. e lentamente evaporata a bagno maria. Si sospende la concentrazione quando si inizia ai bordi la formazione dei cristalli di acetato d'argento (solubile in 98 p. d'acqua 18°). Si formano così esagoni e rombi (con angoli acuti di 73,5°) incolori e trasparenti, oppure aghi appuntiti a forma di scalpello (vedi fig. 65).

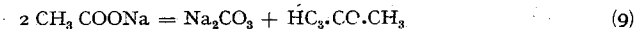
Per distinguere l'ione acetico dal tartarico, oltre che la terminazione a forma di scalpello degli aghi, serve il fatto che essi spesso sono straordinariamente sottili e riuniti in ciuffi. Le soluzioni molto diluite degli acetati conviene siano concentrate prima dell'aggiunta della soluzione di nitrato d'argento.



(ingrand. 120 volte)
Fig. 65.

Gli **acetati solidi** per arroventamento in tubicino si decompongono, sviluppando vapori o gas combustibili e lasciando come residuo oltre a tracce di carbonio, il carbonato, l'ossido od il metallo libero, a seconda della loro basicità.

Gli acetati alcalini e alcalino terrosi danno carbonato e acetone secondo lo schema:

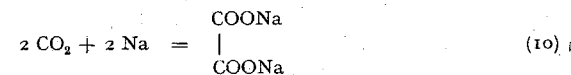


ACIDO OSSALICO

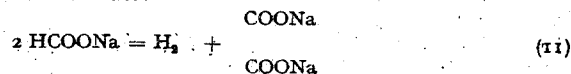
COOH
COOH

Si trova in natura, specialmente sotto forma di sali di calcio e di potassio, in molti vegetali. Nell'*oxalis acetosella* è contenuto in quantità notevole l'ossalato di potassio (tetraossalato).

L'ossalato di sodio si forma per azione dell'anidride carbonica su sodio scaldato a 360°:



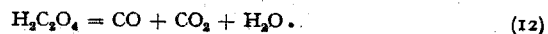
o per riscaldamento rapido del formiato:



Si forma acido ossalico nell'ossidazione con acido nitrico concentrato di molte sostanze organiche (zucchero, amido, cellulosa).

L'acido ossalico cristallizza in prismi con due molecole d'acqua che perde per essiccamento su acido solforico concentrato.

Sui 130° può sublimare, mentre a temperatura più alta si decompone secondo lo schema:



L'acido ossalico ed i suoi sali sono velenosi. L'acido ossalico è bibasico, dà ossalati neutri e acidi, e dei tetrossalati costituiti da una molecola di sale acido, con una d'acido idrato. Es.:



Fra gli ossalati quelli neutri dei metalli alcalini sono solubili in acqua, mentre gli ossalati acidi alcalini sono più difficilmente solubili.

L'ossalato di magnesio è pure solubile, mentre gli ossalati dei metalli pesanti sono insolubili, ma formano con gli ossalati alcalini sali doppi solubili.

Tutti gli ossalati insolubili si sciolgono negli acidi minerali diluiti.

Reazioni dell'ione $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$.

Una soluzione di ossalato ammonico $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

- con **acidi diluiti** non dà reazione caratteristica,
- con **acido solforico conc.**, che agisce da disidratante, sviluppa ossido di carbonio ed anidride in rapporti eguali decomponendosi secondo la (12).
- con **cloruro di bario** dà un precipitato bianco di ossalato di bario, facilmente solubile in acido nitrico, insolubile nell'acido acetico. Il comportamento dell'ossalato di bario con acido acetico dipende però dal modo di precipitazione. Quello precipitato lentamente dalle soluzioni calde è nettamente cristallino e non si scioglie nell'acido acetico, mentre viene disciolto quello precipitato a freddo, fine lattiginoso. Col tempo i granuli di questo precipitato ingrossano fino ad assumere l'aspetto cristallino.
- con **nitrato d'argento** si ottiene un precipitato bianco di ossalato d'argento, insolubile nell'acido acetico, difficilmente nell'acido nitrico diluito, facilmente in quello concentrato e nell'ammoniaca.
- con **acetato di piombo** dà un precipitato di ossalato di piombo, solubile in acido cloridrico o nitrico, insolubile nell'acido acetico.
- con **cloruro di calcio** dà un precipitato di ossalato di calcio bianco, la cui solubilità nell'acqua è estremamente piccola. Il precipitato si scioglie nell'acido cloridrico e nitrico, non nell'acetico.
- decolora la **soluzione di permanganato acida per acido solforico diluito**, perchè l'acido ossalico viene decomposto in acqua e anidride carbonica:



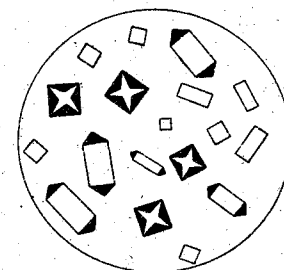
La prova si eseguisce rendendo acida la soluzione con acido solforico diluito e riscaldando. Alla miscela si aggiunge a gocce la soluzione di permanganato. La colorazione rosso violacea della soluzione scompare mentre si osserva uno sviluppo

di anidride carbonica che si può riconoscere esponendo al gas che si svolge una bacchetta di vetro bagnata di idrato di bario. La bacchetta si copre di uno strato bianco di carbonato. Talvolta, se si opera a freddo l'inizio della riduzione del permanganato tarda a effettuarsi e le prime gocce di permanganato non vengono decolorate. Basta aggiungere qualche goccia di solfato manganoso, che agisce cataliticamente, perchè la riduzione si inizi. In seguito la decolorazione del permanganato, ulteriormente aggiunto, avviene istantaneamente.

b) La **ricerca microchimica** si compie esaminando l'ossalato di stronzio.

La soluzione se contiene piccole quantità di ioni $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ deve possibilmente essere neutra. Per concentrazioni maggiori l'aggiunta di poco acido acetico o nitrico diluiti favorisce la reazione rendendo più lenta la formazione dei cristalli.

Il modo migliore di procedere consiste nell'evaporare una goccia della soluzione in esame a secco sul bagno maria, nel riprendere il residuo con una goccia d'acqua e nell'aggiungere un granello solido di cloruro di stronzio. Si formano, in presenza di ioni $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$, cristalli tetragonali (bastoncini o bipiramici) (vedi fig. 66). Queste ultime sono caratteristiche perchè appaiono, con forte illuminazione, costituite da stelle a quattro raggi. Il corrispondente sale di calcio dà cristalli simili tuttavia di dimensioni minori.



(ingrand. 120 volte)
Fig. 66.

Gli **ossalati solidi** sono decomposti al rosso; l'anione si scinde in ossido di carbonio e anidride carbonica.

I sali alcalini o alcalino terrosi danno nella decomposizione carbonato, senza deposito di carbone, e quindi senza annerimento. Quelli dei metalli pesanti danno metallo (es. Au, Ag, Ni, Fe, ecc.) od ossido (Pb, Cd, Zn, ecc.) secondo che sono più o meno facilmente riducibili.

Con acido solforico conc. gli ossalati si decompongono secondo la (12).

Gli ossalati dei metalli pesanti specialmente dei metalli trivalenti (ferro, manganese, alluminio) formano cogli ossalati solubili anioni complessi metalloossalici.



Dell'acido tartarico si conoscono parecchi stereoisomeri: l'acido destrogiro e quello sinistrogiro, che si differenziano per la forma cristallina e per il segno della loro attività ottica, pur possedendo proprietà chimiche identiche. Dalla miscela di questi due in proporzioni eguali deriva una varietà inattiva detta racemica. Una quarta varietà pure inattiva è l'acido mesotartarico, le cui proprietà ottiche derivano da una compensazione interna delle proprietà dei due atomi di carbonio asimmetrici, uno destrogiro, l'altro levogiro.

L'acido tartarico ordinario è l'acido destrogiro. È un acido abbastanza debole, dibasico, che si presenta in cristalli monoclini incolori, inalterabili all'aria, di sapore acido gradevole, solubilissimi nell'acqua (in 1 p. a 15°) e nell'alcool (n 5 p. a 15°), non nell'etere.

In natura si trova, sia libero che combinato, sotto forma di tartrato acido di potassio nei succhi di parecchi frutti, soprattutto in quello dell'uva: dopo la fermentazione alcoolica si separa in buona parte perchè il tartrato acido di potassio è meno solubile nelle soluzioni alcooliche.

Dei tartrati, sono solubili quelli alcalini neutri e quelli di ferro e alluminio.

Dei tartrati alcalini monobasici sono solubili quello di sodio, assai difficilmente quelli di potassio e di ammonio.

I tartrati insolubili in acqua si sciolgono negli acidi minerali diluiti e nelle soluzioni dei tartrati alcalini per formazione di sali complessi, dai quali i metalli pesanti non vengono più precipitati coi reattivi ordinari entrando il metallo a far parte di un catione complesso.

I tartrati più importanti sono: quello acido di potassio (cremor di tartaro), il tartrato sodico-potassico. (sale di Seignette) e il tartrato di antimonio.

Reazioni dell'ione $C_4H_4O_6^{2-}$.

Una soluzione di tartrato sodico potassico:

a) con **acidi diluiti** non dà reazione appariscente,

b) con **acido solforico conc.** dà a caldo svolgimento di gas (CO , CO_2 , SO_2) e annerimento per separazione di carbonio (differ. dall'acido citrico).

c) con **cloruro di calcio** in eccesso precipita tartrato di calcio neutro $C_4O_6H_4Ca \cdot 2 H_2O$, dapprima fioccoso, che diviene poi rapidamente cristallino.

Se il cloruro di calcio è aggiunto a gocce, si vede dapprima il precipitato disciogliersi nell'eccesso di tartrato alcalino per formazione di un tartrato doppio alcalino calcio.

Talvolta il precipitato di tartrato di calcio non si forma che dopo un certo tempo e lo sfregamento ne agevola la separazione. Il tartrato di calcio è solubile nell'acido acetico (diff. dall'acido ossalico) e negli alcali di media concentrazione. Facendo bollire questa soluzione il tartrato riprecipita gelatinoso e si ridiscoglie per raffreddamento.

d*) con **nitrate d'argento** dà un precipitato bianco caseoso di tartrato argenteo, solubile nell'acido nitrico e nell'ammoniaca. La soluzione debolmente ammoniacale per riscaldamento dà uno specchio metallico d'argento sulla parete del recipiente. Questa reazione è sensibilissima, e si eseguisce come segue: si precipita il tartrato alcalino con nitrato d'argento, si aggiunge a goccia a goccia ammoniaca diluita solo nella quantità strettamente necessaria per ottenere la ridissoluzione del precipitato, si immerge la provetta in un bicchiere d'acqua a 60° circa, e la si lascia per una mezz'ora. Se la soluzione di acido tartarico era notevolmente acida conviene precipitare prima il tartrato acido di potassio (vedi reazione seguente) separarlo e scioglierlo nella minor quantità possibile di idrato sodico diluito. Su questa soluzione si eseguisce poi la ricerca con nitrato d'argento.

e*) con **idrato potassico** non precipita, però acidificando con acido acetico si ottiene un precipitato cristallino di tartrato acido di potassio (vedi: **Reazioni del Fione K'**. c*) pag. 201).

f) con **acetato di piombo** da un precipitato di tartrato di piombo, solubile nell'acido nitrico e nel tartrato ammonico misto ad ammoniaca.

g) con **cloruro ferrico** non dà precipitato.

h) con **eccesso di idrato sodico, due gocce di acqua ossigenata e solfato ferroso** dà una colorazione violetta più o meno carica.

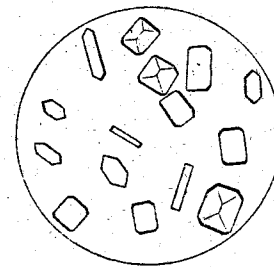
i) riscaldata a 125—130° con **soluzione all'1% di resorcina in acido solforico concentrato** dà una colorazione rosso violacea molto intensa. Diluendo con acqua la colorazione scompare. Gli acidi succinico, citrico, benzoico, e le sostanze norganiche (ad eccezione dell'acido nitroso e nitrico che danno colorazione azzurra) non influiscono sulla reazione.

l) La **ricerca microchimica** si eseguisce come *tartrato acido di potassio*.

Il tartrato acido di potassio è poco solubile in acqua (in 200 p.) mentre è insolubile in alcool. Le soluzioni concentrate di acido tartarico libero danno subito per aggiunta di acetato potassico un precipitato; le soluzioni dei tartrati neutri separano crisalli per aggiunta di acetato potassico ed acido acetico, se contengono più dell'1% di acido tartarico. La formazione dei cristalli è facilitata sfregando il vetro del portaggetti. Nelle soluzioni molto diluite si può provocare la formazione dei cristalli mediante l'aggiunta di alcool.

Impiegando senza precauzione questo mezzo si formano gruppi di cristalli a forma di lancetta riuniti a stella, ma anche questi raggiungono col tempo un buon sviluppo. Più tardi appaiono tavole quadrate e rettangolari. Da ultimo si formano esagoni con due angoli di 90° (vedi fig. 67).

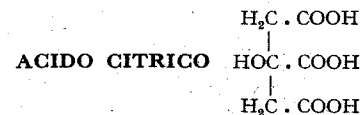
Questi cristalli sono fortemente rifrangenti con estinzione, in quelli a forma ad esagono, secondo la bisettrice degli angoli di 90°. Nei cristalli rettangolari l'estinzione avviene secondo la direzione degli spigoli. Nella direzione dei lati maggiori, i cristalli sono otticamente positivi.



(ingrand. 120 volte)
Fig. 67.

L'acido tartarico solido per riscaldamento a 135° fonde; aumentando la temperatura si decompone lasciando un residuo di carbone e svolgendo vapori aventi odore di zucchero bruciato.

Il tartrato ammonico nella decomposizione lascia solo un residuo di carbone, mentre quelli di sodio e potassio lasciano un residuo che contiene oltre il carbone il carbonato alcalino. Il residuo dà quindi forte effervescenza con gli acidi. I tartrati alcalino-terrosi per forte arroventamento lasciano carbone e ossido, quelli dei metalli facilmente riducibili dal carbone lasciano residuo di metallo (Ag, Pb, Fe, Ni, Co, ecc.).



L'acido citrico è contenuto libero in molti frutti, dai cui succhi si estrae.

A questo scopo si impiegano quasi esclusivamente gli aranci e i limoni. Nella estrazione si approfitta della proprietà del citrato di calcio di essere più solubile in acqua fredda che non in quella calda: si precipita come citrato tricalcico il quale ha appunto tutti e tre gli atomi di idrogeno sostituiti.

L'acido citrico è un acido tribasico, che si presenta in cristalli incolori della formula $C_6H_8O_7 + H_2O$. È solubile in acqua (in 0,7 p. a 15°) e in alcool, difficilmente nell'etere.

I citrati alcalini (acidi e neutri) sono solubili in acqua, gli altri sono insolubili. I citrati dei metalli pesanti danno, coi citrati alcalini, complessi solubili analoghi a quelli dei tartrati, dai quali il metallo pesante non è più precipitabile coi reattivi comuni (ammoniacca, carbonati e idrati alcalini).

Reazioni dell'ione $C_6H_5O_7^{3-}$

Una soluzione di citrato alcalino.

a) con **acidi diluiti** non dà reazione appariscente,
 b) con **acido solforico concentrato** a caldo dà sviluppo di ossido di carbonio e anidride carbonica senza annerire; solo dopo prolungato riscaldamento si ha una piccola carbonizzazione e sviluppo di anidride solforosa. L'annerimento è sempre però minore e assai più difficilmente ottenibile che non nel caso dell'acido tartarico. Con biossido di manganese si forma dell'acetone che si può riconoscere dall'odore (4).

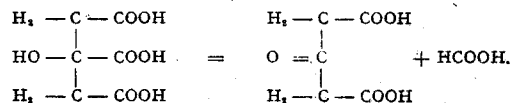
c) con **nitrate d'argento** dà un precipitato di citrato d'argento bianco fiocoso, facilmente solubile nell'ammoniacca e nell'acido nitrico. Riscaldando la soluzione ammoniacale a 60° non si forma specchio metallico (diff. dall'acido tartarico) ma bensì all'ebollizione.

d) con **acetato di piombo** dà un precipitato di citrato di piombo ($C_6H_5O_7)_2Pb_3 + H_2O$ bianco amorfo. Il precipitato si forma anche con le soluzioni di acido citrico,

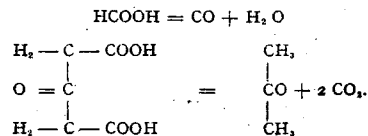
e) con i **cloruri di calcio e di bario** non dà precipitato. Il precipitato si forma aggiungendo, alla soluzione addizionata di sale di calcio, dell'idrato alcalino. Il precipitato è costituito da citrato di calcio o bario tribasici insolubili nell'idrato sodico o potassico, facilmente solubili nel cloruro ammonico. Da quest'ultima soluzione, per ebollizione, precipita il citrato alcalino terroso allo stato cristallino non più solubile nel cloruro ammonico,

f) con **acqua di calce** in eccesso, a freddo, non dà precipitato; all'ebollizione si separa il citrato di calcio, che si ridiscioglie nella maggior parte per raffreddamento.

(4) La decomposizione si può spiegare come segue. In una prima fase si formerebbe acido formico e acido acetondicarbonico:

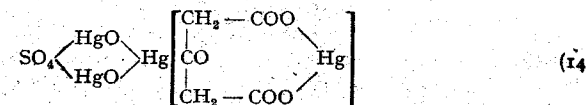


Questi due prodotti si decomporrebbero poi ancora:



Una piccola parte dell'acido viene però carbonizzata, e il carbonio che si forma riduce l'acido solforico dando SO_2 .

g) per aggiunta di $\frac{1}{20}$ del volume di **reattivo di Denigès** (soluz. di 5 gr. d HgO in 100 cm^3 di acqua e 20 cm^3 di H_2SO_4 conc.) e di 3-10 gocce di soluzione 0,1 norm. di permanganato potassico all'ebollizione, dà un precipitato bianco cristallino del composto:



La reazione è molto sensibile; la presenza di acido tartarico, ossalico e fosforico non impedisce la reazione, ma richiede l'impiego di una maggior quantità di permanganato.

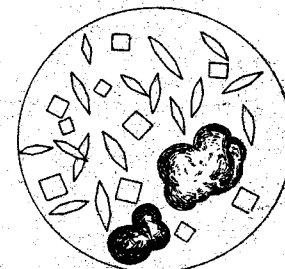
h) Scaldando una piccola quantità di acido citrico o di un citrato con **soluzione solforica di β naftolo** si ha una intensa colorazione azzurra che per l'aggiunta d'acqua diviene gialla chiara. L'acido tartarico dà la stessa colorazione azzurra che col calore diviene verde e con l'acqua rosso gialla.

i) Per la **ricerca microchimica** si impiega la reazione b) del citrato d'argento.

Il nitrate d'argento dà, nelle soluzioni di acido citrico e dei citrati alcalini, un precipitato polverulento il quale, per riscaldamento del liquido, torna in soluzione. Nel raffreddamento il citrato d'argento riprecipita sotto forma di un fine precipitato cristallino costituito da aghi.

Accanto ai bastoncini a forma lenticolare appaiono talvolta tavole quadrate frequentemente sferette torbide (vedi fig. 68). Le soluzioni neutre dei citrati mostrano questo comportamento, se sono state in precedenza trattate con acido acetico.

I **citrati solidi** si comportano all'arroventamento nello stesso modo dei tartrati.



(ingrand. 120 volte)

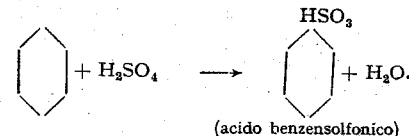
Fig. 68.

ACIDI AROMATICI.

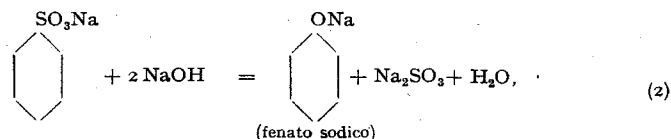


Il fenolo, detto anche impropriamente acido fenico, si trova nel catrame di carbon fossile nel quale fu scoperto da Runge.

Si prepara oggi sinteticamente partendo dal benzolo. Per questo scopo si tratta il benzolo con acido solforico concentrato:



Si neutralizza con soda l'acido benzensolfonico e lo si fonde con idrato sodico:



infine si libera il fenolo trattando il fenato con acido cloridrico.

Il fenolo si presenta in cristalli aghiformi, bianchi, che fondono a 41,5° se sono puri. Bolle a 150°. E' poco solubile in acqua (1 p. in 15): facilmente in alcool, etere, cloroformio.

Una soluzione acquosa di fenolo:

a) con **cloruro ferrico** dà una colorazione violacea che scompare per aggiunta di acido cloridrico. Questa reazione è data anche dall'acido salicilico. Il fenolo si distingue da questo perchè non sposta l'acido carbonico. Rendendo quindi alcalina con carbonato ammonico una soluzione di fenolo e acido salicilico ed estraendo con etere, si asporta solo il fenolo.

b) con **acqua di bromo in soluzione acida** dà un precipitato di tribromofenolo bianco-giallognolo, fusibile a 95°, solubile in alcool caldo e nell'idrato sodico o potassico. L'acqua all'ebollizione scioglie pochissimo il tribromofenolo. L'amalgama di sodio sottrae il bromo lasciando una soluzione di fenolo.

c) con **acido solforico e nitrico concentrati** (miscela solfonitrica) una goccia della soluzione concentrata, riscaldata fortemente, dà per diluizione in molta acqua un precipitato giallo o una colorazione gialla intensissima dovuta alla formazione di trinitrofenolo detto anche acido picrico.

d) con **ammoniaca e acqua di bromo** dà colorazione azzurro indaco che volge al rosso per aggiunta di acido cloridrico.

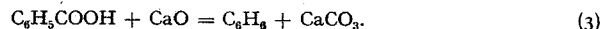
e) Per la **ricerca microchimica** del fenolo è appropriata la reazione b) del *tribromofenolo*.

Il tribromofenolo si separa dalle soluzioni diluite di fenolo in bastoncini leggermente colorati in giallo e da quelle meno diluite in ciuffi di lunghi aghi. Il tribromofenolo presenta un odore persistente e penetrante e sublima facilmente in begli aghi.

Una piccola quantità di fenolo si riconosce nel seguente modo: si porta una goccia della soluzione in esame sul porta-oggetti e a circa un cm. da questa una goccia di acido solforico concentrato addizionata di un granello di bromuro di potassio e di uno di clorato di potassio. Le due gocce vengono coperte con un piccolo vetro d'orologio e la goccia acida riscaldata debolmente. Dopo qualche secondo compaiono nella goccia in esame, se questa contiene fenolo, gli aghetti di tribromofenolo.

ACIDO BENZOICO

L'acido benzoico è costituito da lamine bianche splendenti che fondono a 120°, bollono a 250° e sublimano facilmente. Riscaldato con calce dà benzolo:



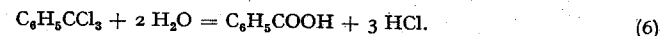
E' solubile in alcool e in etere, poco solubile nell'acqua fredda. Scaldato poco sopra i 100° in una capsula, volatilizza dando vapori che irritano la gola. Trova impiego in farmacia e industrialmente per la preparazione dell'azzurro d'anilina.

Per la sua preparazione si usano i seguenti processi:

a) Ossidazione del toluolo o dell'aldeide benzoica:



b) Saponificazione del benzotricloruro o fenilcloroformio:



La maggior parte dei benzoati sono solubili in acqua, quelli dei cationi deboli sono però praticamente insolubili.

Reazioni dell'ione $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}'$.

Una soluzione di benzoato sodico:

a*) con **acidi minerali diluiti** separa l'acido benzoico bianco cristallino, che si estrae con etere. Le soluzioni diluite non separano l'acido benzoico, però trattate con etere cedono a questo l'acido liberatosi.

b) con **nitrate argenteo** dà un precipitato di benzoato d'argento solubile nell'acqua calda, negli acidi e nell'ammoniaca.

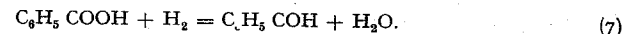
c) con **cloruro di bario** non dà precipitato nemmeno aggiungendo alcool.

d) con **acetato di piombo** dà un precipitato di benzoato di piombo $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ solubile in acido nitrico, nell'ossalico, con decomposizione parziale e nell'eccesso di reagente.

e*) con **cloruro ferrico** dà un precipitato di benzoato basico di ferro della composizione $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2 \cdot \text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_3$ voluminoso, roseo carnicino, solubile in acido cloridrico con separazione di acido benzoico.

f*) con **acqua ossigenata** in soluzione acetica si trasforma in acido salicilico, che dà con cloruro ferrico la colorazione violetta caratteristica di quest'ultimo. Scaldando a bagno maria fino all'ebollizione 4 cm³ della soluzione dell'acido benzoico con 0,2 cm³ d'acido acetico, 0,2 cm³ di soluzione di cloruro ferrico e 0,2 cm³ di soluzione di perossido d'idrogeno si forma, dopo 10 o 15 secondi, una colorazione violetta caratteristica dell'acido salicilico formatosi.

g) con **amalgama di sodio** in soluzione acida forma, per riduzione, aldeide benzoica riconoscibile dall'odore caratteristico di mandorle amare:



h) Per la **ricerca microchimica** dell'acido benzoico si provoca la formazione dell'acido libero.

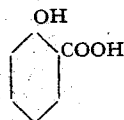
Dalle soluzioni dei benzoati si mette in libertà con un acido diluito l'acido benzoico (vedi a*) che seccato si può facilmente sublimare su un vetro portaoggetti in una aureola costituita da fini cristallini.

Le aureole sottili sono granulari, le aureole spesse mostrano su un fondo granulare gruppi di lamine madreperlacee. L'aureola si scioglie in cloroformio e benzolo. Dalle soluzioni in cloroformio cristallizzano delle forme a viticci, dalle soluzioni in benzolo ammassi di lamine ed aghi simili al muschio. Dalle soluzioni in acqua calda si

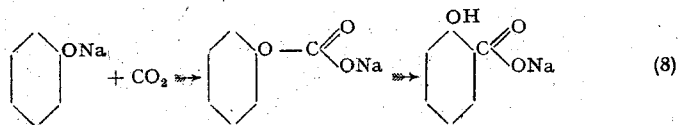
possono separare lamine a forma di rombo o di rettangolo; per la maggior parte si formano sul margine della goccia aggregati dendritici a prisma.

I **benzoati solidi** per arroventamento danno residuo carbonioso e svolgono vapori di odore irritante.

ACIDO SALICILICO



Si ottiene scaldando a 180° — 200° il fenato sodico in corrente di CO_2 :



Il salicilato sodico formatosi si tratta con acidi diluiti e si separa così l'acido salicilico.

L'acido salicilico si presenta in prismi incolori poco solubili in acqua fredda, abbastanza in quella calda. E' solubile in alcool, in etere ed in cloroformio. Fonde a 159° e poi sublima; ma riscaldato fortemente si decompone dando anidride carbonica e fenolo.

L'acido salicilico dà due serie di sali, detti neutri quelli in cui solo l'idrogeno del carbossile è salificato, basici quelli in cui è sostituito anche l'idrogeno dell'ossidril.

Le soluzioni dei salicilati neutri sono normalmente abbastanza dissociate, quelle dei basici sono anche idrolizzate. I sali neutri sono per la maggior parte solubili in acqua, dei basici solo gli alcalini.

Reazioni dell'ione $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}'$

Una soluzione non troppo diluita di salicilato di sodio:

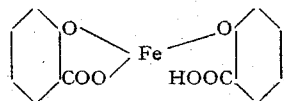
a*) con **acidi minerali diluiti** dà un precipitato bianco cristallino di acido salicilico, estraibile con etere.

b) con **nitrato d'argento** dà un precipitato bianco di salicilato d'argento $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOAg}$.

c) con **acetato di piombo** dà un precipitato bianco di salicilato $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO})_2\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$, solubile in molta acqua, in acido acetico, in eccesso di reattivo.

d) con **nitrato di bario** non si ha precipitato nemmeno per aggiunta di alcool e di ammoniacca.

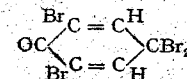
e*) con **cloruro ferrico** leggermente acido per acido acetico, si ha colorazione violetta intensa dovuta alla formazione del sale ferrico dell'acido disalicilferrico:



L'acido cloridrico e l'ammoniaca impediscono la reazione.

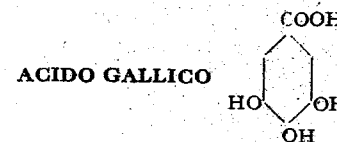
f) con la metà del suo volume di **acido solforico conc.** ed **alcool metilico** dà l'odore caratteristico del salicilato di metile.

g) con **acqua di bromo** dà un precipitato bianco fioccoso di tribromofenolo $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH}$; con grande eccesso si può avere un precipitato giallo della composizione:



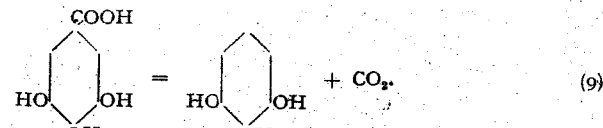
h) Per la **ricerca microchimica** si osserva la forma dei cristalli dell'acido salicilico che si separano, dalle soluzioni in idrato sodico e ammoniacca, lentamente per azione dell'acido acetico. Cristallizzano allora prismi corti, in parte rettangolari e colle estremità appannate, talvolta troncati da una faccia inclinata a 60° rispetto alla direzione dell'allungamento. I cristalli sono fortemente rifrangenti con un angolo di estinzione di 45° . L'acido cloridrico precipita in questo modo dalle soluzioni concentrate di salicilato di sodio sottili aghi con angolo di estinzione di 0° . Ben presto si formano spessi prismi rettangolari con estinzione inclinata che crescono di numero mentre gli aghi vanno scomparendo gradatamente. Se si scioglie l'acido salicilico in acqua calda per raffreddamento cristallizzano prismi spessi, come nella precipitazione coll'acido acetico, e poi precipitano d'un tratto, nel mezzo della goccia, aghi serrati. Dopo circa due minuti si osservano, nell'ammasso di aghi, dei prismi spessi e subito dopo si nota un movimento dovuto alla ridissoluzione di una parte degli aghi ed alla trasformazione di quelli già formati. In generale su questi ultimi si formano degli accrescimenti dentellati che si trasformano in prismi sorti inclinati con un angolo ottuso rispetto agli aghi, mentre contemporaneamente la polarizzazione diventa più intensa e mostra invece della estinzione parallela un angolo di estinzione di 45° .

I **salicilati solidi** si comportano all'arroventamento come i benzoati.



Si trova nelle noci di galla, nel thè, ecc. Si prepara dal tannino bollendo con acidi diluiti. Sinteticamente lo si può ottenere dall'acido bromiodiossibenzoico per fusione con potassa. Cristallizza con una molecola d'acqua in aghi bianchi poco solubili in acqua fredda, solubili in quella calda, nell'alcool e nell'etere.

Per riscaldamento a 220° circa perde anidride carbonica e si trasforma in pirogallolo:



All'aria imbrunisce perchè si ossida, in presenza di alcali l'imbrunimento è assai più rapido.

L'acido gallico si usa per fare inchiostri costituiti da una mescolanza di questo acido con solfato ferroso e con altre sostanze in quantità minori.

Reazioni dell'ione $C_6H_2(OH)_3COO'$.

Una soluzione di acido gallico:

a*) con **cloruro ferrico** dà una colorazione ed un precipitato azzurro-nero; a caldo si ha la riduzione del reattivo a sale ferroso.

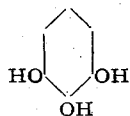
b) con **cloruro d'oro** o **nitrato d'argento** libera i corrispondenti metalli.

c) con **acqua di calce** in eccesso dà un precipitato bianco, che si trasforma, in seguito ad ossidazione per azione dell'ossigeno dell'aria, in azzurro e poi in verde; aggiungendo cloruro di bario e idrato potassico il precipitato è subito azzurro e diventa più cupo alla superficie.

d*) con la **soluzione di gelatina** non dà precipitato (diff. dall'acido tannico).

e) con **nitrito potassico** dà colorazione rossa che scompare lentamente; con acido nitrico si ha la stessa colorazione che rapidamente diviene gialla.

PIROGALLOLO O ACIDO PIROGALLICO



Abbiamo visto come si forma per riscaldamento dall'acido gallico e quindi la ragione del nome. E' cristallino, incolore, solubile nell'acqua, nell'etere e nell'alcool. In soluzione acida non si altera, mentre in soluzione alcalina assorbe avidamente l'ossigeno e diventa rapidamente rosso-bruno.

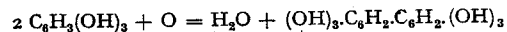
Una soluzione di pirogallolo:

a*) con **cloruro ferrico** dà colorazione rossa (diff. dall'acido gallico e tannico).

b) con **solfato ferroso** dà colorazione azzurra (diff. dall'acido tannico).

c) con **acqua di calce** si colora prima in azzurro poi in bruno.

d) con **idrati alcalini** in presenza dell'ossigeno dell'aria forma dapprima dell'esaossidifenile:

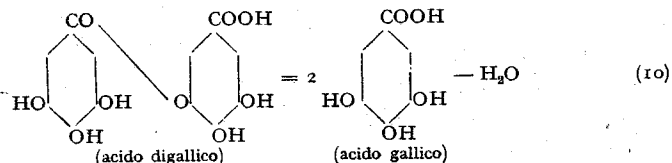


che si decompone poi in anidride carbonica, acido acetico ed in composti bruni o neri di costituzione assai complessa.

e) con **acetato di piombo** dà un sale basico, $C_6H_3(OH)_2OPb(OH)$, bianco che precipita.

ACIDO TANNICO

L'acido tannico è il principale costituente del tannino e si può considerare come un glucoside dell'estere parziale dell'acido gallico detto anche acido digallico:



Si hanno però diversi acidi digallici ed anche altre condensazioni più complesse dell'acido digallico. Di questi composti ne esistono in molti vegetali appunto come glucosidi cioè come prodotti di reazione di questi acidi col glucosio. Un tannino abbastanza frequente è ad es. il penta.m.digalloilglucosio:



L'acido tannico è una sostanza bianca, amorfa, solubile in acqua, insolubile in etere e in alcool. La soluzione acquosa dell'acido tannico all'aria imbrunisce; se la soluzione è alcalina assume colorazione giallo bruna, che per agitazione passa al giallo rosso.

Una soluzione di acido tannico:

a*) con **soluzione di gelatina** dà precipitato bianco, solubile in eccesso di reagente.

b*) con **cloruro ferrico** dà precipitato nero-azzurro di tannato ferrico.

c) con **solfato ferroso** non dà colorazione se non dopo un certo tempo per l'ossidazione del sale ferroso a ferrico.

d) col **cloruro d'oro**, col **nitrato d'argento**, col **liquido di Fehling** agisce da riducente.

e) con eccesso di **acqua di calce** dà precipitato bianco che passa all'azzurro e al grigio.

f) con **nitrito potassico** dà precipitato bianco, solubile in molta acqua.

g) con **acido nitrico** dà colorazione rossa che diminuisce d'intensità col tempo.

RICONOSCIMENTO DEGLI ANIONI

La ricerca degli anioni deve essere eseguita dopo quella dei cationi perchè da questa si traggono, sulla natura degli acidi presenti, delle deduzioni assai importanti che ne facilitano la ricerca. Così si può avere:

dalla ricerca dei cationi:

assenza di cromo
 » » arsenico
 » » antimonio
 » » manganese

conclusioni:

assenza di CrO_4'' e $\text{Cr}_2\text{O}_7'''$.
 » » AsO_3''' e AsO_4''' .
 » » SbO_3' e $\text{Sb}_2\text{O}_7''''$.
 » » MnO_4'' e MnO_4' .

D'altro lato la solubilità della sostanza messa in relazione colle basi trovate è assai importante per escludere la presenza di determinati acidi. Esempi:

presenza di bario: sostanza solubile in acqua o negli acidi diluiti,
assenza di SO_4'' .

presenza di argento: sostanza solubile in acqua od in acido nitrico,
assenza di Cl' , Br' , I' , CN' , CNS' , $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$, $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$.

presenza di calcio: sostanza solubile in acqua,
assenza di CO_3'' , $\text{C}_2\text{O}_4''$, PO_4''' ecc.

Se non si osserva separazione di zolfo o cambiamento di colorazione nel trattamento con idrogeno solforato in soluzione acida, si esclude la presenza di NO_3' , MnO_4' , CrO_4'' , $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$ e di altri acidi ossidanti.

Se sono presenti metalli alcalino terrosi e non si ha precipitato al 3° gruppo, si esclude la presenza di PO_4''' , SiO_3'' , $\text{C}_2\text{O}_4''$, $\text{B}_4\text{O}_7''$, F' , ecc.

Per la ricerca degli acidi si deve operare sopra una soluzione che non contenga altri cationi all'infuori degli alcalini; se la sostanza primitiva contiene altri cationi questi si devono eliminare, procedendo nel modo detto sotto.

Si devono allontanare i cationi, all'infuori degli alcalini, perchè spesso disturbano la ricerca degli anioni. In molti casi questo non sarebbe indispensabile, ma siccome non abbiamo delle regole semplici per stabilirlo, così è sempre conveniente fare l'eliminazione.

PREPARAZIONE DELLA SOLUZIONE PER LA RICERCA DEGLI ANIONI.

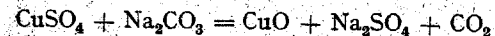
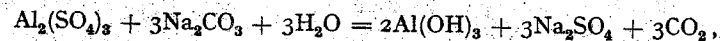
La sostanza contiene solo cationi alcalini:

a) è solubile nell'acqua, se la soluzione è neutra si impiega direttamente per la ricerca degli anioni. Se è alcalina si neutralizza la maggior parte con acido nitrico diluito ed una parte con acido acetico o solforico (per la ricerca dell'acido nitrico). Un precipitato bianco che si può formare nella neutralizzazione può provenire dalla presenza di un alluminato, di uno stannato, di un antimoniato o di un silicato alcalino.

b) è insolubile nell'acqua, nella parte insolubile possono essere contenuti gli anioni ClO_4' , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6''$, SiF_6'' , $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7''$, PtCl_6'' (ed anche PO_4''' in presenza di litio). Si caratterizzano con qualche reazione speciale.

Sono pure insolubili nell'acqua, anche se non sono presenti metalli pesanti (1) le sostanze contenenti: boro, fosforo, zolfo, carbonio, silicio elementari, biossido di silicio e certi composti tra metalloidi, come: SiC , PN . Si riconoscono con reazioni speciali.

La sostanza contiene dei metalli pesanti. — In questo caso, sia che la sostanza sia solubile o insolubile nell'acqua, si opera nel seguente modo: 2,5 gr. di essa finemente polverizzata si trattano con 25 cm³. di soluzione di carbonato sodico (3 norm.) e si fanno bollire lentamente per un'ora in un crogiolo di porcellana coperto. I cationi dei metalli pesanti sono insolubilizzati allo stato di carbonati, idrati od ossidi:



e si ritrovano nel residuo eventualmente assieme a qualche sale difficilmente decomponibile. La soluzione contiene i sali alcalini degli anioni, contenuti nella sostanza da analizzare, assieme ad un eccesso di carbonato sodico. Durante questo trattamento si debbono seguire le seguenti avvertenze:

1° Se la sostanza da analizzare contiene molti sali di ammonio bisogna scaldare all'ebollizione fino alla eliminazione completa dell'ammoniaca.

2° Per evitare i ritardi d'ebollizione della soluzione dei sali alcalini, che danno luogo a sussulti, è conveniente mettere nella soluzione qualche capillare di vetro o dei grani di pietra pomice.

3° L'acqua evaporata durante l'ebollizione deve venire di tempo in tempo sostituita con acqua distillata.

(1) Si indicano quà col nome di metalli pesanti tutti gli elementi a carattere metallico esclusi gli alcalini.

TRATTAMENTO DEL PRECIPITATO.

Il precipitato filtrato e lavato può contenere, come abbiamo visto, accanto ai metalli pesanti alcuni anioni che formano con i primi sali difficili da decomporre; rispetto a tale comportamento, questi anioni si seguono nell'ordine decrescente seguente:

- 1° fosfati
- 2° arseniti
- 3° arseniati
- 4° ferricianuri
- 5° ferrocianuri
- 6° solfati e cromati (BaSO_4 e PbCrO_4 soltanto)
- 7° silicati
- 8° solfuri.

In presenza di questi anioni (constatati nei saggi per via secca o nella ricerca dei cationi) è consigliabile di eseguire una seconda ebollizione con idrato sodico.

In tutti i casi si deve conservare il residuo sul quale si possono eventualmente ricercare, con qualche reazione particolare, questi anioni difficili da spostare.

TRATTAMENTO DEL FILTRATO.

Il filtrato non viene talvolta completamente liberato dai metalli pesanti col trattamento con carbonato sodico. Ciò si può verificare quando la sostanza contiene dei cationi che, con gli anioni presenti, formano complessi (es. il cromo con l'acido ossalico, l'alluminio, il ferro ed il rame con l'acido tartarico, il nichelio coi cianuri, l'uranile con i carbonati alcalini).

Con ciò le proprietà degli anioni possono essere completamente mascherate, cosicchè la eliminazione dei cationi è assolutamente richiesta.

Non si può dare una regola generale sul modo con cui superare queste difficoltà. In molti casi si può raggiungere lo scopo precipitando con idrogeno solforato. L'idrogeno solforato viene naturalmente eliminato per riscaldamento prima della ricerca degli anioni. Il liquido dopo il trattamento con idrogeno solforato non può servire per la ricerca degli ioni SO_3'' e SO_4'' .

Ciò d'altronde non ha importanza, giacchè questi anioni non formano complessi oppure solo in quantità così piccola che, anche se la precipitazione dei cationi con carbonato di sodio non è stata completa, le loro reazioni di identificazione si ottengono sempre.

Gli anioni coi quali si devono prendere in considerazione le sudette difficoltà sono: CN' , $\text{C}_2\text{O}_4''$ e $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6''$.

Il filtrato del trattamento con carbonato di sodio (all'occorrenza sbarazzato dell'alluminio, del rame e del ferro) è diviso in due porzioni che vengono neutralizzate l'una con acido nitrico diluito, l'altra con l'acido acetico pure diluito.

Per la ricerca di NO_3' e degli anioni facilmente ossidabili si impiega la parte neutralizzata con acido acetico; per la ricerca dell'anione acetico quella con acido nitrico. Per tutti gli altri si può operare indifferentemente sull'una o sull'altra.

Nella neutralizzazione si aggiunge un piccolo eccesso di acido (quanto è richiesto perchè la carta al tornasole divenga debolmente ma nettamente rossa) si riscalda per alcuni minuti ed in seguito si neutralizza la soluzione con idrato sodico. Con ciò si ottiene la decomposizione dei carbonati.

Si deve tenere conto che alcuni sali possono essere decomposti (es. i cianuri con sviluppo di acido cianidrico, i tiosolfati e i polisolfuri con separazione di zolfo, certi solfosali dei cationi del secondo gruppo con separazione di solfuri).

Se sono presenti tiosolfati è conveniente lasciare la soluzione leggermente alcalina oppure operare la ricerca sopra un estratto acquoso della sostanza, trattando poi con carbonato sodico la parte rimasta indisciolta. Lasciando la soluzione alcalina si deve ricordare che nel precipitato, solubile in acido acetico, che la soluzione dà cogli ioni Ba'' , Pb'' , Ag' , può essere contenuto l'ione carbonico.

I solfiti ed i nitriti non vengono decomposti se la neutralizzazione è fatta con acido acetico diluito freddo.

Se è presente contemporaneamente un nitrito ed un sale d'ammonio, in presenza di acidi si ottiene uno svolgimento d'azoto per cui il nitrito viene scomposto. Se la sostanza contiene sali d'ammonio e svolge con acido solforico diluito vapori rosso bruni (vedi pag. 239 α^*) si deve riscaldarla, prima dell'aggiunta d'acidi, con carbonato sodico fino a che non sviluppa più ammoniacca.

Talvolta nella neutralizzazione si forma un precipitato dovuto al separarsi di alcuni componenti che stavano in soluzione nell'eccesso di carbonato sodico.

Questo si verifica per es. coi sali di alluminio, di zinco, di rame, di piombo, di stagno e di altri, se è stato usato un forte eccesso di carbonato sodico, cosicchè i predetti cationi passano allo stato di anioni (alluminati, zincati, piombiti, stanniti).

Per questo è prescritto di limitare l'aggiunta della soluzione di carbonato sodico alla quantità suindicata, benchè per altri motivi l'aggiunta di un eccesso di carbonato renderebbe la trasformazione del sale più completa. Quando l'eccesso di carbonato alcalino viene decomposto dagli acidi, precipita nuovamente il metallo pesante sciolto nell'eccesso. Si può formare nella neutralizzazione un precipitato anche quando la soluzione contiene alcuni cianuri doppi quali $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ e $\text{KAg}(\text{CN})_2$.

Si deve inoltre tenere presente la possibilità che anche qualche anione venga in parte precipitato nel rendere neutra la soluzione. Questo si può verificare quando si decompone con carbonato sodico il ferrocianuro di rame o quello di zinco. Il filtrato contiene allora l'anione ferrocianidrico ed alquanto carbonato di rame o di zinco (allo stato di carbonato di rame e sodio o di zinco e sodio). Nella neutralizzazione non precipitano i carbonati di zinco o di rame, bensì i corrispondenti ferrocianuri che sono pochissimi solubili.

In questo caso si ricerca l'anione ferrocianidrico, con l'aggiunta di cloruro ferrico prima della neutralizzazione, allora precipita nella acidificazione l'azzurro di Berlino. Nella ricerca dell'anione ferricianidrico con solfato ferroso, anche esente da sale ferrico, bisogna osservare che l'idrato ferroso assorbendo l'ossigeno dall'aria passa a ferrico e ciò porterebbe a ritenere presente l'ione ferricianidrico, se originariamente era presente l'anione ferrocianidrico. Questo si può evitare aggiungendo la soluzione non neutralizzata degli anioni alla soluzione di solfato ferroso fortemente acidificata con acido solforico. Se si ottiene subito un precipitato azzurro cupo è sicura la presenza dell'ione ferricianidrico.

SEPARAZIONE DEGLI ANIONI.

Caratteri del procedimento. — La separazione degli anioni si compie sopra la soluzione preparata nel modo detto avanti. La ricerca deve essere però condotta in modo diverso da quella dei cationi, perchè, pur suddividendosi anche gli anioni in gruppi secondo la somiglianza delle loro proprietà, i diversi gruppi e gli anioni di ciascuno di essi non possono sempre essere separati gli uni dagli altri in modo perfettamente sistematico. Perciò le prove d'identificazione dei diversi anioni non possono essere fatte che in parte su tale soluzione.

Il procedimento è il seguente: la soluzione in esame, neutralizzata, viene a differenti porzioni trattata successivamente con cloruro di bario o acetato di piombo oppure con nitrato d'argento. Il nitrato d'argento viene impiegato in soluzione diluita (circa 1:10 norm.). La comparsa di precipitati ed il comportamento di questi rispetto agli acidi costituisce il criterio per il riconoscimento dei diversi gruppi. Gli anioni contenuti nei singoli gruppi sono separati in modi diversi. Su questo argomento diremo nei successivi capitoli.

Il criterio della suddivisione degli anioni nei diversi gruppi è il seguente:

I Gruppo

SO_4''	pag. 234	Cogli ioni Ba'' danno precipitato insolubile in acido cloridrico ed in acido acetico. Con gli ioni Pb'' si comportano in modo analogo, mentre col catione argento non danno precipitato
SiF_6''	» 269	

II Gruppo

$\text{C}_2\text{O}_4''$	pag. 283	Danno precipitato con tutti e tre i cationi Ba'' , Pb'' e Ag' (eccetto l'ione fluoro che non dà precipitato coi sali solubili d'argento).
F'	» 211	
CrO_4'' e		
$\text{Cr}_2\text{O}_7''$	» 235	Il precipitato non viene sciolto dall'acido acetico, facilmente invece dall'acido nitrico. Il precipitato dei sali di bario si scioglie anche nel cloridrico.
SO_3''	» 229	
$\text{S}_2\text{O}_3''$	» 231	

III Gruppo

PO_4'''	pag. 248	Gli anioni di questo gruppo danno precipitato con tutti i tre cationi predetti (Ba'' , Pb'' e Ag').
AsO_4'''	» 252	Cogli arseniti, borati e carbonati la precipitazione in generale è incompleta. Il precipitato si scioglie già nell'acido acetico e quindi a maggior ragione nel nitrico. Coi silicati si osserva un comportamento particolare (vedi pag. 268).
AsO_3'''	» 251	
BO_2'	» 272	
SiO_3''	» 266	
CO_3''	» 256	
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6''$	» 285	

IV Gruppo

Cl'	pag. 213	Tutti questi anioni danno con l'ione Ag' un precipitato insolubile nell'acido nitrico, solubile nell'ammoniaca (eccetto AgI , $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ e Ag_2S) e con particolare facilità nel cianuro potassico (eccetto Ag_2S). Cogli ioni Ba'' gli anioni di questo gruppo non danno precipitato. Coi sali di piombo danno invece un precipitato insolubile nell'acido nitrico diluito.
Br'	» 216	
I'	» 218	
CN'	» 259	
$\text{Fe}(\text{CN})_6''''$	» 263	
$\text{Fe}(\text{CN})_6'''$	» 265	
ClO'	» 220	
CNS'	» 261	
S''	» 225	

V Gruppo

NO_3'	pag. 241	Se la soluzione di questi anioni non è molto concentrata essa non dà precipitato con nessuno dei tre ioni usati come reagenti. Se un precipitato si forma è assai scarso e si scioglie per aggiunta di acqua.
NO_2'	» 238	
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$	» 282	
ClO_3'	» 222	
ClO_4'	» 223	

Il riconoscimento dei singoli gruppi si compie, secondo queste vedute, senza difficoltà se sono presenti solo anioni di un gruppo. Nel caso che si trovino, gli uni accanto agli altri, anioni di più gruppi si può riconoscere facilmente il primo gruppo perchè il precipitato dei sali di bario è insolubile in acido cloridrico e in acido nitrico. Analogamente si possono riconoscere facilmente gli anioni del quarto gruppo perchè il precipitato dei sali d'argento è insolubile in acido nitrico.

Gli anioni del quinto gruppo bisogna cercarli sempre con reazioni specifiche.

Alquanto difficoltà presenta il riconoscimento del secondo gruppo accanto al primo e del terzo accanto al secondo, perchè è basato sulla solubilità di una parte del precipitato nell'acido nitrico oppure nell'acido acetico, cosa in genere facile da constatare, ma che può risultare particolarmente difficile quando gli anioni del secondo o del terzo gruppo costituiscono solo una piccola frazione del precipitato totale. La precedente difficoltà viene tuttavia diminuita dal fatto che la maggior parte degli ioni che costituiscono questi gruppi sono stati riconosciuti nella ricerca dei cationi (così l'ione cromato, arseniato, arsenito) o nei saggi preliminari (solfito, tiosolfato, carbonato). I più importanti indizi utilizzabili per questo scopo sono:

a) **Cromati e bicromati:** la soluzione rispettivamente gialla o giallo-aranciata diventa verde per trattamento con acido solfidrico, il cambiamento di colore è accompagnato da una separazione di zolfo.

b) **Solfitti:** sviluppano, per acidificazione, anidride solforosa (confr. pag. 229 a*).

c) **Tiosolfati**: contemporaneamente alla anidride solforosa danno separazione di zolfo (confr. pag. 232 a*)).

d) **Fosfati ed arseniati**: danno con molibdato ammonico ed acido nitrico un precipitato giallo canarino (vedi pag. 249 i*) e 253 e)).

e) **Arseniati ed arseniti**: danno odore agliaceo per riscaldamento sul carbone (confronta pag. 80) e con l'idrogeno solforato danno precipitato giallo.

f) **Silicati**: danno scheletro siliceo alla perla al sal di fosforo (confr. pag. 82) e svolgono fluoruro di silicio con acido solforico e fluoruro potassico (pag. 269).

g) **Carbonati**: danno effervescenza con acidi (vedi pag. 258).

h) **Borati**: danno con l'alcool e acido solforico il borato d'etile (pag. 273).

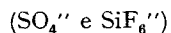
i) **Tartrati**. anneriscono per riscaldamento allo stato solido e danno vapori empireumatici (pag. 287).

Per riconoscere gli anioni del secondo gruppo accanto a quelli del primo serve il fatto che, se alla soluzione neutra si aggiunge un eguale volume di soluzione di solfato di calcio, si ottiene, per riscaldamento, un precipitato che per aggiunta di acido acetico non scompare. Non tutti gli anioni del secondo gruppo mostrano però questo comportamento; così non danno questa reazione i tiosolfati, i cromati e i bicromati. D'altronde questi anioni presentano le reazioni caratteristiche sopra indicate per cui si possono facilmente riconoscere.

Le maggiori difficoltà si presentano per riconoscere gli anioni del terzo gruppo accanto a quelli del secondo o del primo. Siccome i sali di bario degli anioni del terzo gruppo non sono molto insolubili i saggi generali per questo gruppo non hanno la stessa importanza che per gli altri.

Un procedimento sistematico d'orientamento per riconoscere quali sono i gruppi di anioni presenti, basato sui caratteri precedenti, è riassunto nelle tabelle IX e X.

ANIONI DEL PRIMO GRUPPO.



Gli anioni di questo gruppo si possono distinguere nel seguente modo:
a) **Solfati**. — Danno la reazione dell'hepar (pag. 84). Un comportamento analogo presentano anche gli altri composti contenenti zolfo, per cui, se non è stata esclusa la presenza di solfiti, tiosolfati, solfocianati, solfuri e persolfati, questa ricerca deve essere fatta sopra il precipitato ot-

TABELLA IX. — Saggio d'orientamento con cloruro di bario.

Si tratta qualche cm. ³ della soluzione degli anioni (neutralizzata con acido acetico) con cloruro di bario in eccesso:	Si forma un precipitato Si acidifica con acido acetico e si scalda:		Residuo Si tratta con acido cloridrico e si scalda:		Il precipitato non si scioglie Presenza di acidi del I gruppo. Si filtra e si neutralizza il filtrato con idrato sodico diluito:		Si forma precipitato Presenti gli acidi del II gruppo.	
	Il precipitato non si ridisciolle Presenza degli acidi del I e II gruppo si filtra:		Il filtrato si neutralizza con idrato sodico:		Il precipitato non si scioglie Presenza di acidi del I gruppo. Si filtra e si neutralizza il filtrato con idrato sodico diluito:		Non si forma precipitato Assenti gli acidi del II gruppo.	
Non si forma nessun precipitato Assenti tutti gli acidi dei gruppi I, II e III.	Si forma precipitato Presenza degli acidi del III gruppo.		Non si ha precipitato Assenza degli acidi del III gruppo.		Il precipitato si scioglie Assenza degli acidi del I gruppo.		Si forma precipitato Presenti gli acidi del II gruppo.	

TABELLA X. — Saggio d'orientamento con nitrato d'argento.

Si trattano alcuni cm. ³ della soluzione neutra degli anioni con eccesso di nitrato d'argento:	
Non si forma alcun precipitato Assenti gli acidi del II, III e IV gruppo.	Si forma un precipitato Se la soluzione era molto concentrata il precipitato può contenere $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$, AgNO_2 , Ag_2SO_4 . Si tratta con acqua e si scalda:
Il precipitato si scioglie Assenza degli acidi del II, III e IV gruppo.	Il precipitato non è sciolto Indizio della presenza di acidi del II, III e IV gruppo. Si acidifica con acido acetico e si riscalda:
Il precipitato si scioglie Assenza degli acidi del II e IV gruppo. Presenza di quelli del III.	Il precipitato non si ridiscoglie Presenza degli acidi del II e IV gruppo. Si filtra:
Soluzione si tratta a goccia a goccia con idrato ammonico diluito:	Residuo si tratta con acido nitrico e si scalda:
Si forma precipitato giallo: Ag_3AsO_3 Ag_3PO_4 bruno: Ag_3AsO_4 bianco: $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_5$	Il residuo si scioglie Assenza del IV gruppo. Presenza degli acidi del II gruppo.
Non precipita Assenza degli acidi del III gruppo.	Il residuo non si scioglie Presenza di acidi del IV gruppo. Si filtra ed al filtrato si aggiunge a goccia a goccia idrato ammonico:
	Si ha precipitato rosso: Ag_2CrO_4 bianco: $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ Ag_2SO_4
	Non si ha precipitato assenza degli acidi del III gruppo.

tenuto, in soluzione cloridrica, coi sali di bario. Il precipitato di sale di bario (ottenuto all'ebollizione) viene lavato, seccato ed in esso ricercata la presenza del solfato mediante la reazione dell'hepar oppure colla riduzione con magnesio descritta a pag. 84.

I tiosolfati in seguito all'aggiunta di acidi separano dopo alcuni minuti dello zolfo, che può mascherare un piccolo precipitato di solfato di bario oppure essere scambiato con esso. Per evitare questi errori conviene operare nel seguente modo:

La soluzione neutra viene trattata con nitrato di stronzio. Così precipita il solfato che può contenere solfito, ma non il tiosolfato. Il precipitato che può contenere solfito e solfato di stronzio viene filtrato, lavato e trattato con acido cloridrico diluito, per portare in soluzione il solfito. Il residuo di solfato di stronzio, che non si è sciolto nel trattamento con acidi, viene ben lavato ed in esso si cerca lo zolfo colla reazione dell'hepar o per riduzione con magnesio.

Se sono presenti solfuri o polisolfuri si separa tuttavia con acidi lo zolfo. I solfuri si eliminano, come è detto nel capitolo successivo, col cloruro o nitrato di zinco.

b) I fluosilicati si possono identificare colla precipitazione coi sali di potassio (pag. 270 f*). Inoltre il precipitato di fluosilicato di bario, ottenuto in presenza di acido cloridrico, seccato e trattato con acido solforico concentrato svolge acido fluoridrico e tetrafluoruro di silicio, che si può riconoscere per il suo comportamento rispetto ad una goccia d'acqua sospesa ad una bacchetta di vetro (pag. 270 b*).

Dobbiamo ricordare che il fluosilicato viene decomposto nelle soluzioni alcaline con separazione di acido silicico (vedi pag. 270). Si deve quindi eseguire la precipitazione con sale di bario sopra un estratto acquoso oppure leggermente acido della sostanza.

In certe condizioni la precipitazione di acido silicico unita al riconoscimento dell'acido fluoridrico può servire come indizio della presenza dell'acido fluosilicico.

ANIONI DEL SECONDO GRUPPO.

($\text{C}_2\text{O}_4''$, F' , CrO_4'' , $\text{Cr}_2\text{O}_7''$, SO_3'' e $\text{S}_2\text{O}_3''$)

Per distinguere fra loro gli anioni di questo gruppo servono le seguenti proprietà:

a) Ossalati. Il sale solido sviluppa, per riscaldamento con acido solforico concentrato, ossido di carbonio (vedi pag. 284 b). Questo indizio non è però molto sicuro specialmente se l'ossalato è in piccola quantità. Inoltre anche i formati, i tartrati e altre sostanze danno, nelle stesse condizioni, ossido di carbonio. Invece anche in piccola quantità l'ione ossalico si può riconoscere per la sua ossidabilità con permanganato in soluzione solforica e conseguente sviluppo di anidride carbonica. (confronta pag. 284 g)

Per riconoscere gli ossalati accanto agli altri anioni di questo gruppo e accanto ai tartrati, il cui sale di bario ha un comportamento assai simile a quello dell'ossalato, si procede nel seguente modo:

La soluzione neutra viene trattata a gocce con una soluzione di iodio in ioduro potassico fino alla comparsa di una debole colorazione gialla, per ossidare a solfati i solfiti eventualmente presenti. In questa ossidazione si formano ioni idrogeno, perciò per identificare i solfiti si constata se la soluzione è diventata acida. In tal caso si neutralizza con ammoniaca fino a reazione debolmente alcalina. In seguito si tratta con un volume eguale di soluzione di solfato di calcio e si riscalda (¹) (se è necessario si filtra prima di aggiungere il solfato). Se si forma un precipitato si deve ricercare se esso si scioglie per aggiunta di alcuni cm.³ di acido acetico (quanto ne basta perchè il liquido ne presenti nettamente l'odore). Questo si verifica se sono presenti degli acidi del terzo gruppo.

Già piccole quantità di ioni ossalici danno, in queste condizioni, un precipitato cristallino facilmente riconoscibile.

Per differenziare l'ione ossalico dall'ione fluoro il precipitato rimasto indisciolto nell'acido acetico viene raccolto su un filtro e sciolto in acido cloridrico diluito e leggermente caldo. La soluzione si pone in un palloncino di distillazione nel quale, mediante un imbuto a rubinetto, si fa scendere la soluzione acida di permanganato; immergendo il pallone in un bicchiere contenente acqua calda, in presenza di acido ossalico, si ha uno sviluppo di anidride carbonica che si riconosce con acqua di bario.



(ingrand. 120 volte)
Fig. 69.

Con piccolissime quantità di precipitato il riconoscimento dell'acido ossalico può essere fatto per via microchimica. Si pone a questo scopo una piccola quantità del precipitato su un portaoggetti e si tratta con una goccia di acido nitrico diluitissimo (l'acido nitrico deve avere la concentrazione appena sufficiente a sciogliere il precipitato). Dopo aver scaldato la goccia si aggiunge un granello finemente polverizzato di nitrato di piombo e si lascia raffreddare. Nella zona di diffusione si formano aghi di ossalato di piombo, che sono spesso accresciuti a ciuffi e, per rapida formazione, mostrano facilmente forme di accrescimento irregolari. Per cristallizzazione lenta appaiono cristalli a forma di bastoncini che possono pure talvolta essere accresciuti a ciuffo (vedi fig. 69). Col tempo anche gli aggregati di aghetti si sciolgono e si trasformano in bastoncini terminati da facce inclinate rispetto alla direzione dell'allungamento. Questa ricerca riesce anche se, accanto all'ossalato di calcio, è presente un eccesso non troppo grande di fluoruro.

La prova col permanganato, oppure la ricerca microchimica, può essere omessa se la ricerca del fluoruro (descritta sotto) è negativa, tuttavia essa non si può trala-

(¹) Precipitano subito per riscaldamento con una soluzione di solfato di calcio solo gli ioni SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- . Il tiosolfato ed il tartrato di calcio richiedono per precipitare una concentrazione di ioni calcio superiore a quella contenuta nella soluzione satura di solfato di calcio.

Per eliminare l'ione solfito, che come l'ossalico scolora il permanganato, lo si ossida in ambiente neutro con soluzione di iodio. È richiesta la neutralizzazione con ammoniaca, per non nuocere alla precipitazione dell'ossalato e del fluoruro di calcio. Il riscaldamento è essenziale perchè con piccole quantità la precipitazione a freddo è assai lenta. In questo modo si possono riconoscere piccole quantità di fluoruro e di ossalato accanto a grandi quantità di altri anioni affini.

sciare se è stata ottenuta una quantità di precipitato assai piccola, perchè esiste la possibilità che accanto agli altri sali, il fluoruro sia presente in piccola quantità cosicchè la sua ricerca risulti negativa.

b) **Fluoruri.** — I fluoruri possono essere riconosciuti facilmente per il loro comportamento rispetto all'acido solforico concentrato (confronta pag. 213).

In presenza di fluosilicati (pag. 269) si precipita con una soluzione di solfato di calcio, come in a) ricercando su una parte del precipitato il fluoruro, sull'altra l'ossalato (confr. pag. precedente).

Se sono presenti borati si deve modificare la reazione precedente operando nel seguente modo: La soluzione in esame viene riscaldata per qualche tempo (5-10 minuti) con una miscela costituita da un volume di acido acetico diluito, un volume di soluzione concentrata di cloruro di calcio e due volumi di glicerina. Mentre l'ione fluoro precipita allo stato di fluoruro di calcio, l'ione dell'acido borico rimane in soluzione allo stato di complesso con la glicerina. Il residuo, oppure il precipitato ottenuto, viene filtrato e lavato, prima con una soluzione di cloruro di calcio, poi con acqua. Dopo forte essiccamento il residuo viene tolto dal filtro e in esso ricercato nel modo detto sopra il fluoruro con acido solforico concentrato.

c) **Cromati e bicromati.** Si riconoscono facilmente dal colore caratteristico del precipitato dei sali di bario. Piccole quantità si svelano facilmente colla reazione del perossido d'idrogeno (pag. 236 a*) o con la ricerca microchimica allo stato di cromato d'argento (pag. 99).

d) **Solfiti e tiosolfati.** Se sono presenti solfiti oppure tiosolfati per aggiunta di acidi forti (alla soluzione oppure al sale solido) si sviluppa anidride solforosa che colora in verde la carta imbevuta di cromato (confr. pag. 229 a*). Coi tiosolfati si ottiene inoltre una separazione di zolfo (¹). Per i solfiti è caratteristico il comportamento col nitro-prussiato sodico (pag. 230 l*).

Sia i solfiti che i tiosolfati possiedono la proprietà di scolorare la soluzione di iodio. Si differenziano pel fatto che la soluzione diventa acida nell'ossidazione dell'ione solfito (pag. 230 l*), rimane neutra in quella del ione tiosolfato (pag. 233 i*). Se contemporaneamente è presente tiosolfato la ricerca del solfito si conduce nel seguente modo: la soluzione neutralizzata, oppure in molti casi un estratto acquoso della sostanza che ordinariamente non richiede la neutralizzazione, viene trattata goccia a goccia con una soluzione di iodio, finchè la colorazione di questo persiste. Un eventuale eccesso di iodio, che rende difficile il riconoscimento della reazione acida, può essere allontanato con una piccola quantità di tiosolfato. Dopo di che si ricerca il comportamento della soluzione riguardo alla carta al tornasole. Se la carta

(¹) La separazione di zolfo è un criterio sufficiente per il riconoscimento dei tiosolfati solo se non è accompagnato da sviluppo di acido solfidrico (presenza di polisolfuri). Esistono anche altri elettroliti (polionati) che svolgono anidride solforosa e separano zolfo, ma questi composti sono assai poco frequenti e d'altronde separano zolfo con tale lentezza che è difficile scambiarli coi tiosolfati.

azzurra diventa rossa la soluzione conteneva ioni solfito. La comparsa della reazione acida si riconosce più comodamente usando la soluzione di tornasole. Si pongono allora alcune gocce dell'indicatore nella soluzione in esame finché questa assume una colorazione nettamente riconoscibile. Nei casi dubbi, ossia in presenza di piccolissime quantità di ioni solfito, si fa una prova di confronto nella quale si ossida alquanto tiosolfato puro con soluzione di iodio.

In presenza di arseniti non può servire questo criterio perché anche nella loro ossidazione con l'iodio si formano ioni idrogeno (vedi pag. 252 c*). Gli arseniti possono anche disturbare la ricerca dei tiosolfati. Se la soluzione di tiosolfato contiene contemporaneamente arsenito non si separa per acidificazione zolfo, bensì compare dopo molto tempo alla temperatura ordinaria, dopo breve tempo per riscaldamento, un precipitato giallo fino. Il precipitato è facilmente sciolto dall'ammoniaca e dagli idrati alcalini e contiene arsenico, per cui si deve ritenere sia del solfuro d'arsenico forse mescolato con zolfo. Questo comportamento, nel caso che non siano presenti polisolfuri e l'arsenico sia stato identificato come catione, può servire come un indizio della presenza di tiosolfati. Per la ricerca dell'ione solfito in presenza di arseniti confrontare e).

e) **Solfuri, solfiti e tiosolfati.** Se è presente solfuro (riconoscibile dallo sviluppo di idrogeno solforato per aggiunta di acidi) non si può usare il processo descritto in d) per la ricerca dei solfiti, perché anche nell'ossidazione dei solfuri con l'iodio si formano ioni idrogeno. Si procede allora nel seguente modo:

La soluzione (senza essere prima neutralizzata) si tratta con una soluzione concentrata di cloruro o nitrato di zinco fino a che un'ulteriore aggiunta non dà più precipitato di solfuro di zinco. Il liquido filtrato si addiziona di nitrato di stronzio e si lascia riposare per 12 ore, dopo di che si filtra il solfito di stronzio separatosi. Si lava il precipitato con acqua fredda, e lo si scioglie versando sul filtro acido cloridrico diluito, si ricerca l'acido solforoso nel filtrato aggiungendo una soluzione di iodio.

Se è presente solfato di stronzio lo si riconosce per il fatto che il precipitato non è completamente solubile nell'acido cloridrico diluito. Nel residuo si conferma la presenza dell'acido solforico con la prova dell'hepar.

Si può, mediante la precipitazione con nitrato di stronzio, ricercare l'ione solfito anche in presenza di ioni arsenito perché essi danno con gli ioni Sr^{++} un precipitato che si differenzia da quello del solfito per la solubilità nell'acido acetico.

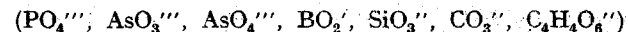
Il liquido, dal quale per filtrazione era stato separato il solfito di stronzio, contiene ancora l'acido tiosolfurico, che si riconosce per lo zolfo che si separa allorché si acidifica con acido cloridrico e si scalda.

Questa separazione si basa sulle diverse solubilità dei solfiti e tiosolfati alcalino terrosi che riportiamo qui sotto:

	Solfito	Tiosolfato
Calcio	1: 2000	1: 3
Stronzio	1: 30300	1: 3,7
Bario	1: 50600	1: 480

Questi valori mostrano come la differenza di solubilità tra il solfito e il tiosolfato sia massima per il sale di stronzio e ne spiega perciò l'impiego per la separazione dei due acidi.

ANIONI DEL TERZO GRUPPO.



Per distinguere gli uni dagli altri gli anioni di questo gruppo possono servire le seguenti caratteristiche:

a) **Fosfati.** Si identificano per il loro comportamento col molibdato ammonico in soluzione nitrica (vedi pag. 249).

La stessa reazione è data anche dagli ipofosfiti, che però non precipitano coi sali di bario e dai fosfiti che danno un sale d'argento insolubile in acido acetico per cui l'acido fosforoso farebbe parte del II gruppo. La distinzione fra fosfati e fosfiti si fa con la reazione del nitrato d'argento (pag. 247 c). Per gli ipofosfiti è caratteristica la reazione coi sali di rame (pag. 246 f**).

Se sono contemporaneamente presenti anioni degli altri gruppi che, come il ferrocianidrico, disturbano (pag. 249) la reazione col molibdato ammonico, questa si eseguisce sopra la soluzione nitrica del precipitato del sale di bario.

Per distinguere i fosfati (e quindi anche i fosfiti e gli ipofosfiti che passano a fosfati con acido nitrico) dagli arseniati che si comportano in modo simile col molibdato, se è stato ritrovato arsenico nella ricerca dei cationi, si eseguisce il saggio sopra la soluzione dalla quale è stato separato il precipitato del II gruppo dei cationi.

b) **Arseniti ed arseniati;** danno, per riscaldamento sul carbone a fiamma riducente, odore agliaceo (vedi pag. 80). Inoltre danno con acido solfidrico un precipitato di tri- o pentasolfuro di arsenico. Per riconoscere gli arseniti accanto agli arseniati è utile osservare il comportamento rispetto alla soluzione di Fehling (pag. 113) ed alla soluzione cloridrica d'ioduro potassico (pag. 127 b)). Queste reazioni devono essere fatte con soluzioni della sostanza in esame di fresco preparate e nella loro preparazione si deve evitare scrupolosamente l'intervento di sostanze riducenti od ossidanti. (Sopra il riconoscimento degli arseniati accanto agli arseniti colla miscela magnesiaca confronta pag. 252).

c) **Borati.** Si riconoscono per il comportamento con alcool ed acido solforico (vedi pag. 273). I fluoruri rendono più difficile il riconoscimento dei borati in seguito alla formazione di complessi dell'acido fluoborico. In questo caso la ricerca dell'acido borico riesce meglio se si opera nel seguente modo:

La sostanza, mescolata con acido solforico concentrato ed alcool etilico o metilico nelle proporzioni 1: 2, viene introdotta in un tubo da saggio chiuso con un tappo di gomma a due fori (fig. 70), attraverso i quali passano due

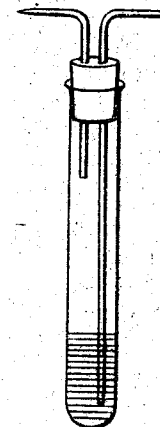


Fig. 70.

tubi di cui l'uno pesca nel liquido mentre l'altro è affilato all'estremità esterna. Conducendo una corrente d'aria nel liquido attraverso il primo tubo ed avvicinando la punta dell'altro alla fiamma Bunsen si può riconoscere facilmente la colorazione verde che il borato etilico o metilico impartisce alla fiamma. Con questo dispositivo si possono riconoscere facilmente i borati anche in presenza di fluoruri.

Il riconoscimento dei borati sembra sia reso difficile dalla presenza di grandi quantità di solfito e tiosolfato. È conveniente in tal caso eliminare queste sostanze trattando la soluzione neutra con nitrato di piombo fino a che non dà ulteriore precipitazione. Il filtrato viene evaporato e il residuo esaminato nel modo detto sopra.

d) I silicati non si ritrovano in generale nella ricerca degli anioni, perchè l'acido silicico precipita nella neutralizzazione (pag. 267).

e) I carbonati vengono pure decomposti, per la massima parte, nella neutralizzazione. La reazione caratteristica dei carbonati è lo sviluppo di un gas, che intorbida l'acqua di barite, dato dalla sostanza solida umettata con un acido. Si impiega per questa prova dapprima sempre l'acido acetico, sostituendolo con un acido forte solo nel caso che esso non dia una reazione chiara.

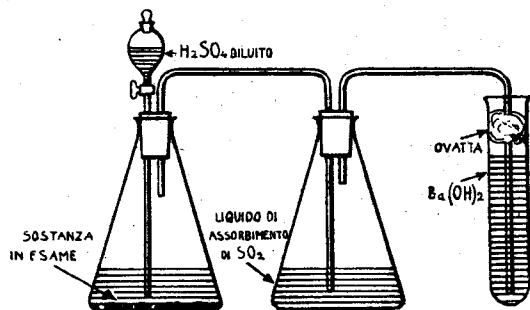


Fig. 71.

Con acidi forti anche altri sali (solfiti, tiosolfati oppure cianuri) vengono decomposti con sviluppo di gas (anidride solforosa od acido cianidrico). Il primo gas dà pure intorbidamento con l'acqua di barite per cui i solfiti e i tiosolfati potrebbero essere confusi coi carbonati. Se questi anioni (SO_3'' , $\text{S}_2\text{O}_3''$) sono stati individuati, siccome anche alcuni solfiti e tiosolfati sono rapidamente decomposti dall'acido acetico, si procede nel seguente modo: La sostanza solida viene decomposta in una bevuta chiusa (fig. 71) con acido acetico che si fa scendere sopra di essa mediante l'imbuto a rubinetto. Il gas che si svolge viene condotto in un liquido capace di trattenere l'anidride solforosa (vedi sotto), e in seguito fatto gorgogliare nell'acqua di

barite. Nell'eseguire questo procedimento si devono osservare le seguenti precauzioni: il liquido d'assorbimento deve essere introdotto di fresco in ogni prova, inoltre si deve evitare che la seconda bevuta possa contenere l'anidride carbonica della prova precedente. L'acqua di barite viene filtrata nel tubo da saggio immediatamente prima dell'uso. Si riempie il tubo da saggio fino ad alcuni cm. dal bordo e lo si chiude con un tappo d'ovatta che si inumidisce con alcune gocce d'acqua di barite, allo scopo di impedire che, durante il breve tempo della ricerca, l'acido carbonico atmosferico possa entrare nel tubo da saggio e precipitare del carbonato di bario. Dopo questi preparativi si fanno scendere sulla sostanza 5 o 10 cm^3 di acido acetico poi si scalda il recipiente colla sostanza fino a debole ebollizione.

Siccome l'aria del pallone contiene anidride carbonica così si ottiene in ogni caso nel tubicino che è immerso nell'acqua di barite un fine velo bianco. Per diminuire la causa d'errore derivante da questo fatto è conveniente impiegare un recipiente di decomposizione della sostanza in esame non troppo grande, in modo che il volume d'aria sopra il liquido non sia molto maggiore di quello del liquido. In questo modo anche una piccolissima quantità di carbonato dà già una reazione molto più intensa di quella derivante dall'anidride carbonica dell'aria. Le bollicine gassose che si formano nel tubicino immerso nella soluzione di barite sono circondate da una pellicola di carbonato di bario. In seguito esse si portano alla superficie del liquido dando una schiuma costituita da sottili lamelle bianche, infine tutto il liquido si intorbida.

Se non è presente carbonato l'acqua di barite rimane limpida.

Come liquido di assorbimento dell'anidride solforosa si usa la soluzione di iodio oppure quella di permanganato potassico. Si possono in questo modo riconoscere ancora 0,01 gr. di carbonato di calcio accanto a una quantità 100 volte maggiore di solfito.

Nel caso che non sia presente acido ossalico od altre sostanze organiche che con permanganato potassico svolgono anidride carbonica, la ricerca può essere semplificata e si eseguisce come se fossero assenti i solfiti e i tiosolfati, ma trattando la sostanza in esame con una soluzione acida di permanganato. L'anidride carbonica si svolge, mentre l'anidride solforosa resta fissata.

f) Tartrati. È caratteristico (oltre il comportamento della sostanza solida per riscaldamento sia sola che con acido solforico concentrato, pag. 287 e 286 b)) il comportamento al riscaldamento della soluzione ammoniacale del precipitato con nitrato d'argento (specchio d'argento, confr. pag. 286 d*). Gli arseniti si comportano in modo analogo (confr. pag. 252 b*), ne consegue che questo saggio positivo è criterio sufficiente per riconoscere l'acido tartarico solo in assenza di arseniti. Tuttavia se questi ultimi sono presenti, si possono eliminare per precipitazione con idrogeno solforato allontanando poi quest'ultimo per riscaldamento. Anche i solfiti e i tiosolfati disturbano e devono essere eliminati allo stato di anidride solforosa per riscaldamento con acido nitrico diluito. Importante per il riconoscimento dei tartrati è inoltre il comportamento rispetto all'idrato di rame di fresco precipitato. La prova riesce meglio colla sostanza in esame allo stato solido oppure con una soluzione concentrata. I sali d'ammonio, gli arseniti, i cianuri e le sostanze organiche, in questa reazione, possono essere scambiati coll'acido tartarico, per cui è necessario allontanarli oppure separare prima l'ione tartarico come tartrato-acido di potassio. Infine si può identificare l'acido tartarico colla ricerca microchimica allo stato di tartrato d'argento.

ANIONI DEL IV GRUPPO.

(Cl', Br', I', CN', CNS', ClO', Fe(CN)₆'''', Fe(CN)₆'''')

Per il riconoscimento della presenza di anioni di questo gruppo accanto a quelli degli altri confr. pag. 301. Per distinguerli gli uni accanto agli altri servono le seguenti caratteristiche:

a) **Cloruri, bromuri e ioduri.** Il riconoscimento dei corrispondenti ioni presenta solo difficoltà se si trovano accanto ad altri anioni affini come CN', SCN', Fe(CN)₆'''', specialmente se uno di essi è in grande quantità rispetto agli altri.

Cloruri. Una reazione caratteristica per il riconoscimento dei cloruri accanto ai bromuri e agli ioduri è data dalla formazione del cloruro di cromile per distillazione della sostanza in esame con bicromato ed acido solforico. Giacchè può questa reazione in determinate condizioni mancare (confr. pag. 215), non deve l'essere negativa ritenersi criterio sufficiente per escludere la presenza di cloruro, come pure la reazione positiva ne dimostra in modo indiscutibile la presenza solo se condotta accuratamente in modo che spruzzi di bicromato non vadano ad inquinare la goccia d'idrato sodico. In modo semplice si possono riconoscere i cloruri accanto ai bromuri e agli ioduri col metodo di Hager (1), cioè trattando il precipitato dei sali d'argento, ottenuto in soluzione acida (2) e ben lavato (3), con una soluzione di sesquicarbonato ammonico che sia stata preparata senza aggiunta d'ammoniaca (4). Se era presente cloruro compare nella acidificazione del filtrato (che deve essere ben limpido), oppure per aggiunta di bromuro potassico, un precipitato di cloruro oppure di bromuro d'argento. La comparsa di un precipitato indica la presenza dell'ione argento, passato in soluzione allo stato di cloruro argenti-ammonico, e quindi quella dell'ione cloro. (Si deve tener presente che un debole intorbidamento può derivare da impurità di cloruri contenuti nella carta da filtro. Si può allontanare questa possibile causa di incertezza lavando il filtro, prima dell'uso, con acqua distillata calda addizionata di qualche goccia di acido nitrico diluito).

(1) Il metodo di Hager si fonda sulla differente solubilità in acqua degli alogenuri d'argento dalla quale deriva la diversa loro solubilità nell'ammoniaca (confr. pag. 97). Per trattamento con soluzione di carbonato ammonico, che in seguito all'idrolisi contiene ammoniaca a piccola concentrazione, l'ioduro ed il bromuro d'argento non vanno in soluzione in quantità apprezzabile, per cui l'estratto ottenuto nel modo descritto, in assenza di cloruro, non dà nessun precipitato per acidificazione. Anche il cloruro d'argento non viene sciolto che in piccola quantità da una soluzione di ammoniaca così diluita come quella che è contenuta nella soluzione di carbonato ammonico. Quindi anche se accanto ai bromuri ed agli ioduri è presente cloruro, il precipitato non è abbondante.

(2) Il trattamento col carbonato ammonico deve essere fatto sul precipitato dei sali d'argento ottenuto in soluzione acida, perchè quello che si separa dalle soluzioni neutre può contenere anche i sali d'argento di anioni del secondo e del terzo gruppo, i quali vengono sciolti più o meno dalla soluzione di carbonato ammonico. Tuttavia ciò disturba solo nella ricerca con bromuro di potassio o se l'acidificazione è fatta con una quantità d'acido in difetto, perchè se l'acido è in eccesso i sali d'argento del secondo e del terzo gruppo che potrebbero precipitare in un primo tempo verrebbero disciolti e quindi non possono essere scambiati col cloruro.

(3) Il precipitato deve essere ben lavato perchè altrimenti l'eccesso di sale d'argento che rimanesse aderente al precipitato, potrebbe passare nella soluzione del carbonato ammonico e precipitando con bromuro potassico indurrebbe in errore riguardo alla presenza di cloruri nella sostanza.

(4) Col nome di sesquicarbonato ammonico s'intende un sale della composizione: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$. Il prodotto del commercio che presenta forte odore d'ammoniaca contiene: bicarbonato NH_4HCO_3 , carbonato normale $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e carbammato $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$.

Con l'aggiunta di ammoniaca al carbonato ammonico, consigliata da alcuni, anche il bromuro d'argento può andare in soluzione e, per acidificazione, riprecipitare dando un intorbidamento.

A causa delle variazioni di composizione del carbonato ammonico è più sicuro, per sciogliere il cloruro d'argento, usare la miscela di Faurholt che ha la seguente composizione: 0,25 mol. di ammoniaca + 0,01 mol. di nitrato d'argento + 0,25 mol. di nitrato di potassio per litro. Si agita per alcuni minuti il precipitato dei sali d'argento con alcuni cm³ della predetta miscela, indi si filtra e nel filtrato si sperimenta se per acidificazione con acido nitrico si ha precipitato. Impiegando questo solvente del cloruro d'argento non si può tuttavia usare per riconoscere l'ione cloro, come col metodo di Hager, la soluzione di bromuro potassico (1), perchè con essa la miscela di Faurholt dà direttamente precipitato di bromuro d'argento. Il solfocianato d'argento si comporta con carbonato ammonico come il bromuro. Colla soluzione di Faurholt l'estratto dà un leggero intorbidamento nell'acidificazione. Il cianuro d'argento si comporta come il cloruro per cui si può scambiarlo con esso. I cianuri si devono quindi decomporre nel modo detto a pag. 315 b) prima della ricerca del cloruro.

La ricerca dell'ione cloro in presenza di bromuro e ioduro si può anche compiere nel modo seguente: il precipitato, ottenuto coi sali d'argento in soluzione acida, viene ben lavato e agitato per qualche minuto con una soluzione di ferrocianuro potassico. Se è presente cloruro d'argento, in questo trattamento si forma ferrocianuro d'argento, assai meno solubile del cloruro, e l'ione cloro passa in soluzione. La presenza del ferrocianuro d'argento nel precipitato, da cui si deduce quella del cloruro, si lascia facilmente riconoscere perchè esso raccolto sul filtro e lavato con estrema cura, dà colla soluzione di cloruro ferrico l'azzurro di Berlino. I cianuri e i solfocianati si comportano come i cloruri. Questo procedimento è quindi applicabile, per la ricerca dell'ione cloro, solo se questi sali sono assenti. In caso contrario si devono eliminare prima.

Si può riconoscere il cloro accanto al bromo ed all'iodio anche nel seguente modo:

La soluzione contenente gli alogeni sotto forma di sali alcalini od alcalino-terrosi si scalda con acido acetico diluito e perossido di piombo: il liquido, chiarificato col riposo deve essere assolutamente incolore e senza odore di iodio o di bromo. Tutto il bromo ed una parte dello iodio sono così liberati, il resto dello iodio rimane assieme al biossido allo stato di iodato di piombo. Si filtra, si lava il precipitato con acqua bollente e si precipita l'ione cloro per mezzo del nitrato d'argento.

È necessario verificare, prima della ricerca del cloro, che il biossido di piombo, lavato con acqua calda, non ceda a queste sostanze che precipitano con nitrato d'argento.

Bromuri. La presenza dei bromuri viene già riscontrata nei saggi preliminari (vedi pag. 65 e 86). Tuttavia questi indizi possono mancare in presenza di sostanze che vengono ossidate dal bromo (es. tiosolfati e solfiti). Questo vale anche per la prova con acqua di cloro (pag. 217 g)). Si deve perciò sempre eseguire la ricerca dell'ione bromo se è stata riconosciuta la presenza di anioni del IV gruppo. L'ione bromo si può caratterizzare mediante la reazione del solfato di rame ed acido solforico concentrato (vedi pag. 216 d*) oppure con quella già ricordata dell'acqua di cloro. Colla prima reazione disturbano gli ioni iodio che si devono quindi prima allontanare, mentre ciò non è strettamente necessario, per quella dell'acqua di cloro.

(1) Il precipitato di bromuro d'argento si forma, anche se i sali d'argento non contengono cloruro, ma bensì i soli anioni del secondo e del terzo gruppo, per cui, come abbiamo detto, la precipitazione dei sali d'argento deve essere fatta in ambiente acido. Per questo la prova dell'estratto per acidificazione è vantaggiosa, rispetto a quella con bromuro di potassio, giacchè si può constatare, dal comportamento del precipitato cogli acidi, se non è stato scambiato l'ione cloro con quelli del secondo e del terzo gruppo.

In presenza di ioduri appare per aggiunta di acqua di cloro dapprima l'iodio, ma con un ulteriore quantità di reagente questo scompare (pag. 219 *i*) e appare invece il bromo (⁴). Il riconoscimento di poco bromuro accanto a molto ioduro presenta notevole difficoltà. Per giungere a risultato sicuro si procede nel seguente modo: la soluzione che contiene uno accanto all'altro Cl⁻, Br⁻ e I⁻ viene acidificata e trattata goccia a goccia con una soluzione diluita (circa 0,1 norm.) di nitrato d'argento. Il riscaldamento ed una agitazione vigorosa favoriscono il formarsi del precipitato. In queste condizioni si separa dapprima l'ioduro d'argento giallo (²) e, quando tutto l'ione iodio è già precipitato, si separa il bromuro bianco giallognolo ed infine il cloruro bianco. È possibile riconoscere in modo abbastanza netto solo il punto dove si inizia la precipitazione del bromuro d'argento.

Se precipita molto ioduro d'argento si filtra il precipitato ottenuto finché la precipitazione dell'ioduro è finita. Allorché si è raggiunto il punto in cui la goccia che cade non dà più un precipitato nettamente giallo, si aggiungono ancora 10-20 gocce di nitrato d'argento. Il precipitato ottenuto (che accanto ad ioduro e cloruro contiene certamente la maggior parte del bromuro d'argento, se la soluzione contiene ioni Br⁻) viene filtrato, lavato, (eventualmente con soluzione di nitrato ammonico) e in seguito attaccato con ammoniaca concentrata. Il filtrato ammoniacale limpido viene acidificato con acido nitrico; il bromuro d'argento ed il cloruro disciolti vengono riprecipitati. Il precipitato filtrato e lavato è riscaldato in una provetta per qualche minuto con acido solforico diluito e zinco. Lo zinco sposta l'argento che si separa allo stato elementare mentre gli ioni cloro e bromo vanno in soluzione (vedi pag. 90). La soluzione si separa dall'eccesso di zinco e dalla polvere d'argento e in essa si ricerca il bromo coll'acqua di cloro. La precipitazione frazionata e la conseguente ricerca si può condurre senza difficoltà in circa 20 minuti. Questo procedimento presenta il vantaggio di potere essere impiegato anche in presenza di tiosolfati, solfiti ed altri anioni riducenti che rendono difficile il riconoscimento diretto degli ioni bromo per mezzo dell'acqua di cloro. In presenza di questi anioni si scalda da principio la soluzione con acido solforico 2 norm. finché non si ottiene più sviluppo di anidride solforosa. Si filtra lo zolfo eventualmente separato e si precipita con nitrato

(¹) L'ossidazione ad acido iodico dell'iodio separatosi richiede una grande quantità di acqua di cloro, per cui si verifica molte volte che l'acqua di cloro è troppo diluita. Si usa allora possibilmente sempre acqua di cloro fresca. Un consumo straordinariamente grande di essa è indizio della presenza di altre sostanze ossidabili.

(²) Se una soluzione contiene due anioni come I⁻ e Cl⁻, che sono precipitati dal medesimo catione (Ag⁺) per aggiunta di una quantità insufficiente di precipitante (AgNO₃), dapprima si separa quello il cui prodotto di solubilità si raggiunge prima. Nel caso presente i prodotti di solubilità sono così diversi, (P.sol_{AgCl} = 1,1 × 10⁻¹⁰, P.sol_{AgI} = 2,2 × 10⁻¹⁷) che dapprima si separa praticamente tutto l'argento allo stato di ioduro. Il cloruro d'argento precipita per primo solo se la concentrazione dell'ione iodio è così piccola da soddisfare all'equazione.

$$\frac{P.\text{sol}_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{P.\text{sol}_{\text{AgI}}}{[\text{I}^-]}$$

Ne deriva che in una soluzione di cloruro e ioduro, in cui il cloruro sia normale, precipita dapprima il cloruro solo se la concentrazione dell'ione iodio sia meno di 2,10⁻⁴ norm. ossia se in un litro è contenuto meno di 0,0003 g. di ioduro potassico.

La precipitazione frazionata quando, come nel caso presente, i sali precipitati sono isomorfi e possono fornire soluzioni solide, non porta mai ad una separazione rigorosamente qualitativa. Soprattutto quando si precipita con una soluzione concentrata dell'ione precipitante, si separano soluzioni solide più ricche del sale meno solubile. È per questa ragione che occorre precipitare con soluzioni diluitissime di nitrato d'argento. Soprattutto si formano facilmente soluzioni solide tra bromuro e ioduro d'argento.

d'argento in soluzione acida. Il precipitato ottenuto viene filtrato, lavato e trattato nel modo descritto innanzi.

Un altro metodo per il riconoscimento di piccole quantità di bromuri accanto a grandi quantità di cloruri consiste nel trasformare il bromuro in bromato per riscaldamento con acqua di cloro in soluzione debolmente alcalina. Il bromato ottenuto viene identificato dalla separazione di iodio che si ottiene per trattamento con ioduro potassico in soluzione acida.

La sostanza (1 — 5 gr.), addizionata di 1 grammo di carbonato potassico e di 30 cm³ di acqua di cloro, viene riscaldata ed evaporata fino a secco. (Ciò è essenziale, per distruggere l'ipoclorito formatosi). Il residuo viene ripreso con acqua, la soluzione trattata con circa un grammo di ioduro potassico (che da solo con acido diluito non deve dare separazione di iodio) e, dopo aver constatato che non libera iodio, acidificata con acido cloridrico 2 norm. Se la soluzione conteneva bromato appare allora una separazione di iodio. Si deve controllare che le sostanze usate nella ricerca siano esenti da bromo, facendo una prova in bianco colle stesse quantità di carbonato potassico e di acqua di cloro.

Disturbano la ricerca il cloruro ferrico ed altre sostanze capaci di ossidare ad iodio l'ioduro in soluzione acida, mentre sono innocui i clorati che si formano a caldo per azione del cloro sul carbonato.

Se contemporaneamente sono presenti ioduri, la sostanza viene riscaldata in soluzione acida con acqua di cloro in un pallone da distillazione e fatta attraversare da una corrente di anidride carbonica. Gli ioni iodio vengono ossidati a iodati, gli ioni bromo a bromo elementare, che con l'eccesso di cloro viene raccolto in una soluzione diluita di alcali, posta in un recipiente chiuso. Dopo evaporazione del contenuto del recipiente si eseguisce sopra il residuo il procedimento descritto sopra.

Ioduri. Sopra il riconoscimento degli ioduri nei saggi preliminari vedere pag. 86. Gli ioni iodio si possono riconoscere anche dal comportamento rispetto all'acqua di cloro (confr. pag. 219 *i*). Molto caratteristica per gli ioduri è anche la reazione coi nitriti in soluzione acetica (pag. 219 *m*). Il riconoscimento di piccole quantità di ioni iodio accanto a grandi quantità di altri anioni si compie senza difficoltà approfittando della solubilità straordinariamente piccola dell'ioduro d'argento in acqua e della conseguente insolubilità in ammoniaca. Per impedire lo scambio col ferrocianuro d'argento, pure insolubile in ammoniaca, se questo è presente, si opera nel seguente modo: il precipitato insolubile in ammoniaca, ottenuto con nitrato d'argento, viene seccato e fuso per quattro o cinque minuti, in un crogiolo di porcellana, con una miscela di carbonato sodico e nitrato potassico. La massa fusa viene ripresa con acqua e nel filtrato (dopo acidificazione con acido acetico) si ricerca l'ione iodio con nitrito sodico o con acqua di cloro. Se iodio è presente compare, in generale già nella acidificazione con acido acetico, una colorazione in seguito alla formazione di iodio libero, che deriva dalla riduzione del nitrato a nitrito, cosicché una aggiunta successiva di questo può risultare inutile.

b) Cloruri accanto ai cianuri. In presenza di cianuri la ricerca degli alogeni deve essere condotta in modo diverso. I cloruri si ricercano in questo caso mediante la reazione del cloruro di cromile, oppure si libera il cianuro per riscaldamento con acido solforico, prima di esaminare la soluzione con nitrato d'argento, come è stato descritto in *a*). Siccome la reazione del cloruro di cromile non è sempre sicura, è da preferirsi l'altro procedimento, specialmente se si tratta di cercare piccole quantità di cloruri accanto a quantità assai maggiori di cianuri. Coi cianuri semplici la decomposizione si ottiene per riscaldamento con acido solforico 2 norm. Se invece si tratta di cianuri complessi essi richiederebbero un riscaldamento con acido solforico ad una temperatura

alla quale facilmente potrebbe volatilizzare l'ione cloro (*). Siccome nella maggior parte dei casi non è noto se si tratti di cianuro semplice oppure complesso è conveniente operare nel seguente modo: la soluzione (oppure la sostanza solida) viene mescolata con 0,5—1 gr. (all'incirca una quantità 4 volte superiore rispetto alla sostanza in esame) di ossido di mercurio, trattata con circa 10 cm³ di acido solforico 2 norm. e scaldata per breve tempo all'ebollizione. In queste condizioni vengono facilmente decomposti anche i cianuri complessi più difficilmente solubili. (L'ossido di mercurio, per assicurarsi che sia esente da cloruri, viene esaminato a parte sciogliendolo una piccola quantità con acido nitrico 2 norm. e trattandolo con nitrato d'argento).

La soluzione, dopo averla lasciata raffreddare, viene saturata con acido solfidrico. Con ciò viene precipitato l'ione mercurico (eventualmente anche altri cationi del primo e del secondo gruppo). Ciò non si deve trascurare perchè, se nella soluzione rimangono ioni mercurici, questi danno con l'ione cloro cloruro mercurico poco dissociato, cosicchè può essere impedita la precipitazione con nitrato d'argento. Nel filtrato viene eliminato l'acido solfidrico e l'acido cianidrico mantenendo la soluzione per circa 20 minuti a debole ebollizione e facendola attraversare da una corrente di anidride carbonica lavata. Se erano presenti ferrocianuri in questo modo si formano sali ferrosi, i quali devono essere ossidati con permanganato prima della prova con nitrato d'argento. Con questo procedimento si possono riconoscere piccole quantità di cloruri (per esempio 0,001 gr. di cloruro potassico) accanto a quantità 100 volte superiori di cianuri complessi. Si deve tener presente la possibilità che in questo processo si formino piccole quantità di solfocianato. Un debole intorbidamento con nitrato d'argento non è quindi un indizio sicuro della presenza di ioni cloro, ma si deve confermare (la via microchimica si presta bene) se esso è costituito da cloruro d'argento. A questo scopo il precipitato (se è necessario coagulato per riscaldamento) viene raccolto su un filtro, e sciolto con poca ammoniaca diluita. Una goccia di questo liquido si lascia concentrare lentamente all'oscuro sul portaoggetti. Il cloruro d'argento può essere riconosciuto con sicurezza dalla forma caratteristica dei suoi cristalli (vedi pag. 99 p)) accanto al solfocianato d'argento che dà forme irregolari (bastoncini, croci e ciuffi). Nel caso che il solfocianato sia presente fin dall'inizio, il che si riconosce dal fatto che la soluzione dopo la eliminazione dell'idrogeno solforato dà con cloruro ferrico una netta colorazione rossa, il precipitato ottenuto coi sali d'argento lavato viene esaminato nel modo detto in a) con la soluzione di carbonato ammonico oppure con quella ammoniacale di nitrato d'argento. Se non sono presenti ioni bromo si procede nel modo detto per l'ione solfocianico.

c) **Ricerca dei cianuri.** L'ione CN⁻ si può identificare colle reazioni date a pag. 260. Difficoltà si presentano solo se sono presenti anche complessi del cianogeno del tipo dei ferrocianuri e dei ferricianuri. La separazione del cianuro per distillazione cogli acidi non può, in questi casi, essere impiegata perchè nelle stesse condizioni i ferrocianuri, i ferricianuri e altri complessi del medesimo tipo sono decom-

(*) I cianuri per debole riscaldamento (60°-70°) con acido solforico 2 norm. svolgono acido cianidrico senza perdita di acido cloridrico, soprattutto se durante il riscaldamento si fa passare attraverso la soluzione una corrente di anidride carbonica. L'evaporazione non deve però essere spinta troppo avanti perchè si potrebbe avere anche una perdita completa dell'acido cloridrico. Questo pericolo non esiste se l'evaporazione si arresta quando circa metà del liquido è eliminato. Il pericolo della perdita dell'acido cloridrico è minore con basse concentrazioni, perchè anche la tensione parziale dell'acido cloridrico è minore. E' sufficiente, per liberare l'acido cianidrico, una piccola quantità di acido solforico, quanto ne basta perchè il liquido durante l'evaporazione reagisca nettamente acido; si deve evitare una maggiore aggiunta di acido perchè facilita la perdita dell'acido cloridrico.

posti in proporzioni notevoli dando acido cianidrico. Si opera allora nel seguente modo: la soluzione in esame viene acidificata, in una provetta, con acido cloridrico diluito. I cianuri semplici danno così immediatamente acido cianidrico. Anche i cianuri complessi del tipo cianargentato potassico (KAg(CN)₂) e nichel-cianuro potassico (K₂Ni(CN)₄) vengono decomposti con sviluppo di acido cianidrico. I ferrocianuri e i ferricianuri reagiscono, ma essendo anioni di acido forti la loro decomposizione, con formazione di acido cianidrico, è assai lenta. Dopo alcuni minuti però anche con essi si sente nettamente l'odore dell'acido cianidrico. Viene allora aggiunto senza ritardo carbonato di calcio solido per neutralizzare l'acido. L'acido cianidrico a causa del suo carattere più debole del carbonico non viene fissato e può essere distillato. A questo scopo il contenuto del tubo da saggio viene versato in un pallone da distillazione. I vapori che distillano sono raccolti in un tubo da saggio contenente 1-2 cm³ di solfuro ammonico giallo. Evaporando poi a secco il contenuto della provetta si cerca l'acido cianidrico allo stato di solfocianato come è detto a pagina 260 g*). Si deve osservare che l'anidride carbonica che si svolge nella neutralizzazione mette in libertà una quantità importante di acido cianidrico. Per ciò si deve operare con precauzione e tenere presente che, per questa ragione, la prova dei cianuri nel filtrato può anche riuscire negativa. I solfocianati non disturbano il riconoscimento dei cianuri con questo saggio perchè l'acido solfocianico è un acido forte e viene fissato dal carbonato di calcio.

La separazione dell'acido ferrocianidrico e ferricianidrico dal cianidrico si compie pure facilmente nella separazione sistematica di pag. 327 precipitando i primi due sali col nitrato di zinco in soluzione acida.

d) I **ferrocianuri** e i **ferricianuri** possono facilmente essere riconosciuti per il loro comportamento rispetto ai sali ferrici e ferrosi (vedi pag. 264 e*) e 265 d*). Per distinguerli con queste prove, se sono presenti contemporaneamente, si deve usare una soluzione di sale ferroso che sia praticamente esente da sali ferrici, (è conveniente usare il sale di Mohr), giacchè con una soluzione di sale ferroso, che contenga sale ferrico, anche l'ione ferrocianidrico dà un precipitato azzurro scuro e viene quindi scambiato coll'acido ferrocianidrico.

Nello stesso modo una soluzione di sali ferrici, che contenga sali ferrosi, dà un precipitato azzurro scuro anche con l'acido ferricianidrico, che lo fa scambiare con l'acido ferrocianidrico. Inoltre si presenta la circostanza aggravante che il ferrocianuro ferroso rapidamente si ossida all'aria diventando azzurro così che si ha l'impressione che il ferrocianuro contenga ferricianuro.

Per il riconoscimento degli ioni ferrocianidrici accanto ai ferricianidrici è importante rilevare che il ferrocianuro d'argento si scioglie nell'ammoniaca solo in piccolissima quantità. Se il precipitato ottenuto coi sali d'argento viene trattato con ammoniaca, passa in soluzione il ferricianuro d'argento, rosso-bruno e i sali d'argento eventualmente presenti degli altri anioni. Il ferrocianuro d'argento viene sciolto solo in tracce, e rimane indisciolto assieme ad ioduro e talvolta anche a bromuro d'argento. Per portare rapidamente in soluzione i sali solubili in ammoniaca, si impiega nelle condizioni migliori una miscela di ammoniaca diluita e concentrata nel rapporto (2:1) nella quale vengono sciolti alcuni grammi (1-3%) di nitrato ammonico. Con questa miscela si evita la formazione di intorbidamenti che altrimenti passano ostinatamente attraverso il filtro. Nel residuo indisciolto bianco oppure giallognolo si può facilmente individuare il ferrocianuro d'argento, trattandolo con una goccia di cloruro ferrico. Il ferrocianuro d'argento diventa così azzurro scuro.

Per il riconoscimento dei ferricianuri accanto ai ferrocianuri serve inoltre il comportamento rispetto all'idrato manganoso (separazione immediata di biossido

bruno) oppure alla soluzione acida di ioduro (separazione di iodio). Se si tratta di piccole quantità di ferricianuri si opera nelle condizioni migliori nel seguente modo: il ferrocianuro viene precipitato con acetato di piombo ed il precipitato filtrato. Per allontanare gli ioni piombo dal filtrato si precipitano a caldo con una soluzione di solfato sodico. Il secondo filtrato viene trattato con una soluzione di sale ferroso (eventualmente riscaldato prima dell'uso con un pezzo di filo di ferro pulito allo scopo di ridurre i sali ferrici). Se sono presenti ferricianuri si ottiene un precipitato azzurro scuro, con piccolissime quantità di essi solo una colorazione azzurro cupa.

e) **Ipcloriti**. Si riconoscono dall'odore di cloro, che presentano, e dal comportamento caratteristico rispetto all'acetato di piombo (imbrunimento per riscaldamento in seguito alla formazione di biossido di piombo (pag. 221 c)).

f) **Solfocianati**. È caratteristico per questi composti il comportamento rispetto ai sali ferrici (confr. pag. 262 e*). Questa reazione può essere ritenuta un indizio sufficiente per il riconoscimento degli ioni solfocianici solo con alcune limitazioni, perchè alcuni anioni danno comportamento simile (acetati, formiati, ioduri, nitriti, solfiti e tiosolfati), mentre altri rendono difficile il riconoscimento della colorazione rossa (ferricianuri e ferrocianuri) o diminuiscono la sensibilità della reazione (fluoruri e solfati).

Facilmente si può essere indotti in errore dall'ione acetico. In questo caso la colorazione rossa dell'acetato basico si può facilmente eliminare per aggiunta di acido cloridrico od acido nitrico. Anche la colorazione rossa proveniente dai nitriti scompare per aggiunta di acidi. In presenza di nitriti anche la colorazione dovuta all'acido solfocianico impallidisce in seguito alla sua ossidazione per opera dell'acido nitroso.

I fluoruri ed i solfiti ostacolano la reazione solo se si trovano presenti in grande quantità rispetto al solfocianato; si possono allontanare per precipitazione con cloruro di bario.

Questi anioni ed altri che rendono difficile il riconoscimento dell'ione solfocianico si allontanano dalla soluzione nel seguente modo: la soluzione calda si tratta con nitrato di piombo e nitrato di zinco. Il filtrato, che non deve più dare precipitato coi predetti reattivi viene trattato con alcuni cm³ di acido nitrico e con cloruro ferrico. Una colorazione rosso sangue, estraibile con etere, è un indizio della presenza di solfocianato.

In molti casi si può distillare in corrente di vapore la soluzione degli anioni acidificata con acido solforico 2 norm. e ricercare nel distillato l'ione solfocianico con cloruro ferrico.

g) **Solfuri**. Il riconoscimento dei solfuri facilmente decomponibili dagli acidi non presenta difficoltà, perchè essi danno uno sviluppo vivace di acido solfidrico che annerisce la carta all'acetato di piombo. La decomposizione dei solfuri difficilmente attaccabili dagli acidi, come il solfuro stannico sublimato (oro musivo), il solfuro di mercurio ed altri, è assai favorita dalla aggiunta di zinco granulare od in trucioli (1). Siccome però anche altri composti solforati danno questa reazione, l'essere questa positiva è indizio sicuro della presenza di solfuri solo nel caso che altri indizi rendano verosimile la presenza di solfuro: esempio il colore della

(1) Lo zinco granulare od in trucioli è preferibile a quello in polvere perchè la polvere di zinco generalmente dà con acido cloridrico uno sviluppo di gas, che imbrunisce la carta all'acetato di piombo e da quindi la reazione dei solfuri.

sostanza. (I solfuri incolori sono facilmente decomposti dagli acidi per cui il loro riconoscimento non presenta difficoltà). Se si vuol essere completamente sicuri è necessario però eliminare gli altri composti solforati (1). La prova con zinco si deve fare con acido cloridrico, mentre deve essere assolutamente evitato l'impiego di acido solforico.

I solfuri minerali presentano rispetto ai solventi un comportamento diverso da quelli precipitati, per cui richiedono sempre l'impegno di acidi più concentrati per essere disciolti.

ANIONI DEL V GRUPPO

(NO₃['], NO₂['], CH₃CO₂['], ClO₃['], ClO₄['])

a) **Nitrati**. La ricerca dell'acido nitrico si compie colle seguenti reazioni:

- del solfato ferroso con acido solforico concentrato (pag. 242 d*);
- della difenilamina con acido solforico concentrato (pag. 242 f*);
- riduzione ad acido nitroso con zinco in soluzione acetica (pag. 242 i*);
- riduzione ad ammoniaca con zinco in soluzione alcalina (pag. 242 j*).

Per la ricerca secondo a) e b) disturbano tutti gli anioni che, reagendo con solfato ferroso ed acido solforico concentrato, impediscono la formazione dell'anello caratteristico, e precisamente gli ioni: bromo, iodio, cianidrico, ferrocianidrico, ferricianidrico, solfocianico, bicromico, clorico, solforoso, tiosolforico e nitroso. Questi anioni debbono quindi essere eliminati prima della ricerca dell'acido nitrico. Nel caso che siano presenti i nitriti essi possono essere decomposti per ebollizione con sali ammoniaci. (Si forma nitrito d'ammonio che si decompone in azoto e acqua). L'allontanamento degli altri anioni può essere condotto nel modo seguente: la soluzione riscaldata viene trattata in piccole porzioni con una soluzione concentrata di acetato di piombo o di zinco (che naturalmente deve essere esente da nitrato). Si separano in questo modo completamente la maggior parte dei predetti anioni. Gli anioni bromo e iodio si eliminano tuttavia in modo incompleto. In questo caso la ricerca del nitrato non può essere fatta colla reazione a) bensì con quella della difenilamina, dopo che l'eccesso degli ioni piombo è stato precipitato con solfato potassico. Se non sono presenti cloruri si può aumentare la sensibilità di questa reazione per aggiunta ad un cm³ del reattivo (2), di 2 gocce di acido cloridrico 2 norm.

(1) Il pericolo che altri composti solforati (solfiti, tiosolfati, solfocianati), facciano cadere in errore non è tuttavia molto grande, perchè lo sviluppo di idrogeno solforato che danno questi composti con idrogeno nascente è assai più lento di quello dato dai solfuri. I composti solforati facilmente solubili possono essere eliminati per trattamento con acqua, quelli difficilmente solubili possono essere allontanati per trattamento con carbonato sodico. Lo zolfo elementare, che assai lentamente può anch'esso reagire con zinco e acido cloridrico, si può sciogliere con solfuro di carbonio. La sostanza deve essere ben essicata altrimenti il solfuro di carbonio non agisce da solvente.

(2) Il reattivo si può preparare nel seguente modo; 0,085 di difenilamina si pongono in un pallone di 500 cm³ e si trattano con 190 cm³ di acido solforico diluito (1:8), si aggiunge acido solforico concentrato e si mescola. Per il calore che si forma la difenilamina fonde e va in soluzione, dopo raffreddamento si riempie il pallone con acido solforico sino al segno e si mescola. Il reattivo si conserva in bottiglia chiusa.

In presenza di anioni che possono disturbare la reazione con difenilamina si può operare più facilmente se il reagente viene stratificato sotto la soluzione (4). Se non sono presenti Br^- , I^- , ClO_3^- , si può ricercare nella soluzione, liberata dagli ioni piombo, l'acido nitrico con acido solforico e solfato ferroso (5).

La ricerca secondo c) (riduzione con zinco in soluzione acetica), che può essere condotta aggiungendo alla soluzione acidificata con acido acetico alcune gocce di soluzione di ioduro potassico, di salda d'amido ed alcuni granuli di zinco (6), viene disturbata da quegli anioni che riducono lo iodio, come solfiti, tiosolfati, cianuri, ferrocianuri; come pure da quelli che ossidano gli ioni iodio a iodio elementare, specialmente dai ferricianuri e clorati. In questo caso questi anioni si debbono prima precipitare e se questo non è possibile (ClO_3^-), si può eseguire la ricerca con zinco in soluzione alcalina. Allora però disturbano i sali d'ammonio ed i cianuri che svolgono anch'essi ammoniaca in presenza di idrati alcalini. I primi possono essere allontanati per riscaldamento con alcali prima dell'aggiunta dello zinco. Se sono presenti cianuri, si aggiunge ossido di mercurio, che forma cianuro di mercurio, il quale libera piccole quantità d'ammoniaca solo dopo parecchio tempo, o si precipitano i cianuri con acetato di zinco e di piombo. La riduzione ad ammoniaca è particolarmente importante nel caso della presenza di anioni che disturbano altre reazioni di identificazione dell'acido nitrico e che, come ClO_3^- , non possono essere precipitati con acetato di piombo e di zinco.

b) I nitriti si possono identificare anche in piccolissime concentrazioni colla reazione dell'ioduro potassico descritta a pag. 239 e*).

Si deve tuttavia osservare che anche altri anioni: bicromato, cromato, clorato, nitrate e ipoclorito e alcuni cationi (vedi sotto) reagiscono cogli ioni iodio in ambiente acido. Il riconoscimento dei nitriti viene tuttavia facilitato dal fatto che l'ossidazione degli ioni iodio coi predetti anioni, ad eccezione dell'ipoclorito, riesce assai più lenta che col nitrito. La differenza di velocità appare specialmente netta se si acidifica con acido acetico; perchè l'ione nitrito separa in queste condizioni quasi istantaneamente lo iodio, mentre altri anioni solo dopo alcuni minuti. Rapidamente reagiscono pure i bicromati. Per evitare questa causa d'errore è conveniente precipitare i cromati ed i bicromati con cloruro di bario (con aggiunta di alquanto acetato sodico) ed esaminare il filtrato secondo la e*) di pag. 239.

Se sono presenti cromati e clorati il modo più semplice per riconoscere la presenza dei nitriti consiste nel trattare alcune gocce della soluzione in esame, moderatamente concentrata, con una soluzione satura di solfato ferroso in acido solforico

(4) Se non si è certi della completa precipitazione degli anioni che disturbano, la reazione l'aggiunta della difenilamina alla soluzione si fa cautamente in modo da ottenere un doppio strato. Se sono presenti anioni i quali impediscono la comparsa della colorazione azzurra caratteristica, si può in questo modo facilmente avere ancora la reazione positiva, mentre per miscela la colorazione azzurra scompare facilmente.

(5) La incompleta eliminazione degli anioni che disturbano si riconosce dal fatto che l'aggiunta della soluzione di solfato ferroso (preparata per stratificazione con acido solforico) dà luogo alla comparsa di una colorazione che rende difficile il riconoscimento dell'anello caratteristico. In generale si può, in questi casi, ottenere il riconoscimento dell'acido nitrico con la reazione della difenilamina (se è necessario dopo diluizione della soluzione in esame). Bisogna però tener presente che certi anioni (ClO_3^-) danno con la difenilamina la medesima colorazione.

(6) Nella riduzione dei nitriti a nitriti con zinco, in soluzione acetica, è preferibile l'impiego di polvere di zinco. La reazione riesce anche per agitazione con trucioli di zinco, oppure con zinco granulare ma è molto più sicura con polvere di zinco. Invece la riduzione in soluzione alcalina fino ad ammoniaca si compie più facilmente con polvere di zinco. Per impedire di scambiare con ammoniaca alcuni spruzzi di soda la ricerca si compie in un tubo da saggio nella cui parte superiore si pone un batuffolo di lana di vetro.

2 norm. In presenza di nitriti compare una banda nero-bruno scura. I nitriti non danno questo comportamento che in presenza di acido solforico concentrato. In presenza di clorati compare solo una traccia di colorazione. La ricerca dei nitriti può essere condotta in questo modo anche in presenza di ipocloriti. Tuttavia la reazione è positiva solo nel caso che il contenuto in nitriti non sia troppo piccolo rispetto a quello degli ipocloriti.

La ricerca dei nitriti in presenza di ipocloriti può essere condotta anche nel seguente modo: nella soluzione alcalina degli anioni viene precipitato a caldo l'ipoclorito per aggiunta a gocce di solfato manganoso. L'ipoclorito viene ridotto dall'ione manganoso che si separa allo stato di ossido manganico bruno. Si continua l'aggiunta del sale manganoso fino a quando il precipitato che si forma presenta un colore nettamente chiaro. Dopo breve riscaldamento (5 minuti circa) viene filtrato. (Il filtrato deve per ulteriore aggiunta di solfato manganoso dare solo un precipitato bianco). Dopo raffreddamento si aggiunge al filtrato qualche goccia di ioduro potassico e di salda d'amido e si acidifica con acido acetico. In presenza di nitriti si forma subito o dopo un certo tempo una colorazione azzurra. Talvolta la soluzione rimane incolore per un tempo più lungo (7).

Una colorazione, che può essere scambiata con quella proveniente da piccole quantità di nitrito, può apparire se la soluzione in esame contiene sali di rame o di bismuto (vedi pag. 114 d) e 119 e*). Se dalla ricerca dei cationi si ha indizio della presenza di questi metalli si deve eseguire questo saggio dell'acido nitroso sopra la soluzione degli anioni che sia stata liberata dai cationi dei metalli pesanti.

c) Acetati. Si possono riconoscere dallo svolgimento di acido acetico di odore caratteristico pungente che dà la sostanza solida, mescolata con solfato acido di potassio o con una sostanza che si comporti in modo simile (8), o colla reazione del cloruro ferrico. Nella reazione del cloruro ferrico è essenziale che la soluzione reagisca neutra. Si deve pure adoperare una soluzione di cloruro ferrico la quale non contenga un grande eccesso di acido. Per impedire ciò, essendo il cloruro ferrico sempre fortemente idrolizzato, si aggiungono solo alcune gocce del reattivo.

Per la reazione con bisolfato potassico disturbano le sostanze, che sviluppano gas dotati di odore, come nitriti, solfiti, tiosolfati, solfocianati e cianuri. Per la ricerca dell'acido acetico con cloruro ferrico disturbano oltre gli anioni sopra ricordati quelli degli acidi ferrocianidrico, ferricianidrico, ossalico e tartarico. È possibile cadere in errore in presenza di solfati che per riscaldamento con cloruro ferrico separano sali basici. È quindi raccomandabile per individuare l'acido acetico di non limitarsi a questa sola reazione.

In molti casi si può ottenere una sicura conferma operando nel seguente modo: si ricerca da prima se con cloruro ferrico aggiunto a gocce alla soluzione neutra si forma una colorazione e per ebollizione un precipitato. Questo viene filtrato, lavato, essiccato (9) ed infine mescolato con bisolfato potassico polverizzato. Si può così talvolta sentire nettamente l'odore caratteristico dell'acido acetico.

(7) La reazione dei nitriti accanto agli ipocloriti è positiva solo in presenza di una grande quantità di nitrito, perchè lentamente l'ione nitroso viene ossidato dall'ipoclorito a nitrate. Anche i clorati possono essere ridotti dai nitriti con formazione di ioni cloro. Si deve quindi tenere conto che per la grande instabilità degli ipocloriti non possono esistere in generale grandi quantità di ipocloriti accanto ai nitriti.

(8) Impiegando i sali acidi di alcuni acidi deboli (es. fosfato monosodico, tartrato acido di potassio, ossalato acido di potassio) si può evitare il disturbo derivante dalla presenza di sostanze che mescolate a solfato acido di potassio svolgono gas dotati di odore. Si può usare per lo stesso scopo anche acido bórico solido.

(9) L'essiccamento dell'acetato basico di ferro non deve essere fatto sulla carta, ma in una capsula scaldata a bagno maria.

Nei casi più complessi per ricercare l'acido acetico si opera nel seguente modo: La soluzione neutra o leggermente alcalina viene trattata con una soluzione concentrata di nitrato di piombo e nitrato di zinco, finché non si ottiene più precipitazione (l'ione nitrito non viene però in questo modo precipitato, confr. sotto). Il filtrato viene scaldato in un pallone a distillazione munito di refrigerante con acido solforico 2 norm. (in presenza di cianuri e solfocianuri, si aggiunga dell'ossido di mercurio). Si distilla la maggior parte del liquido (2/3). Se il distillato reagisce neutro è superflua una ulteriore ricerca dell'acido acetico. Se reagisce acido si neutralizza con una soluzione di idrato alcalino, impiegando come indicatore la fenoltaleina. La soluzione neutra o debolmente alcalina così ottenuta viene evaporata a secco a bagno maria ed il residuo mescolato con bisolfato potassico solido, allo scopo di mettere in libertà l'acido acetico riconoscibile dall'odore. Per conferma, oppure se il residuo è assai poco, si opera la ricerca microchimica allo stato di acetato d'argento (vedi pag. 283 g).

Se sono presenti nitriti il riconoscimento dell'odore caratteristico dell'acido acetico viene, come abbiamo detto, reso più difficile. Il modo più conveniente per eliminare i nitriti è il seguente: il distillato prima della neutralizzazione viene trattato con alcuni cm.³ di acido cloridrico ed alcool metilico e la miscela riscaldata moderatamente (non all'ebollizione) per breve tempo (5-10 minuti). La soluzione resa così esente dai nitriti viene allora neutralizzata, evaporata e sul residuo ottenuto si eseguisce la ricerca dell'acido acetico con bisolfato potassico. Se non sono presenti gli anioni sopra ricordati precipitabili con nitrato di piombo e di zinco si può soprassedere alla distillazione e fare direttamente la decomposizione dei nitriti nel modo detto innanzi.

Il procedimento per riconoscere gli acetati accanto ai formiati è il seguente: la sostanza viene sottoposta a distillazione con acido solforico diluito finché la maggior parte del liquido è passato. Il distillato, che reagisce acido, viene neutralizzato per aggiunta a piccole porzioni di carbonato di calcio solido (un eccesso non disturba) e la miscela evaporata a secco a bagno maria. Il residuo solido viene arroventato in un tubo dal quale i vapori che si svolgono sono condotti in un tubo da saggio con poca acqua. L'acetato di calcio dà in queste condizioni acetone, il formiato di calcio dà aldeide formica. L'acetone si riconosce dal comportamento rispetto ad una soluzione di fresco preparata di nitroprussiato sodico al 10 %. A questo scopo una parte del distillato, proveniente dalla decomposizione dei sali di calcio, si tratta con 5 gocce di questa soluzione e con 1 cm.³ di idrato sodico al 15 %, se la sostanza conteneva acetati compare una colorazione rosso-vino. La formaldeide può essere riconosciuta col reagente di Schiff (acido fucsinsolforoso). Si prepara questo reattivo trattando una soluzione di fucsina al 0,1 % con una miscela di solfito sodico ed acido solforico 2 norm. fino a quando si scolora. In presenza di aldeide formica proveniente dalla decomposizione del formiato di calcio il reattivo di Schiff dà una colorazione rossa.

d) Clorati. I clorati vengono riconosciuti mediante la reazione con zinco ed acido solforico in presenza di nitrato d'argento (vedi pag. 222 d)). Tutti gli anioni precipitabili dal nitrato d'argento devono essere separati prima di questo trattamento. Per la ricerca dei clorati, in presenza di ipocloriti che con nitrato d'argento danno cloruro e clorato d'argento, può servire la caratteristica che la ossidazione degli ioni iodio con clorato in soluzione acida viene fortemente accelerata dai sali di vanadile. A questo scopo la soluzione in esame viene trattata con ioduro di potassio e salda d'amido e acidificata con acido solforico. L'iodio separato, proveniente dalla riduzione dell'ipoclorito, viene allontanato con soluzione di tiosolfato, aggiunta a gocce in modo

da evitare un eccesso. Per aggiunta di alcune gocce di soluzione di sale di vanadile, in presenza di clorato, si ottiene una nuova separazione di iodio (1).

e) Perclorati. È caratteristica dei perclorati la stabilità rispetto ai riducenti. L'idrogeno nascente non li riduce a differenza dei clorati. In presenza di questi i perclorati si ricercano riducendo dapprima i clorati con idrogeno nascente; nel liquido si eliminano con nitrato d'argento gli ioni cloro, formati nella riduzione del clorato, e si trasformano in seguito gli ioni ClO₄ a ioni cloro trattando la soluzione con zinco ed anidride solforosa; una nuova precipitazione con nitrato d'argento, di cloruro di argento, insolubile in acido nitrico, è indizio della presenza di perclorato.

Un altro procedimento per distruggere i clorati accanto ai perclorati, consiste nel portare a secco la sostanza con acido cloridrico concentrato. Si riprende con acqua il residuo, si tratta con eccesso di nitrato d'argento per precipitare gli anioni che danno coi cationi argento composti insolubili nell'acqua, e nel filtrato si ricerca la presenza del perclorato riducendolo come sopra con idrosolfito o con zinco e anidride solforosa, e precipitando con nitrato d'argento.

SEPARAZIONE SISTEMATICA DEGLI ANIONI

Nei capitoli precedenti abbiamo indicato le reazioni più caratteristiche che possono servire alla ricerca dei singoli anioni e soprattutto a distinguerli da quelli affini che potrebbero disturbarne il riconoscimento. Daremo ora una separazione sistematica nella quale sono compresi, se non tutti, almeno i principali anioni del I, II, III, e IV gruppo. Gli anioni del V gruppo non si prestano a una ricerca sistematica e si identificano colle singole prove descritte a pag. 319 e seguenti.

Si deve ricordare però che la ricerca degli anioni per via sistematica non può essere fatta colla stessa sicurezza di quella dei cationi perché talvolta gli anioni reagiscono fra loro.

Abbiamo diviso la ricerca sistematica in due parti, comprendendo nella prima la ricerca degli acidi del I, II e III gruppo, nella seconda quelli del IV gruppo.

SEPARAZIONE DEGLI IONI DEL I, II E III GRUPPO.

Ad un terzo circa della soluzione degli ioni, qualora si sia avuto indizio della presenza di solfuri o solfocianati, si aggiunge a gocce nitrato d'argento, allo scopo di precipitarli, si acidifica la soluzione con acido cloridrico per sciogliere i sali d'argento solubili in questo acido e si filtra.

a) Al filtrato, o direttamente alla soluzione degli anioni se erano assenti l'acido solfidrico ed il solfocianico, reso acido con acido cloridrico si aggiunge cloruro di bario e, se si ottiene un precipitato, si filtra. Esso può essere costituito da solfato e da fluosilicato di bario (2). L'acido solforico si conferma facendo la prova dell'hepar (vedi pag. 84). La presenza dell'acido fluosilicico si riconosce dallo sviluppo di tetrafluoruro di silicio che dà il precipitato trattato con acido solforico concentrato (vedi pag. 270 b*).

(1) Questo saggio, in presenza di ipocloriti, risulta quasi sempre positivo perchè gli ipocloriti si decompongono con grande facilità in clorati e cloruri.

(2) L'acido fluosilicico non è in pratica quasi mai presente, perchè nel trattamento con carbonato sodico si scompone dando acido silicico e acido fluoridrico, si deve quindi tener presente che l'acido fluoridrico che si può trovare in seguito può derivare da questa decomposizione.

b) Al filtrato di a) si aggiunge acqua di bromo fino al persistere nel liquido della colorazione del bromo: un precipitato bianco dà indizio della presenza dell'**acido solforoso** (1). Anche in questo precipitato si conferma la presenza dello zolfo con la reazione dell'hepar.

c) Il liquido, dal quale è stato eventualmente separato il precipitato ottenuto in b), si tratta con acetato di sodio e cloruro di calcio fino a precipitazione completa e si filtra.

Se il precipitato è giallo si riconosce la presenza dell'**acido cromico**, di cui si deve aver avuto indizio anche nella ricerca dei cationi.

Il resto del precipitato si divide in due porzioni: nell'una si ricerca l'**acido fluoridrico**, mediante la reazione dell'attacco del vetro oppure con quella del tetrafluoruro di silicio (vedi pag. 21). L'altra porzione sciolta con l'acido cloridrico si addiziona di permanganato e si distilla raccogliendo i vapori nell'acqua di barite (confr. pag. 305). Un intorbidamento dovuto alla formazione di carbonato di bario, è indizio della presenza dell'**acido ossalico**.

d) Una piccola porzione del filtrato ottenuto in c) scaldato all'ebollizione si satura con acido solfidrico. Un precipitato giallo di solfuro d'arsenico serve a riconoscere la presenza di **acido arsenioso o arsenico**. La distinzione del grado di ossidazione si deve fare sulla soluzione primitiva (vedi pag. 126 b) e 127 b) perchè il trattamento con acqua di bromo altera la valenza dell'arsenico. Se il saggio con acido solfidrico è stato positivo si deve compiere la precipitazione su tutta la soluzione. La separazione dell'arsenico, che si trova sotto forma pentavalente, è assai lenta, per cui è conveniente accelerarla col riscaldamento oppure ridurre l'arseniato ad arsenito con anidride solforosa. L'anidride solforosa deve essere fatta gorgogliare nella soluzione fino a saturazione e poi eliminata per riscaldamento. Si evapora la soluzione fino ad eliminazione completa dell'acido solfidrico e si neutralizza con ammoniaca. Se non si forma precipitato la soluzione non contiene nè l'acido fosforico, nè l'acido bórico, nè l'acido tartarico e si getta. Se si ottiene precipitato lo si suddivide in tre porzioni:

1ª). Si scioglie con un cm.³ di acido nitrico conc. e si tratta con 3-5 cm.³ di soluzione concentrata di molibdato ammonico; un precipitato giallo ci permette di riconoscere la presenza dell'**acido fosforico, fosforoso o ipofosforoso** (2).

2ª). Si tratta con acido solforico ed alcool metilico nell'apparecchio della figura 70 a pag. 309 e si scalda facendo arrivare i vapori, che escono dalla estremità affilata, in una fiamma Bunsen incolore. La fiamma che si colora in verde è indizio della presenza di **acido bórico**.

3ª). Si scioglie con poco acido acetico diluito e si precipita con nitrato d'argento. Il precipitato di tartrato d'argento si scioglie con la *minor quantità possibile* di ammoniaca diluita. La soluzione posta in un tubo da saggio è riscaldata immergendola in un bicchiere d'acqua all'ebollizione. La formazione di uno specchio d'argento è indizio della presenza di **acido tartarico**.

Le operazioni descritte sopra sono riassunte nelle tabelle XI e XII.

(1) In presenza di cromati, l'acido solforoso viene completamente ossidato prima dell'aggiunta dell'acqua di bromo. La separazione quindi si presta male in caso di presenza contemporanea di solfiti e cromati. Questo si riconosce facilmente perchè nella acidificazione con acido cloridrico il liquido primitivo, per la ricerca degli anioni, assume una colorazione verde intensa.

(2) Gli acidi fosforoso e ipofosforoso eventualmente presenti nella soluzione degli anioni si ossidano a fosforico nel trattamento con acqua di bromo per cui a questo punto si trovano sotto forma di acido fosforico.

TABELLA XI. — Separazione di SO_4 , SO_3 , CrO_4 , F , C_2O_4 , PO_4 , HPO_3 , H_2PO_4 , AsO_4 , AsO_3 , BO_3 e $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6$.

<p>A 10 cm.³ della soluzione degli anioni se è stata riscontrata la presenza dei solfuri o solfocianati, si aggiunge a goccie nitrato d'argento, si acidifica con acido cloridrico e si filtra. Al filtrato si aggiunge cloruro di bario:</p>	<p>FILTRATO: può contenere SO_3, Cr_2O_7, F, C_2O_4, PO_4, HPO_3, H_2PO_4, AsO_4, AsO_3, BO_3 e $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6$, si aggiunge acqua di bromo:</p>	<p>FILTRATO: può contenere Cr_2O_7, F, C_2O_4, PO_4, AsO_4, AsO_3, BO_3 e $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6$ si aggiunge acetato sodico e cloruro di calcio:</p>	<p>FILTRATO: può contenere AsO_4, BO_3, PO_4, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6$. Si procede secondo la tabella XII.</p>
<p>PRECIPITATO: BaSO_4 Indizio della presenza di acido solforoso Conferma colla reazione dell'hepar.</p>	<p>PRECIPITATO: giallo BaCrO_4 bianco CaF_2, CaC_2O_4</p>	<p>In una porzione si ricerca l'acido fluoridrico colla reazione dell'attacco del vetro o con quella del tetrafluoruro di silicio. Si scioglie l'altra porzione del precipitato in acido cloridrico si aggiunge permanganato potassico e si distilla facendo passare i vapori in acqua di barite. Un precipitato bianco indica la presenza di acido ossalico.</p>	

TABELLA XII. — Separazione degli ioni AsO_4^{3-} , BO_3^- , PO_4^{3-} , $C_2H_3O_2^-$.

La soluzione che proviene dall'ultimo trattamento della tabella XII si satura a caldo con idrogeno solforato:	
<p>PRECIPITATO: giallo di</p> <p>As_2S_3</p> <p>Indizio della presenza di</p> <p>acido arsenioso</p> <p>o di</p> <p>acido arsenico</p> <p>Distinzione sulla sostanza primitiva. (vedi pagg. 126b) e 127b)</p>	<p>FILTRATO:</p> <p>Si neutralizza con ammoniacca:</p>
<p>NON PRECIPITA</p> <p>Assenza di acido borico, fosforico, tartarico.</p>	<p>si divide in tre porzioni</p>
<p>PRECIPITATO:</p> <p>1*) Si scioglie in acido nitrico, si tratta con un eccesso di molibdato ammonico: un precipitato giallo dà indizio della presenza di</p> <p>acido fosforico. (acido fosforoso e acido ipofosforoso)</p>	<p>2*) si tratta con alcool metilico ed acido solforico secondo la pag. 309 per la ricerca dell'</p> <p>acido borico.</p>
	<p>3*) Si scioglie in acido nitrico, si tratta con nitrato d'argento. Il precipitato ottenuto sciolto in pochissima ammoniacca per riscaldamento dà specchio d'argento. Indizio della Presenza di</p> <p>acido tartarico.</p>

SEPARAZIONE DEGLI ANIONI DEL IV GRUPPO

Diversi procedimenti sono stati indicati per la separazione degli anioni del IV gruppo. Fra questi, quello che nelle nostre esperienze ci è sembrato dare il migliore risultato è quello proposto da H. C. P. Weber e H. A. Winkelmann⁽¹⁾, che seguiamo in linea di massima nell'esporre la seguente separazione:

Un terzo circa della soluzione neutra degli anioni viene trattata con cloruro di bario fino a precipitazione completa per eliminare gli anioni dei gruppi precedenti e il precipitato ottenuto viene separato per filtrazione.

La separazione degli acidi del IV gruppo si compie poi nelle seguenti fasi:

a) Il filtrato si acidifica con acido nitrico e si tratta con nitrato di zinco. Precipita il *ferricianuro* e il *ferrocianuro di zinco*. Si filtra il precipitato, lo si lava e lo si scioglie aggiungendo a goccia a goccia la minor quantità possibile di idrato sodico, poi si tratta con eccesso di ammoniacca. L'*acido ferrocianidrico* riprecipita allo stato di sale di zinco e può essere trasformato in azzurro di Berlino per aggiunta di cloruro ferrico. L'*acido ferricianidrico* rimasto in soluzione, si riprecipita coll'aggiunta di acido nitrico e la sua presenza può essere confermata trattando con acido solforico e solfato ferroso (formazione di azzurro di Prussia). La separazione del ferrocianuro dal ferricianuro condotta in questo modo è uno dei punti deboli di questo procedimento, per cui consigliamo di non limitarsi a questo solo trattamento, ma di distinguere l'acido ferrocianidrico dall'acido ferricianidrico eseguendo sui loro sali di zinco o sulla soluzione di questi in idrato sodico i saggi indicati a pag. 317.

b) Si aggiunge al filtrato di a) nitrato d'argento, fino a precipitazione completa; si separano così i sali d'argento degli *acidi cloridrico, bromidrico, iodidrico, solfidrico, cianidrico e solfocianico*.

c) Si tratta il precipitato precedente con acetato di mercurio. In questo trattamento il *cianuro va in soluzione* come cianuro di mercurio e si riconosce trasformandolo in solfocianato. La trasformazione si compie filtrando aggiungendo al filtrato solfuro ammonico giallo e riscaldando. Precipita così il solfuro di mercurio e rimane in soluzione l'ione cianidrico allo stato di sale ammoniacale accanto ad un eccesso di polisolfuro ammonico. Evaporando a secco la soluzione il cianuro si trasforma in solfocianato. Il residuo si riprende con 2 cm³ di acqua e dopo averlo acidificato con acido cloridrico lo si tratta con cloruro ferrico: una colorazione rosso sangue caratteristica del solfocianato ferrico è indizio della presenza dell'*acido cianidrico* nella sostanza in esame.

d) Il residuo di c) si tratta a caldo per un certo tempo con formiato sodico e idrato sodico. Per doppio scambio si forma cloruro e solfocianato sodico solubili, mentre il formiato d'argento, che pure si forma, subito si decompone, secondo la (3) di pag. 280, separando argento metallico. Si filtra e nel liquido acidificato con acido solforico si separa dapprima l'*acido solfocianico* precipitandolo con solfato di rame allo stato di solfocianato rameoso (vedi pag. 115 f)) e poi si precipita l'*acido cloridrico* con nitrato d'argento.

e) Il residuo di d) si tratta in un recipiente chiuso con qualche cm³. di ammoniacca e con qualche truciolo di rame; si lascia a se per qualche ora poi si filtra.

In presenza di *acido iodidrico* il filtrato reso acido con acido solforico separa un precipitato bianco di ioduro rameoso, nel quale si conferma l'acido iodidrico trattando con acido acetico e nitrito potassico (separazione di iodio, vedi pag. 219 m)). Separato l'ioduro rameoso per filtrazione se è presente l'*acido bromidrico* questo si riconosce per aggiunta di nitrato d'argento che dà precipitato giallognolo di bromuro d'argento.

f) Il residuo che può contenere acido solfidrico allo stato di solfuro d'argento è ossidato con acido nitrico a solfato riconoscibile con nitrato di bario. Lo schema di questa separazione è esposto nella tabella XIII.

⁽¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 38 (1916) pag. 2000.

TABELLA XIII. — Separazione degli anioni $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, CN^- , CNS^- , Cl^- , Br^- , I^- e S^{2-} .

<p>La soluzione degli anioni, dalla quale sono stati eliminati quelli del I, II e III gruppo, eventualmente presenti, mediante trattamento con nitrato di bario, si acidifica con acido nitrico e si tratta con nitrato di zinco; si può avere:</p>		<p>SOLUZIONE: CN^-, CNS^-, Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}</p> <p>Si precipita con nitrato d'argento. Il precipitato si tratta con acetato di mercurio:</p>	
<p>PRECIPITATO: $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{Zn}_3\text{Fe}(\text{CN})_6\text{I}_2$</p> <p>si scioglie nella minore quantità possibile di idrato sodico e si aggiunge ammoniacca:</p>	<p>SOLUZIONE: $\text{Hg}(\text{CN})_2$</p> <p>si tratta con solfuro ammonico e si filtra. Il filtrato si porta a secco, si riprende con acqua, si acidifica e si tratta con cloruro ferrico. Una colorazione rossa è indizio della presenza di acido cianidrico</p>	<p>RESIDUO: AgCNS, AgCl, AgBr, AgI, Ag_2S</p> <p>si tratta con idrato e formiato sodico ottenendo:</p>	<p>RESIDUO: AgBr, AgI, Ag_2S, Ag</p> <p>si tratta con rame ed ammoniacca:</p>
<p>PRECIPITATO: $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, trattato con cloruro ferrico si colora in azzurro. Indizio della presenza dell'acido ferrocianidrico.</p>	<p>SOLUZIONE: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$</p> <p>per aggiunta di acido nitrico dà precipitato di $\text{Zn}_3\text{Fe}(\text{CN})_6\text{I}_2$ che trattato con acido solforico e solfato ferrico si trasforma in azzurro di Prussia. Si riconosce: l'acido ferricianidrico.</p>	<p>SOLUZIONE: CNS^-, Cl^-</p> <p>si acidifica con acido solforico e si tratta con scifato di rame. Un precipitato bianco che diventa bianco è indizio della presenza di acido solfocianico. Si filtra ed al liquido si aggiunge nitrato d'argento. Un precipitato bianco è indizio di acido cloridrico.</p>	<p>SOLUZIONE: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{I}$</p> <p>Si acidifica con acido solforico, il precipitato ottenuto addizionato di acido acetico e nitrato potassico dà separazione di iodio. Indizio della presenza di acido iodidrico. Il filtrato dà con nitrato d'argento precipitato bianco giallastro. Indizio della presenza dell'acido bromidrico.</p>

CENNO SULLA RICERCA DI ALCUNI ACIDI ORGANICI.

Del riconoscimento di alcuni acidi organici (acetico, formico, ossalico e tartarico) abbiamo già detto innanzi. Per i rimanenti si deve ricorrere alle singole reazioni più caratteristiche. Gli acidi formico ed acetico si possono separare dagli altri distillando in un tubo da saggio munito di tubo aduttore la sostanza primitiva in soluzione abbastanza diluita, per impedire il trascinarsi degli acidi salicilico e benzoico che potrebbero eventualmente trovarsi presenti, e resa acida con acido solforico diluito.

Durante la distillazione l'acido solforico può talvolta essere ridotto ad acido solforoso che passa nel distillato; si evita questo sostituendo all'acido solforico l'acido fosforico.

Gli acidi volatili che distillano possono essere raccolti in una sospensione di carbonato di calcio in acqua, separando infine per filtrazione il liquido contenente il formiato e l'acetato di calcio dal carbonato rimasto in eccesso. Nel residuo della evaporazione del liquido filtrato si ricercano gli acidi formico e acetico secondo il procedimento dato a pag. 322.

La maggior parte degli acidi organici presenta un comportamento caratteristico coi sali ferrici. Si deve però rilevare che la loro presenza contemporanea può dare luogo a difficoltà per l'impiego di questo saggio. La presenza simultanea dell'acido tartarico impedisce ad esempio la precipitazione del benzoato di ferro (di color roseo caratteristico vedi pag. 291 e*).

La colorazione violacea che dà col cloruro ferrico l'acido salicilico (pag. 292 e*) non compare od almeno è assai poco visibile in presenza di acido acetico, formico e solfocianico che danno coi sali ferrici colorazione rossa. In questo caso conviene operare la distillazione degli acidi acetico e formico. L'acido benzoico e l'acido salicilico, che precipitano nella acidificazione con acido solforico, si possono separare per filtrazione ed estrarre dal precipitato con etere. Si evapora in seguito la soluzione eterea, si scioglie il residuo nella minor quantità possibile di idrato sodico e nella soluzione ottenuta che deve reagire neutra si ricercano i predetti acidi con cloruro ferrico. Se essi sono presenti contemporaneamente si può identificare l'acido benzoico filtrando il liquido colorato e lavando sul filtro il residuo che appare in presenza di acido benzoico colla caratteristica colorazione roseo carne.

L'acido citrico si riconosce generalmente per il suo comportamento con l'acqua di calce o col cloruro di calcio e l'ammoniaca in presenza di cloruro d'ammonio, nel caso però che non vi siano nè acido ossalico, nè acido tartarico oppure che siano stati eliminati o che si impieghi un eccesso sufficiente di acqua di calce o una quantità ben proporzionata di cloruro di calce. La reazione più importante per l'acido citrico è quella di Denigés che può essere considerata come caratteristica per questo acido. Quando vi siano grandi quantità di acido tartarico accanto all'acido citrico si scaldava prima la soluzione con una quantità sufficientemente grande di soluzione di permanganato potassico fino a scolorazione, si aggiunge in seguito una soluzione di solfato mercurico e si porta all'ebollizione. La formazione di un precipitato bianco indica la presenza dell'acido citrico (vedi pag. 289 g*).

REAZIONI DI ALCUNI ELEMENTI RARI

In questo capitolo trattiamo delle caratteristiche degli elementi rari; che non si possono far rientrare in modo semplice nella ricerca sistematica dei cationi. Questi elementi sono ordinati secondo i gruppi nei quali si ritrovano nella detta ricerca.

Per i diversi elementi daremo le reazioni più caratteristiche ed i processi coi quali si possono portare in soluzione i loro composti più importanti ed indicheremo ancora il modo per eseguire nel corso dell'analisi la loro separazione dagli elementi più affini.

ELEMENTI DEL PRIMO GRUPPO.

Gli elementi di questo gruppo sono i metalli del gruppo del platino; *rutenio, rodio, palladio, osmio*. L'*iridio* invece si differenzia da questi perchè il suo solfuro che precipita con acido solfidrico in soluzione acida è solubile in solfuro d'ammonio e rientrerebbe quindi nel secondo gruppo. Per la stretta relazione coi metalli precedenti riteniamo però conveniente riunire in uno stesso capitolo tutti gli elementi del gruppo del platino.

METALLI DEL GRUPPO DEL PLATINO.

Gli elementi che costituiscono le due ultime triadi dell'ottavo gruppo del sistema periodico formano il gruppo del platino e, come quest'ultimo, precipitano con idrogeno solforato in ambiente acido.

La considerazione della posizione di questi elementi nel sistema periodico (vedi pag. 93):

ferro	cobalto	nichelio
rutenio	rodio	palladio
osmio	iridio	platino,

serve a coordinare e richiamare i caratteri analitici di questi elementi.

Il rutenio e l'osmio che hanno la caratteristica, unica fra gli elementi, di presentare la valenza otto si riallacciano al ferro per una notevole stabilità (soprattutto nel rutenio) della valenza tre. In accordo al fatto che la stabilità delle valenze più alte cresce col peso atomico, l'osmio ottovalente è più stabile del rutenio colla stessa valenza.

Il rodio e l'iridio si riallacciano al cobalto per la valenza tre, che è la loro forma d'ossidazione più stabile, mentre nel cobalto, per il peso atomico più basso, è più stabile la valenza due.

Il palladio ed il platino mostrano la loro parentela col nichelio, per l'esistenza di una valenza due, che è ancora la più stabile per il palladio, mentre per il platino, che presenta il peso atomico più elevato fra i tre, le combinazioni più stabili sono quelle tetraivalenti.

RUTENIO.

peso spec. = 12,26 punto di fus = 1950°

Il rutenio accompagna in piccole quantità i minerali del platino.

Si presenta, se ottenuto per riduzione a temperatura inferiore a quella di fusione, in forma di polvere grigia scura o nera, oppure in massa porosa, fragile, facilmente polverizzabile. Negli acidi e nell'acqua regia il rutenio è quasi insolubile. Fondendolo con idrato potassico e nitrato o clorato potassico forma il rutenato K_2RuO_4 di colore aranciato, solubile in acqua.

Il rutenio è bi, tri, tetra, esa, epta- ed ottovalente. Si conoscono gli ossidi: RuO (*ossido rutenoso*); Ru_2O_3 (*ossido rutenico*), RuO_2 (*biossido di rutenio*), RuO_4 (*tetrossido di rutenio*).

Il tetrossido di rutenio si forma riscaldando con ossigeno o con aria il metallo od un ossido a 1000°, oppure facendo passare cloro nella soluzione di rutenato preparato nel modo detto sopra.

Il tetrossido di rutenio è una massa gialla poco solubile in acqua, facilmente volatile e possiede un odore pungente simile a quello del cloro. È meno stabile del tetrossido di osmio, per sublimazione allo stato secco si decompone in forma violenta. Cercando di farlo volatilizzare da una soluzione acquosa passa ad un grado di ossidazione inferiore. I composti più stabili del rutenio, che si formano per decomposizione spontanea o per riduzione di quelli a valenza più elevata, sono quelli trivalenti.

Reazioni del rutenio trivalente.

Le soluzioni del tricloruro di rutenio sono colorate in giallo aranciato. Dopo un certo tempo, oppure per riscaldamento, si intorbidano per separazione di idrato bruno. La soluzione:

a) con **idrati alcalini** o con **ammoniaca** dà un precipitato di idrato nero, insolubile in eccesso di alcali, solubile negli acidi con colorazione aranciata e nell'ammoniaca con colorazione bruno-verde.

b) resa debolmente alcalina con carbonato sodico, dà con **nitrito potassico** una colorazione gialla che per aggiunta di una goccia di solfuro ammonico diventa rosso-carmina. La separazione dei composti di rutenio dagli altri metalli del gruppo del platino si basa sul fatto che il rutenio-nitrito di potassio è solubile in alcool.

La soluzione alcoolica viene esaminata col solfuro ammonico, se contiene rutenio si forma una colorazione rosso-carmina assai caratteristica.

c*) con **solfocianato potassico**, in assenza di ioni degli altri metalli del gruppo del platino, dà, dopo un certo tempo, una colorazione rosso-porpora, che a caldo diventa violetta.

d) con **idrogeno solforato** dà, dopo un certo tempo, un precipitato scuro di composizione non ben determinata, probabilmente una miscela di solfuro di rutenio di zolfo, solubile nell'acido nitrico e in quantità apprezzabile anche nel solfuro ammonico. Il precipitato appena formato è chiaro poi diviene scuro, nel frattempo liquido assume una caratteristica colorazione azzurra.

e) con **zinco** si colora dapprima in azzurro (probabilmente per il passaggio rutenio bivalente) in seguito si scolora e precipita il rutenio metallico.

f) Per la **ricerca microchimica** serve la reazione col cloruro di cesio. La soluzione bruna del rutenio in acqua regia dà precipitato con cloruro di cesio. Il precipitato rosso-bruno si scioglie in acqua. Da questa soluzione non si ottengono cristalli en formati bensì granuli bruni rossicci.

Con cloruro potassico le soluzioni di tricloruro di rutenio non troppo diluite danno ottaedri bruno-neri che possono essere ricristallizzati dall'acqua calda. La reazione è molto caratteristica, ma non sensibile.

OSMIO

peso spec. = 22,48 punto di fus. = 2710°

L'osmio compatto presenta un colore bianco azzurroastro ed è il più pesante degli elementi conosciuti. Assai finemente suddiviso si ossida già alla temperatura ordinaria; a 400° si infiamma e brucia trasformandosi in tetrossido. La temperatura di accensione cresce con la compattezza del metallo.

L'osmio compatto è insolubile in tutti gli acidi. Quello finemente suddiviso, come si ottiene per precipitazione ovvero trattando con acido cloridrico una lega del metallo con lo zinco, è solubile in acido nitrico, più facilmente in quello fumante e nell'acqua regia, formando tetrossido volatile che si può separare per distillazione. L'osmio compatto si attacca per fusione con idrato potassico e nitrato o clorato alcalino, formando il sale alcalino dell'acido osmico.

L'osmio presenta, come il rutenio, parecchie valenze potendo funzionare da tri-, tetra-, esa- ed ottavalente. Ad eccezione della valenza sei si conoscono i corrispondenti ossidi: OsO (ossidulo d'osmio), Os₂O₃ (sesquiossido d'osmio), OsO₂ (biossido d'osmio), neri, insolubili negli acidi e OsO₄ (anidride perosmica), in aghi incolori solubili nell'acqua. Il tetrossido di osmio, come quello di rutenio, è dotato di odore pungente, ma è assai più stabile, infatti oltre che formarsi per ossidazione a temperatura assai più bassa, richiede ossidanti molto più blandi che il rutenio, bastando ad esempio l'acido nitrico diluito. Le soluzioni acquose dei sali dell'acido perosmico sono fortemente idrolizzate per cui riscaldandole svolgono il tetrossido. Il distillato trattato con idrogeno solforato, in soluzione acida, dà un precipitato nero bruno di tetrasolfuro insolubile in solfuro d'ammonio.

L'acido perosmico scolora la soluzione di indaco, precipita l'iodio dalle soluzioni degli ioduri e trattato con solfato ferroso dà un precipitato nero di biossido di osmio.

Reazioni dell'osmio tetraivalente.

Uno dei composti più comuni dell'osmio tetraivalente è il cloroosmio di potassio K₂OsCl₆ che si ottiene per riscaldamento dell'osmio con cloruro potassico in corrente di cloro. A differenza del sale corrispondente di platino è facilmente solubile in acqua specialmente a caldo. La soluzione di color rosso ciliegia:

a) con idrati alcalini, ammoniaci, carbonato sodico dà lentamente un precipitato rosso bruno d'idrato. Questo comportamento mostra che la soluzione accanto agli anioni OsCl₆⁻ contiene quantità apprezzabili di cationi Os⁴⁺.

b) con nitrato d'argento dà un precipitato verde oliva scuro. L'ammoniaca scompone il precipitato lasciando un residuo rosso-mattone.

c) con acido solfidrico dà un precipitato bruno di bisolfuro di osmio insolubile in solfuro ammonico.

d) con riducenti blandi (acido tannico, oppure alcool) in soluzione cloridrica a caldo si riduce al grado di ossidazione due assumendo colorazione azzurro scura.

e) con riducenti energici (acido formico, zinco) dà precipitato del metallo nero.

f) per riscaldamento con acido nitrico diluito dà acido perosmico.

g) Per la ricerca microchimica serve la formazione dell'osmiato di potassio K₂OsO₄ + 2 H₂O (sens. 0,1 µg di osmio).

L'acido perosmico (OsO₄) si scioglie nell'idrato potassico con colorazione giallo bruna. La soluzione di acido perosmico si può ridurre con alcool e si separano allora, se la soluzione è sufficientemente concentrata, ottaedri violetti rossicci appartenenti al sistema rombico. Le soluzioni diluite possono essere concentrate all'ebollizione senza grandi precauzioni se si opera con un eccesso sufficientemente grande di idrato.

Dopo alcune ore i cristalli violetti scompaiono, ma possono ricomparire per aggiunta di alcool ed idrato potassico.

La sensibilità della reazione può essere raddoppiata se dopo la riduzione completa ad osmio si aggiunge una quantità abbondante di cloruro ammonico. Si forma allora il composto (NH₃)₄OsCl₂ che è quasi insolubile nelle soluzioni sature di cloruro ammonico. Si separano così dei bastoncini giallo chiari che hanno grande tendenza ad allargarsi in fiocchi e dendriti.

RODIO

peso spec. = 12,3 punto di fus. = 1970°

Il rodio possiede la lucentezza dell'alluminio. La sua solubilità dipende essenzialmente dal grado di suddivisione. Il metallo finemente suddiviso (nero di rodio) come si ottiene dai suoi sali per riduzione sotto a 100°; si scioglie facilmente in acqua regia e con più difficoltà nell'acido solforico concentrato e bollente. Il rodio finemente suddiviso, diventa per arroventamento insolubile in acqua regia, come lo è il metallo compatto. Il rodio allegato a notevoli quantità di altri elementi (piombo, zinco, bismuto, rame, platino, palladio, ecc.) è invece solubile in acqua regia. Se la lega contiene molto rodio e poco platino allora rimane indisciolti oltre il rodio anche il platino. Il rodio insolubile può essere portato in soluzione per fusione con bisolfato potassico, il prodotto della fusione si scioglie nell'acqua con colorazione gialla che diventa rossa per aggiunta di acido cloridrico e contiene il rodio sotto forma trivalente che è la più stabile. Esistono però anche combinazioni che contengono il rodio bivalente.

Il rodio forma tre ossidi: l'ossido rodoso RhO, l'ossido rodico Rh₂O₃ ed il biossido di rodio RhO₂.

Reazioni del rodio trivalente.

Una soluzione di rodio trivalente, per esempio di cloruro:

a) con idrati alcalini dà dapprima un precipitato giallo di idrato contenente acqua (Rh(OH)₃ · H₂O) solubile in un eccesso di idrato alcalino; per riscaldamento di questa soluzione riprecipita Rh(OH)₃ bruno nero. Spesso il precipitato non si forma subito, ma esso compare immediatamente per aggiunta di alcool e direttamente nella forma anidra.

b) con nitrito potassico a caldo dà un precipitato giallo-arancio di rodio-nitrito di potassio, K₂Rh(NO₂)₆. Il sale corrispondente di sodio è facilmente solubile. La insolubilità del nitrito di rodio e potassio in alcool permette di separarlo dal rutenio il cui nitrito doppio è solubile in alcool.

c) con idrogeno solforato dà per riscaldamento un precipitato di solfuro di rodio, Rh₂S₃ nero. Alla temperatura ambiente la precipitazione da una soluzione diluita di cloruro è molto più lenta di quella del palladio e del rutenio, ciò permette una separazione di questi metalli. Il solfuro di rodio non si scioglie nel solfuro ammonico mentre viene disciolto dall'acido nitrico bollente. Se si scioglie il solfuro di rodio in acqua regia, si evapora la soluzione e si riprende il residuo con acido cloridrico concentrato si ottiene una soluzione rosso-rosea.

d) coi riducenti si comporta come quella del cloruro di platino.

e) La ricerca microchimica è basata sulla osservazione del *nitrito triplo di potassio e rodio*. $K_3Rh(NO_2)_3$ (sens. 0,1 μ g. di rodio). Il nitrito di potassio dà coi sali di rodio un precipitato sia in soluzione acida che ammoniacale. Il precipitato di rodionitrito potassico ha la stessa forma del cobaltinitrico potassico ed è quindi costituito da cubi gialli che aderiscono al vetro porta oggetti. La reazione comporta una diluizione di 1:10000.

La sensibilità può essere accresciuta per aggiunta di cloruro di cesio, mentre viene un po' diminuita se la separazione si compie in soluzione ammoniacale; in queste condizioni si formano però rosette esagonali che sono assai caratteristiche. Un moderato riscaldamento favorisce la formazione dei cristalli sia in soluzione ammoniacale che acida.

IRIDIO

peso spec. = 22,4 punto di fus. = 2350°

Il metallo che si ottiene per arroventamento dei suoi composti è una massa spugnosa grigia, solubile con difficoltà nell'acqua regia. Quando è arroventato fortemente diventa però insolubile. Il piosolfato potassico lo ossida ma non lo scioglie (diff. dal rodio). Fuso con idrato sodico e nitrato potassico si ossida, ma il composto dell'iridio trivalente con la soda che si trova nella massa fusa è solo parzialmente solubile nell'acqua.

Il modo migliore per portare in soluzione l'iridio consiste nel riscaldarlo con cloruro sodico in corrente di cloro; si forma così cloroiridato di sodio Na_2IrCl_6 solubile in acqua con colorazione rosso nerastra. L'iridio è bi-, tri- e tetravalente. A queste valenze corrispondono gli ossidi: IrO (ossido iridoso), Ir_2O_3 (ossido iridico), IrO_2 (biossido d'iridio). La valenza due è estremamente instabile. Analogamente al platino l'iridio forma complessi con gli alogeni, nei quali l'iridio è trivalente oppure tetravalente. Questi complessi corrispondono agli ioni $IrCl_6^{3-}$ e $IrCl_6^{4-}$. Il complesso dell'iridio tetravalente per riduzione con anidride solforosa, con acido solfidrico e con solfato ferroso si trasforma nel complesso trivalente. L'acido cloroplatinico non presenta questa caratteristica.

Reazioni dell'iridio tetravalente.

Una soluzione del complesso tetravalente d'iridio:

a) con gli ioni potassio o ammonio dà un precipitato cristallino giallo-bruno di cloroiridato, più scuro del cloro-platinato. Il complesso clorurato dell'iridio trivalente non dà coi sali di potassio composti insolubili.

b) con acido solfidrico viene dapprima ridotta al complesso dell'iridio trivalente con scolorazione e precipitazione di zolfo, poi dà precipitato di trisolfuro di iridio bruno, solubile in solfuro d'ammonio.

Una caratteristica dei sali di iridio trivalente è la formazione, per aggiunta di un eccesso di *nitrito potassico*, di un precipitato bianco difficilmente solubile anche negli acidi.

Accanto al platino si può riconoscere l'iridio per la formazione di un perossido d'iridio azzurro. Per ottenere la formazione di questo composto la soluzione viene portata fino a reazione debolmente alcalina con carbonato sodico e poi riscaldata a 100°; (non senza però mantenerla). Dopo raffreddamento la soluzione viene trattata con una soluzione debolmente alcalina di ipoclorito oppure di ipo-

romito. Si ottiene allora la separazione dell'ossido azzurro. Questo può essere filtrato e lavato con una soluzione diluita di cloruro di sodio.

a) Per la ricerca microchimica dell'iridio si osserva il *cloroiridato di rubidio* Rb_2IrCl_6 (sens. 0,3 μ g. di iridio).

Il cloroiridato ammonico dà con l'acqua una soluzione rossastra, dalla quale il cloruro di rubidio precipita dopo un certo tempo ottaedri rosso-neri. Una soluzione di una parte di cloroiridato ammonico in 300 parti d'acqua viene immediatamente precipitata dal cloruro di rubidio, con una soluzione di una parte in 1500 d'acqua la formazione avviene soltanto dopo pochi minuti.

PALLADIO

peso spec. = 11,5 punto di fus. = 1550°

Il palladio martellato oppure fuso presenta una colorazione bianco argentea; quello precipitato dalle soluzioni è nero.

A differenza di tutti gli altri elementi del gruppo del platino, che si sciolgono solo nell'acqua regia, il palladio è solubile nell'acido nitrico diluito caldo (anche freddo quando è allegato ad altri metalli) con colorazione bruna. Il palladio precipitato, quindi finemente suddiviso, si scioglie nell'acido cloridrico in presenza d'aria, meno facilmente nel solforico. Il metallo compatto è però insolubile nei due acidi. Il *solvente migliore è l'acqua regia*. Il metallo suddiviso ha un grande potere assorbente (fino a 700 volte il suo volume di idrogeno) ed un'azione catalitica assai spiccata. Il palladio è bi- e tetravalente e forma i due corrispondenti ossidi: PdO (ossido palladoso) e PdO_2 (ossido palladico). I composti corrispondenti alla valenza quattro presentano una piccola stabilità per cui interessano in analisi solo le proprietà del palladio bivalente.

Reazioni del palladio bivalente.

Una soluzione contenente l'ione palladoso:

a) con *ioduro potassico* dà un precipitato nero di ioduro palladoso PdI_2 . La reazione è molto sensibile. Un eccesso di ioduro scioglie il precipitato con colorazione bruna. L'ioduro palladoso è pure solubile in ammoniaca con formazione di complessi contenenti gruppi NH_2 .

b) con *cianuro di mercurio* dà un precipitato giallognolo di cianuro palladoso $Pd(CN)_2$, il quale viene sciolto dall'ammoniaca e dal cianuro potassico. Il cianuro di palladio è l'unico cianuro metallico dal quale l'ossido di mercurio non asporta l'anione cianidrico. La reazione è molto caratteristica e può servire alla separazione del palladio.

c) con *idrogeno solforato* dà un precipitato nero di solfuro palladoso il quale non è solubile in solfuro ammonico, mentre si scioglie a caldo in acido cloridrico e nitrico.

d) Con i *riducenti* l'ione palladoso viene ridotto a palladio metallico.

Il *palladio tetravalente* dà complessi con l'acido cloridrico contenenti l'ione $PdCl_6^{4-}$, analoghi a quelli del platino. Questo anione dà pure con K^+ e con NH_4^+ composti difficilmente solubili.

e) Per la *ricerca microchimica* si impiega la reazione dell'*ioduro di palladio* (sens. 0,1 μ g. di palladio).

Per una piccola aggiunta di ioduro di potassio alla soluzione dei sali palladosi si ha un precipitato nero fioccoso di ioduro palladoso che con un eccesso di reattivo

si scioglie formando una soluzione rosso bruna. Invece in una soluzione di cloruro di platino si forma una colorazione rosso-vino e poi ottaedri color grafite di iodoplatinato potassico. L'ioduro di palladio dà con ammoniacca aghetti aranciati ed una soluzione incolore dalla quale, dopo un po' di tempo, si separano dendriti rettangolari di ioduro di palladio ammonio di color giallo chiaro $(\text{NH}_3)_2\text{PdI}_2$. Un eccesso di reattivo, anche di ioduro di potassio, è dannoso.

SEPARAZIONE DEI METALLI DEL GRUPPO DEL PLATINO

Descriveremo il procedimento di F. Mylius e R. Dietz ⁽¹⁾ per la ricerca quantitativa degli elementi del gruppo del platino.

1°. Se il metallo è in forma compatta di lega l'attacco presenta notevoli difficoltà. Si procede allora nel seguente modo: il metallo viene dapprima fuso in atmosfera di gas illuminante con una certa quantità di zinco. La massa fusa raffreddata viene trattata con acido cloridrico. Lo zinco e gli altri metalli non nobili vanno in soluzione. I metalli del gruppo del platino (anche l'oro) rimangono in una forma suddivisa che (tranne che per l'iridio ed il rutenio) è assai più facilmente attaccabile del metallo compatto. La miscela secca dei metalli viene arroventata al rosso in corrente di ossigeno in una navicella di porcellana.

Il **tetrossido di osmio** volatile, che si forma in questo modo, viene assorbito in idrato sodico e riconosciuto coi saggi descritti a pag. 332. Il residuo non volatile viene mescolato con cloruro sodico e riscaldato in corrente di cloro. Il residuo insolubile in acqua (eventualmente dopo averlo sottoposto ad un secondo trattamento con cloro) può contenere *iridio* e *rutenio*. Nella soluzione possono essere presenti i *cloruri di platino, palladio, rodio, iridio, rutenio* ed inoltre quello *d'oro*. Quest'ultimo può essere estratto dalla soluzione con ripetuta agitazione con etere.

La soluzione (eventualmente liberata dall'etere, per riscaldamento) viene addizionata di acetato ammonico, acido formico e scaldata. Per condensare i composti volatili, il pallone nel quale è fatto questo trattamento viene chiuso superiormente con un tubo di vetro lungo circa un metro. In questo modo vengono ridotti i metalli disciolti.

2°. Se si tratta di una soluzione dei metalli del gruppo del platino, essa viene acidificata con acido nitrico e distillata in una storta alla ebollizione. I vapori vengono assorbiti in una soluzione di idrato alcalino nella quale può passare l'osmio colorandola in giallo. La soluzione di perosmiato, così ottenuta, per aggiunta di tiosolfato sodico dà precipitato bruno di solfuro di osmio.

Il residuo della storta dopo eliminato il cloruro d'oro nel modo detto sopra viene ridotto con acido formico.

Per allontanare gli altri metalli all'infuori di quelli del gruppo del platino la miscela di essi viene ripresa con acido cloridrico caldo dopo di che il residuo secco si arroventa con cloruro sodico in corrente di cloro. La parte insolubile in acqua viene nuovamente mescolata con cloruro sodico, arroventata in corrente di cloro e ripresa con acqua. Sul residuo indisciolti dall'acqua si compie la ricerca dell'*iridio* e del *rutenio* nel modo che sarà detto innanzi. Dalla soluzione acquosa satura viene precipitato il **platino** allo stato di cloroplatinato ammonico con una soluzione satura di cloruro ammonico. Se il precipitato contiene i corrispondenti sali di iridio e rutenio esso è colorato in scuro.

(1) Ber. 13 (1898) pag. 3187.

Per confermare la presenza di questi ultimi il precipitato di cloroplatinato viene sciolto in poca acqua calda e alla soluzione ottenuta si aggiunge cloridrato di idrossilamina. I composti di *iridio* e *rutenio* (a differenza del platino) vengono ridotti ad un grado d'ossidazione inferiore e, per aggiunta di cloruro ammonico, non precipitano più. Il filtrato dal precipitato di cloroplatinato viene evaporato a secco ed il residuo ridotto per riscaldamento in corrente di idrogeno. I metalli ottenuti vengono fusi in un crogiuolo d'argento con idrato e nitrato potassico. Il prodotto della fusione, dopo raffreddamento, si riprende con acqua e la soluzione filtrata si satura con cloro in una storta finché cessa lo sviluppo di vapori colorati di tetrossido di rutenio. I vapori vengono condotti in alcool reso acido con acido cloridrico. Una colorazione giallo-bruna dà indizio di **rutenio**. Per confermarlo si rende la soluzione ammoniacale e si scalda con alquanto tiosolfato sodico. In presenza di rutenio compare una colorazione intensa rosso violetta. L'iridio rimane nel residuo della fusione con nitrato e idrato potassico in forma insolubile in acqua. Dopo lavaggio ed essiccamento questo residuo viene riscaldato con cloruro sodico in corrente di cloro. La soluzione ottenuta viene trattata con cloruro ammonico. Un precipitato nero è indizio della presenza dell'**iridio**. In modo eguale viene trattata la parte dei metalli che dopo allontanamento dell'osmio è rimasta indisciolta, nel duplice riscaldamento in corrente di cloro.

Il filtrato della prima precipitazione con cloruro ammonico, il quale può contenere ancora il *palladio* e il *rodio*, viene lentamente evaporato a secco con eccesso di ammoniacca ed il residuo si ricristallizza colla minor quantità possibile di ammoniacca diluita e calda. (Fiocchi oscuri insolubili si separano per filtrazione; essi contengono generalmente rutenio). Se è presente **rodio** si formano cristalli giallicci di $\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2$.

Il filtrato ottenuto viene saturato con acido cloridrico concentrato cosicché l'ione palladio si separa come cloruro palladoso-ammonico, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Per confermare la presenza del palladio il precipitato viene ridotto per arroventamento in corrente di idrogeno ed il residuo si riscalda in acido nitrico concentrato. Dopo aver evaporato con precauzione il residuo ed averlo ripreso con acqua si tratta con cianuro mercurico. Un precipitato giallo indica la presenza del **palladio**.

ELEMENTI DEL SECONDO GRUPPO.

Oltre gli elementi di cui abbiamo già trattato danno in soluzione acida con acido solfidrico un precipitato solubile in solfuro ammonico: il *selenio*, il *tellurio*, il *molibdeno* ed il *germanio*.

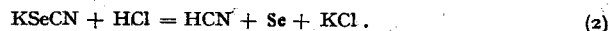
SELENIO

peso spec. = 4,82 punto di fus. = 220°

Il selenio è abbastanza diffuso in natura, però sempre in piccola quantità, sostituisce isomorficamente lo zolfo, per cui è spesso presente nei solfuri minerali di piombo, rame, argento e mercurio. Accompagna talvolta lo zolfo nativo a cui impartisce una colorazione rossiccia. Esistono in natura anche dei seleniuri quasi puri degli stessi metalli, che sono però minerali estremamente rari.

Il selenio si ricava nell'industria dell'acido solforico dove le piccole quantità di esso, contenute nelle piriti, passano allo stato elementare nelle camere di piombo e si depositano sul fondo allo stato di fango.

Da questi fanghi viene estratto il selenio sciogliendolo nel cianuro potassico e poi precipitandolo cogli acidi:



Il selenio esiste in due modificazioni allotropiche: il *selenio rosso* e il *selenio nero*. La prima forma, solubile nel solfuro di carbonio, si ottiene allo stato di polvere rosso mattonne riducendo a freddo l'acido selenico con anidride solforosa. Lentamente, più rapidamente per riscaldamento in acqua, il selenio rosso si trasforma nella modificazione nera insolubile nel solfuro di carbonio.

Il selenio mostra nei suoi composti una analogia collo zolfo.

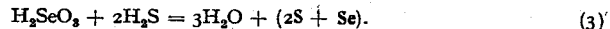
Il selenio riscaldato all'aria brucia con fiamma azzurrastra svolgendo odore di cavoli putridi e trasformandosi nel *biossido*, SeO_2 , sostanza bianca cristallina, sublimabile in corrente di ossigeno, che corrisponde all'anidride dell'acido selenioso H_2SeO_3 . Per azione di ossidanti energici (trattamento con cloro, fusione con nitrato potassico) sull'anidride seleniosa si ottiene l'acido selenico H_2SeO_4 . L'acido selenico è più instabile del corrispondente composto dello zolfo. Infatti trattato con acido cloridrico sviluppa cloro passando ad acido selenioso. Per l'analisi chimica presentano maggiore importanza le reazioni dell'acido selenioso.

I seleniti acidi sono tutti solubili in acqua, fra quelli neutri solo gli alcalini.

Con *cloruro di bario* sia i seleniti che i seleniati danno un precipitato bianco insolubile negli acidi diluiti.

Coi *riducenti* (anidride solforosa, cloruro stannoso, zinco, ferro, acido iodidrico) in soluzione cloridrica, l'acido selenioso si riduce a selenio rosso che per prolungato riscaldamento diventa nero.

Con *idrogeno solforato* l'acido selenioso dà un precipitato giallo-chiaro. La reazione è probabilmente rappresentata dallo schema:



La natura del prodotto che si separa non è completamente chiarita. Tuttavia sembra poco probabile la formazione di un composto. Il precipitato è solubile in cianuro di potassio e in solfuro d'ammonio.

Per la *ricerca microchimica* si riduce l'acido selenioso, in soluzione debolmente acida, con polvere di zinco e si discioglie con acido cloridrico l'eccesso di zinco. Il selenio rimane in sospensione nel liquido sotto forma di fiocchi rossi e se è presente in forte quantità si presenta, dopo la dissoluzione del metallo in eccesso, sotto l'aspetto di piccole sfere rosse trasparenti presentanti l'apparenza di grani metallici.

Per la ricerca di tracce di acido selenioso nell'acido solforico concentrato, si usa il comportamento del fosfato di codeina. Con questo reattivo (aggiunto nella quantità di circa 0,01 gr. per 10³ cm³ di acido) appare, con contenuto di selenio che supera il 0,0001%, dopo alcuni minuti una colorazione caratteristica verde. Un contenuto in ferro disturba la reazione. In presenza di acido telluroso compare, dopo molto tempo, una colorazione rossiccia oppure azzurro pallida che non disturba quindi la ricerca dell'acido selenioso.

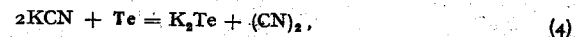
I *composti di selenio* impartiscono alla fiamma, non luminosa, una debole colorazione azzurra.

Nella ricerca dei cationi il selenio precipita con idrogeno solforato, assieme ai metalli del primo e del secondo gruppo.

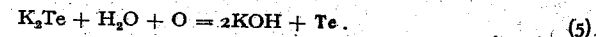
TELLURIO

peso spec. = 6,25 punto di fus. = 450°.

Il tellurio è ancora più scarso in natura del selenio e si trova specialmente combinato coi metalli nobili allo stato di tellururo. Il tellurio è un corpo fragile, bianco azzurastro, che può essere distillato in corrente di idrogeno. Fondendo il tellurio con cianuro potassico, fuori del contatto dell'aria, si forma tellururo potassico:



che si scioglie facilmente nell'acqua con colorazione rosso-ciliegia. Introducendo aria in questa soluzione il tellurio precipita in forma di polvere nera:



Questo comportamento permette di separarlo dal selenio, operando nel seguente modo: dalla soluzione acquosa del prodotto della fusione di entrambi gli elementi con cianuro potassico, si precipita dapprima il tellurio facendo gorgogliare nella soluzione una corrente d'aria e dal filtrato il selenio acidificando con acido cloridrico.

Il tellurio si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione rossa e riprecipita, per diluizione, allo stato di polvere nera. Il selenio si scioglie invece con colore verde e precipita allo stato di polvere rossa.

Il tellurio brucia all'aria, con fiamma verde-azzurra, formando il biossido TeO_2 . Questo non sublima a differenza dell'anidride seleniosa ed è in acqua-quasi insolubile. Anche il corrispondente idrato H_2TeO_3 , che si forma per ossidazione del tellurio con acido nitrico, è insolubile in acqua mentre si scioglie negli acidi e nelle basi, in queste ultime in seguito alla formazione di sali.

L'acido telluroso viene ossidato dai mezzi fortemente ossidanti ad acido tellurico, il quale però non è molto stabile e viene ridotto, con sviluppo di cloro, dall'acido cloridrico ad acido telluroso.

L'ione tellurico si differenzia dall'ione selenico e da quello solforico perchè con sale di bario dà un precipitato facilmente solubile negli acidi diluiti.

L'acido tellurico di fresco precipitato è una sostanza solubile in discreta quantità nell'acqua; la soluzione avviene tuttavia lentamente. Per riscaldamento dà l'idrato $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Questo prodotto è assai meno solubile negli acidi e nelle basi e sembra contenere oltre ad acido anidro H_2TeO_4 , anche l'anidride TeO_2 e il biossido TeO_2 .

Solo i telluriti ed i tellurati alcalini sono solubili in acqua, quelli degli altri metalli sono solubili negli acidi.

L'acido solfidrico precipita sia dalla soluzione dell'acido telluroso che da quelle dell'acido tellurico un precipitato bruno facilmente solubile in solfuro ammonico, che non presenta però una composizione costante.

Per la *ricerca microchimica* si impiega la formazione del *clorotellurito di cesio* (Cs_2TeCl_6) trattando la soluzione fortemente cloridrica del tellurio con cloruro di cesio. Si formano allora magnifici cristalli ottaedrici gialli che si distinguono da quelli di cloroplatinato potassico per le dimensioni più grandi, la rifrangenza minore e la loro decomponibilità per contatto con un eccesso d'acqua. L'ioduro di potassio colora in nero i cristalli gialli di clorotellurito di cesio.

Nella ricerca dei cationi il tellurio precipita con acido solfidrico in soluzione acida.

MOLIBDENO

peso specifico = 10,2

punto di fusione = 2567° — 2622°

Il molibdeno è poco diffuso in natura, in piccole quantità si trova soprattutto come solfuro, *molibdenite* (MoS_2) esagonale, come molibdato di piombo, *wulfenite* (PbMoO_4), o di calcio, *powellite* (CaMoO_4), entrambi tetragonali.

Il molibdeno metallico è bianco, assai duro, insolubile negli acidi cloridrico, fluoridrico e solforico diluiti, viene sciolto dall'acido solforico concentrato a caldo, dall'acido nitrico e dall'acqua regia.

Il molibdeno è bi-, tri-, tetra-, penta- ed esavalente; tra gli ossidi hanno carattere basico quelli corrispondenti ai primi tre gradi d'ossidazione, cioè MoO e Mo_2O_3 , neri, e MoO_3 , bruno-violetto; questi ossidi per riscaldamento all'aria, o per trattamento con acido nitrico, si trasformano nell'ossido esavalente MoO_3 , che ha carattere acido ed è l'anidride dell'acido molibdico. L'anidride molibdica è un composto bianco che sublima in aghi, è insolubile in acqua, solubile negli idrati e nell'ammoniaca per formazione di molibdati. Qualora il triossido non si sciogliesse per ottenere la soluzione bisogna fonderlo con carbonati. L'acido molibdico H_2MoO_4 è bianco, insolubile nell'acqua: si separa dalle soluzioni dei molibdati per aggiunta di acidi; l'aggiunta però deve essere moderata perchè l'eccesso d'acido discioglie l'acido molibdico (diff. dal wolframio). Una modificazione idrata dell'acido molibdico ($\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), gialla, si separa col tempo dalle soluzioni nitriche di molibdato ammonico. Tutti i molibdati, eccetto gli alcalini, sono insolubili in acqua.

Il composto più comune del molibdeno è il molibdato acido d'ammonio $\text{H}_3(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ che si impiega come reattivo dell'acido fosforico.

Reazioni dell'ione MoO_4^{2-} .

Una soluzione di molibdato alcalino:

a*) con acidi diluiti precipita in bianco l'acido molibdico H_2MoO_4 solubile nell'eccesso di reattivo.

b) con nitrato d'argento o mercurioso o acetato di piombo dà un precipitato bianco dei rispettivi molibdati, solubili in acido nitrico.

c*) con idrogeno solforato in soluzione acida dà prima una colorazione azzurra e poi precipita a poco a poco solfuro MoS_2 bruno-nero, solubile in solfuro d'ammonio formando un solfosale bruno dal quale gli acidi riprecipitano il solfuro.

d*) coi riducenti (cloruro stannoso, zinco, stagno e solfato ferroso in soluzione acida, anidride solforosa, ecc.), in seguito alla riduzione dell'acido molibdico, dà dapprima una colorazione azzurra che si trasforma ben presto in una colorazione bruna dovuta al molibdeno trivalente.

La separazione del solfuro è, in soluzione acida, incompleta e si facilita per riscaldamento. Per ottenere una separazione completa del molibdeno si fa passare l'acido solfidrico in soluzione alcalina, si forma allora un solfosale il quale per acidificazione si decompone precipitando tutto il molibdeno come solfuro.

e*) con solfocianato potassico, in soluzione cloridrica, dà solo una leggera colorazione gialla, ma aggiungendo un riducente (zinco, cloruro stannoso, ecc.), in seguito alla riduzione, si formano dei solfocianati di molibdeno tri- e tetraivalenti⁽¹⁾. Il liquido viene colorato da questi composti in rosso carminio. La colorazione

(1) Vedere: A. Rosenheim e M. Koss, Zeit. anorg. Ch. 49 (1906) 148; e J. Sand e O. Burger Ber. 38 (1905) 3384; 39 (1906) 1761.

non scompare, come quella del solfocianato di ferro, per aggiunta di acido fosforico; impediscono il formarsi della colorazione l'acido tartarico e alcuni acidi organici. La colorazione rossa è estraibile con l'etere.

f) con sol. acetica di fenilidrazina dà una colorazione rosso vino od un precipitato estraibile con cloroformio.

g*) con ferrocianuro potassico in soluzione acida dà un precipitato bruno di ferrocianuro di molibdeno, che si scioglie negli idrati alcalini e nell'ammoniaca a differenza di quelli di rame e di uranio. Una parte del ferrocianuro agisce da riducente trasformando l'anione del molibdeno in catione.

h) fortemente acidificata con acido nitrico, dà con fosfato o arseniato sodico, in presenza di ioni ammonio, un precipitato giallo cristallino di fosfomolibdato o arsenomolibdato ammonico. (Vedi Ac. fosforico pag. 249 i*).

i) in ambiente acido con l'acqua ossigenata dà una colorazione gialla, che non passa nell'etere, dovuta all'acido permolibdico; in soluzione ammoniacale si forma del permolibdato ammonico colorato in rosso bruno. Questa reazione non si può applicare in presenza di titanio o vanadio.

l) Per la ricerca microchimica del molibdeno sotto forma di acido molibdico, sciolto nella potassa o nell'ammoniaca, si aggiunge nella soluzione una piccolissima quantità di fosfato sodico in presenza di un piccolo eccesso di acido nitrico. Si ottiene così un precipitato giallo di *fosfomolibdato alcalino* che appare al microscopio in forma di globuli gialli, che a forte ingrandimento si possono riconoscere talvolta essere cubi, ottaedri o rombododecaedri. Se si tratta di un composto insolubile lo si fonde con carbonato sodico e nitrato potassico, si riprende in seguito la massa con acqua, ottenendo una soluzione che si esamina nel modo detto sopra avendo cura di evitare l'impiego di un eccesso di fosfato sodico.

Aggiungendo ad una soluzione di molibdato, contenente soda caustica in leggero eccesso, un granello di solfato talloso precipita *molibdato talloso* in piccoli cristalli tabulari esagonali assai sottili e talvolta in aghetti raggruppati a stella. A luce riflessa i cristalli producono vivi colori d'interferenza che vanno dal grigio azzurro al verde.

I composti solidi del molibdeno danno alla perla colorazione caratteristica solo per riduzione. La colorazione della perla al sal di fosforo è bruno-scura a caldo e verde-erba a freddo. La perla al borace è simile ma meno caratteristica.

SEPARAZIONE DEGLI ELEMENTI DEL SECONDO GRUPPO
IN PRESENZA DI SELENIO, TELLURIO E MOLIBDENO.

La soluzione ottenuta col trattamento con solfuro ammonico dei solfuri precipitati con idrogeno solforato (vedi pag. 121) viene acidificata con acido acetico. Il precipitato ottenuto, privato nel modo più completo possibile dell'acqua (mediante filtrazione alla pompa) è trattato in un tubo da saggio con 10 cm.³ di acido cloridrico concentrato (dens 1,20) e scaldato quasi all'ebollizione. Il modo più semplice per compiere questa operazione consiste nel tener il tubo da saggio, il cui contenuto è frequentemente agitato, in un recipiente contenente acqua bollente. Dopo aggiunta di 5 cm.³ d'acqua, il residuo ottenuto (R_1) viene filtrato. In questo trattamento vanno in soluzione i solfuri di antimonio e di stagno. La ricerca di essi nel filtrato viene condotta come a pag. 140.

Il residuo (R_1) può contenere selenio e tellurio assieme ai solfuri di arsenico, platino, oro e molibdeno. Per portare in soluzione il residuo lo si tratta con acido clo-

fidrico concentrato, addizionato di clorato potassico, e si riscalda. Si filtra (dopo diluizione) dall'eventuale residuo di zolfo ed il filtrato (F_1) viene evaporato a piccolo volume. Se è presente platino, il filtrato appare giallo. Per la separazione del platino si evapora fino al separarsi di cloruro potassico solido. Per aggiunta di qualche goccia d'acqua, quest'ultimo viene nuovamente disciolto, mentre rimane un residuo cristallino di cloroplatinato potassico che ci conferma la presenza del platino. Il liquido sovrastante il precipitato viene filtrato (F_2) ed il precipitato lavato con una soluzione saturata di cloruro potassico. Allo scopo di confermare che il precipitato sia realmente cloroplatinato potassico, esso viene ripreso con poca acqua calda e trattato con alcune gocce di soluzione di ioduro potassico. Si forma allora in presenza di platino una colorazione rosso-cupa (confronta pag. 142 b*).

Il filtrato (F_2) (il quale può contenere ancora *arsenico, molibdeno, oro, selenio e tellurio*) viene reso alcalino con ammoniaca e trattato a gocce con una soluzione di cloruro ammonico e cloruro di magnesio. L'*arsenico* precipita (con vigorosa agitazione) allo stato di arseniato magnesiacco.

Il filtrato da questo precipitato (F_3) dopo aggiunta di alcuni cm.³ di soluzione saturata di acido ossalico viene evaporato a piccolo volume (allo scopo di eliminare l'ammoniaca). Se il liquido reagisce ancora alcalino si aggiunge acido ossalico fino a reazione nettamente acida al tornasole e dopo diluizione con acqua, fino a raddoppiare il volume, si riscalda ancora per alcuni minuti a bagno maria. In presenza d'*oro* compare un precipitato rosso. Dopo aggiunta di alquanto acido cloridrico concentrato (allo scopo di eliminare l'acido tellurico eventualmente precipitato) si separa l'*oro* per filtrazione (F_4).

Il filtrato (F_4) viene evaporato fin quasi a secco ed il residuo si tratta con 10 cm³. di acido cloridrico concentrato. Un eventuale precipitato di cloruro potassico si allontana per filtrazione. Al liquido si aggiungono 0,2 gr. di solfito sodico. Se dopo 5 minuti è scomparso l'odore di anidride solforosa si aggiunge dell'altro solfito. In presenza di *selenio* si forma un precipitato rosso che si filtra.

Il filtrato (F_5) viene diluito con un eguale volume d'acqua, dopo di che si tratta con alcune gocce di ioduro potassico e alquanto solfito sodico. Se è presente *tellurio* si forma un precipitato nero (con ioduro potassico l'acido telluroso non viene ridotto, mentre la riduzione si compie assai rapida anche a freddo coll'acido solforoso, se la soluzione contiene alquanto ioduro). Per aggiunta di ioduro precipita dapprima tetraioduro di tellurio nero, il quale si scioglie in un eccesso di ioduro potassico, formando un complesso di colore rosso scuro. Il filtrato (F_6) dal quale è stato eliminato il tellurio, oppure la soluzione chiara nel caso dell'assenza di questo, viene riscaldata fino alla completa eliminazione dell'anidride solforosa. Dopo raffreddamento vengono aggiunti alcuni cm.³. di soluzione di solfocianato potassico e alquanto zinco granulare. In presenza di *molibdeno* compare una colorazione rossa, che per agitazione con etere, passa nello strato eterico (confr. pag. 340 e*).

GERMANIO

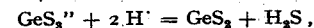
peso spec. = 5,47

punto di fus. = 958°.

Il germanio è assai poco diffuso in natura. Un minerale di germanio assai raro è l'*argirodite* monometrica che corrisponde probabilmente alla formola Ag_8GeSi_6 . Ci limitiamo quindi a dare solo qualcuna delle caratteristiche dei composti di germanio rinviando alla nota del suo scopritore Cl. Winkler (1) per maggiori dettagli.

(1) Journ. f. prakt. Chem. 34 (1886) 177.

Il germanio è bi- e tetravalente; la valenza quattro è di gran lunga la più stabile. Il solfuro di germanio mostra, nei rapporti della solubilità, un comportamento vicino a quello dell'antimonio e dell'arsenico. Si distingue da essi perché l'ione solfogermanico (GeS_3^{2-}) per essere decomposto secondo lo schema:



richiede una forte concentrazione di ioni idrogeno. Il solfuro è bianco alquanto solubile in acqua e viene precipitato dall'acido solfidrico solo in presenza di molto acido cloridrico o solforico.

Per arroventamento e successivo trattamento con acido nitrico, il solfuro può essere trasformato nel corrispondente biossido, bianco, poco solubile in acqua e negli acidi, facilmente nelle soluzioni degli idrati alcalini.

Per separare il germanio, dall'antimonio, dallo stagno e dall'arsenico si tratta il precipitato dei loro solfuri con carbonato ammonico che scioglie i solfuri di germanio e di arsenico. Il solfuro d'arsenico può essere separato distillando la soluzione nel carbonato ammonico, resa acida con acido cloridrico, in corrente di cloro oppure dopo aggiunta di clorato o di permanganato di potassio. Per separare completamente l'arsenico si deve durante la distillazione elevare la temperatura al di sopra di 108°.

ELEMENTI DEL TERZO GRUPPO.

Oltre gli elementi già descritti possono precipitare nel III. gruppo: *indio, berillio, zirconio, torio, ittrio, cerio, didimio, niobio, tantalio, titanio.*

INDIO.

peso spec. = 7,25

punto fus. = 155°

L'indio è stato scoperto nella blenda di Freiberg ed in qualche altra blenda, e quindi nello zinco che da essa si estrae, come pure nei minerali di wolframio.

La separazione dallo zinco si può ottenere lasciando agire sopra il metallo acido solforico o cloridrico diluito. Così lo zinco viene sciolto, mentre rimane indisciolti l'indio. Il residuo può essere portato in soluzione con acido nitrico.

L'indio è trivalente ed i suoi sali sono incolori. Il solfato, il nitrato e il cloruro sono facilmente solubili nell'acqua e volatili.

I sali di indio sono precipitati dall'*ammoniaca* allo stato di idrato $In(OH)_3$, bianco, solubile negli idrati alcalini; dalla soluzione, come per l'alluminio, riprecipita l'idrato per aggiunta di cloruro ammonico. Per la separazione dell'indio dagli ioni che l'accompagnano lo si precipita per ebollizione con *bisolfito sodico* allo stato di solfito basico di indio $In_2(SO_3)_3 \cdot In_2O_3 \cdot 8H_2O$.

Con *acido solfidrico* precipita il solfuro di indio, In_2S_3 giallo, solubile nei solfuri alcalini con formazione del solfosale.

Caratteristica per i composti dell'indio è la colorazione azzurro-violetta che impartiscono alla fiamma Bunsen. Questa colorazione viene decomposta nello spettro in due linee (vedi tabella spettroscopica).

Per maggiori dettagli sopra le proprietà dei composti dell'indio vedere: A. Thiel. Z. anorg. Chem. 40 pag. 280 (1904).

Per la *ricerca microchimica* si impiega la formazione di *cloroindiato di rubidio*, (sens. 0,24 µg. di indio). A questo scopo nelle soluzioni di cloruro di indio contenenti

acido cloridrico libero si aggiunge un granello di cloruro di rubidio. Subito dopo si ha a formazione di cristalli che per la loro forma ottaedrica e la loro trasparenza assomigliano a quelli di allume. A luce polarizzata essi appaiono fortemente birifrangenti perchè sono dei cristalli rombici accresciuti gli uni accanto agli altri così da imulare degli ottaedri. Lo zinco e l'alluminio non disturbano la reazione fintanto che la loro percentuale non supera il 50%.

BERILLIO.

peso spec. 1,85

punto di fus. = 1278°.

Il berillio è abbastanza diffuso in natura e tende oggi ad avere applicazioni industriali per il suo basso peso specifico. I minerali principali del berillio sono: il *risoberillo* $[(AlO_2)_2Be]$ rombico, la *fenacite* $[Be_2SiO_4]$ trigonale, il *berillo* $[Be_3Al_2(SiO_3)_6]$ esagonale.

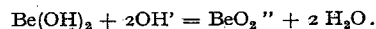
Il berillio è solo bivalente. Esso forma il catione elementare Be^{++} e l'anione BeO_2^{--} . I composti del berillio mostrano, nelle loro proprietà, analogie con quelli dell'alluminio. Le soluzioni alcaline dell'idrato di berillio sono meno stabili di quelle dell'alluminio, per cui col tempo separano idrato di berillio. Per riscaldamento questo processo viene accelerato.

L'idrato che si separa presenta proprietà diverse secondo il modo col quale è stato ottenuto: si ottiene allo stato solubile negli alcali se la precipitazione avviene rapidamente ad esempio con alta concentrazione dell'idrato di berillio. Il cambiamento della solubilità negli idrati coll'inviechiamento è legata ad una diminuzione della capacità di reazione. Infatti l'idrato di berillio perde con ciò la capacità di assorbire facilmente l'anidride carbonica. Questo cambiamento non è limitato alle sole soluzioni alcaline. Esso si verifica anche se l'idrato viene riscaldato con acqua, con ammoniaca, oppure con soluzioni di carbonati alcalini ed anche se l'idrato di fresco precipitato viene seccato. Il precipitato invecchiato non si distingue per le proprietà fisiche dall'idrato d'alluminio.

Una soluzione di solfato di berillio $(BeSO_4 + 4 H_2O)$:

a) con **ammoniaca** o **solfo d'ammonio** dà precipitato bianco di idrato, insolubile nell'eccesso di reattivo e solubile nell'acido cloridrico.

b) con **idrato potassico** dà un precipitato bianco, gelatinoso d'idrato solubile nell'eccesso con formazione di berillati:



I berillati vengono idrolizzati facilmente dall'acqua. L'acido tartarico impedisce la precipitazione dell'idrato.

c) con **carbonato ammonico** dà un precipitato di carbonato di berillio facilmente solubile in eccesso di reattivo (diff. dall'alluminio). Bollendo la soluzione il berillio precipita come carbonato basico bianco dando, contemporaneamente, uno sviluppo di anidride carbonica e di ammoniaca. Si fa uso di questa reazione per separare i sali di berillio da quelli di alluminio e di ferro. La separazione non è però quantitativa.

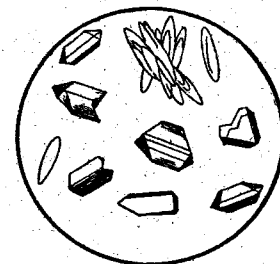
Molto utile per differenziare fra loro questi metalli è il comportamento dei loro idrati rispetto ad una soluzione al 10% di **bicarbonato di sodio** che scioglie l'idrato di berillio mentre lascia indisciolti quelli di alluminio e di ferro.

La separazione viene condotta nel seguente modo: la soluzione dei cloruri viene

resa possibilmente neutra con ammoniaca. Dopo diluizione a 100 cm.³ vengono aggiunti, a freddo, 10 gr. di bicarbonato sodico (il quale deve essere il più possibile esente da carbonato sodico), si scalda all'ebollizione per breve tempo (un minuto) si lascia raffreddare e si filtra. Nel filtrato passa il berillio, nel precipitato è contenuto l'alluminio ed eventualmente il ferro. Una piccola quantità di berillio precipita però coll'alluminio.

La separazione si può inoltre fare secondo Havens (1) nel seguente modo: la soluzione del cloruro d'alluminio e di berillio viene saturata con acido cloridrico gassoso e trattata con un volume eguale di etere. Nella miscela si fa passare ancora dell'acido cloridrico. In seguito a ciò il berillio va in soluzione ed il cloruro d'alluminio rimane indisciolti.

e) Per la **ricerca microchimica** si precipita il berillio con ossalato potassico allo stato di *ossalato doppio di potassio e berillio* $K_2Be(C_2O_4)_2$ (sens. 0,08 µg. di berillio) che forma dei grandi cristalli monoclini e degli aggregati voluminosi di rombi (fig. 72). Quando il reattivo è in eccesso si formano abbondanti pagliette lenticolari. Se si aggiunge cloruro mercurico si facilita la produzione di grossi cristalli colla forma di ferri di lancia. Con l'acetato di sodio e l'acetato di uranile si ottengono lunghi cristalli romboedrici giallo chiari.



(ingrand. 120 volte)

Fig. 72.

ZIRCONIO.

peso spec. = 6,4

punto di fus. = 1857°

Lo zirconio si trova principalmente in due minerali: lo *zircono* $(ZrO_2 \cdot SiO_2)$ tetragonale isomorfo colla cassiterite, colla polianite, coll' rutilo e colla torite, e la *baddelleyte* (ZrO_2) monoclina.

Lo zirconio è pochissimo attaccabile dagli acidi ad eccezione dell'acqua regia, dell'acido fluoridrico e dell'acido solforico concentrato. Lo zirconio compatto brucia solo al rosso bianco dando l'ossido ZrO_2 fusibile verso 2700°. Per sciogliere il biossido di zirconio si può ricorrere alla disaggregazione con bisolfato alcalino oppure con fluoruro acido di potassio.

Lo zirconio è sempre tetravalente. Il pentossido, Zr_2O_5 , è un perossido.

Una soluzione di nitrato o di cloruro di zirconio:

a) con gli **idrati alcalini**, l'**ammoniaca**, il **solfo ammonico** dà un precipitato di idrato bianco gelatinoso insolubile nell'eccesso d'idrato alcalino (diff. dall'alluminio e dal berillio). L'idrato di zirconio è solubile negli acidi. Se però il precipitato è stato ottenuto a caldo è difficilmente solubile negli acidi diluiti, più facilmente nei concentrati. L'acido tartarico impedisce la precipitazione cogli idrati alcalini e col solfo ammonico.

L'idrato di zirconio si presenta in due modificazioni che mostrano fra loro rapporti simili a quelli dell'acido α e β metastannico (vedi pag. 138). Il cosiddetto acido metazirconico si ottiene per ripetuta ebollizione di una soluzione diluita di ossicloruro di zirconio. Esso viene trasformato in cloruro per lenta ebollizione con acido clori-

(1) Z. anorg. Ch. 16, 15 (1898).

drico concentrato. La trasformazione (in solfato) avviene rapida per trattamento con acido solforico. L'acido metazirconico e i suoi composti formano cogli acidi solo delle soluzioni colloidali.

b) con **carbonati alcalini** o **d'ammonio** dà precipitato bianco di carbonato basico solubile in eccesso del reattivo con particolare facilità nell'ultimo (diff. dall'alluminio). Per riscaldamento della soluzione riprecipita il carbonato.

c) con **solfato potassico** dà precipitato di solfato di zirconio e potassio. La precipitazione è completa in presenza di un eccesso di solfato potassico. Cogli acidi forti il sale doppio viene sciolto. Col solfato di sodio e con quello di ammonio non si ottiene precipitato.

d) con **acido ossalico** od **ossalato ammonico** si ottiene un precipitato di ossalato di zirconio, solubile nell'eccesso di reattivo e negli acidi forti. Per questo non si ottiene nessuna separazione di ossalato di zirconio se si impiega un eccesso di precipitante (diff. dall'ossalato di torio).

Il solfato di zirconio mostra secondo Ruer rispetto all'acido ossalico, all'ossalato ammonico e ad altri reagenti un comportamento diverso dal nitrato e dal cloruro. La precipitazione dell'ossalato avviene lentamente e dopo alcuni minuti, se la soluzione del solfato di zirconio è stata preparata a freddo, mentre una soluzione preparata con riscaldamento non dà generalmente precipitato. Questo deve derivare dal fatto che lo zirconio forma complessi coll'acido solforico per cui si può usare il comportamento rispetto all'acido ossalico e all'ossalato ammonico, come criterio sufficiente per il riconoscimento dello zirconio, solo se la soluzione in esame non contiene gli ioni solforici.

D'altra parte anche il cloruro subisce allo stato di soluzione (rapidamente per riscaldamento) un cambiamento di stato parallelamente al quale si compie una trasformazione del comportamento chimico. Questo cambiamento si riscontra nel fatto che è richiesta una maggiore quantità di acido per impedire la separazione dell'ossalato di zirconio con acido ossalico.

e) con **perossido d'idrogeno** al 30 % dà, dopo qualche tempo, un precipitato bianco di perossido di zirconio $Zr_2O_5 \cdot 4H_2O$. La soluzione del precipitato, ben lavato, dà con bicromato potassico in ambiente acido la reazione dell'acqua ossigenata. Il perossido di zirconio viene sciolto dalle soluzioni concentrate (del peso spec. 1,25-1,30) degli idrati alcalini.

f) con **tiosolfato alcalino** dà precipitato d'idrato misto a zolfo. I sali di ittrio e di didimio non danno questa reazione. Il ferro si riduce a bivalente e non precipita. Questo è il modo migliore per separare il ferro.

g) con **fosfato sodico**, in soluzione fortemente acida, dà precipitato. La sensibilità della reazione è invece scarsa senza aggiunta di acidi. La reazione è assai caratteristica perchè non è data da altri elementi. Confrontare l'osservazione sull'hafnio.

h) Per caratterizzare lo zirconio è assai appropriata la precipitazione come **ossicloruro di zirconio**. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Si opera nel seguente modo: l'idrato precipitato per mezzo dell'ammoniaca, possibilmente separato dal filtro, è sciolto con acido cloridrico. Se l'idrato è presente in piccola quantità è conveniente scioglierlo con acido cloridrico diluito direttamente sul filtro. Anche in questo caso è però conveniente filtrare la soluzione perchè l'acido cloridrico bollente in presenza di cloruro di zirconio attacca la carta da filtro. La soluzione ottenuta viene evaporata a bagno maria, ripresa con poca acqua e, dopo raffreddamento, addizionata a goccia a goccia di acido cloridrico concentrato. Si può separare allora un precipitato abbondante di ossicloruro di zirconio. Portando il sale nuovamente in soluzione per riscaldamento questo si separa

nel raffreddamento in fini lucenti aghi setacei. In caso di dubbio è conveniente condurre una prova parallela con un sale di zirconio. I sali di alluminio danno anch'essi, nelle stesse condizioni, un precipitato, tuttavia d'aspetto diverso. Il cloruro d'alluminio forma cristalli grossi splendenti.

i) Un pezzo di **carta di curcuma** inumidita colla soluzione cloridrica dei sali di zirconio dà per essiccamento a bagno maria una colorazione rosso bruna chiara. Il titanio disturba questa reazione, ma può essere reso non dannoso per riduzione con zinco.

l) Per la **ricerca microchimica** si utilizza il fluozirconato basico di potassio K_2ZrF_7 (sens. 0,5 μ g. di zirconio) che si separa in cristalli monometrici, cubo-ottaedrici, oppure l'**ossalato di zirconio e potassio** $K_4Zr(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ (sens. 0,06 μ g. di zirconio) che cristallizza in ottaedri tetragonali, solubili nell'acido cloridrico, che sono abbastanza caratteristici.

I composti di zirconio possono essere separati dai composti di torio nel seguente modo: il materiale viene fuso con fluoruro acido di potassio e il prodotto della fusione ripreso con acqua calda. In questo modo va in soluzione il fluozirconato di potassio K_2ZrF_7 .

Per il riconoscimento dello zirconio nel corso dell'analisi (vedi pag. 357).

Osservazione. — Lo zirconio è specialmente vicino per il suo comportamento all'hafnio, scoperto da pochi anni. Esso accompagna quasi sempre lo zirconio nelle combinazioni naturali e può essere riconosciuto coll'aiuto dell'analisi spettroscopica. Per la capacità di precipitare con acido fosforico in ambiente acido l'hafnio si ritrova assieme allo zirconio.

TORIO.

peso spec. = 11,5

punto di fus. = 1842°

I minerali più comuni sono: la **torite** ($ThSiO_4$) tetragonale, la **torianite** costituita da una soluzione solida di biossido di torio e biossido d'uranio, monometrici, la **monazite** fosfato di cerio, lantanio, didimio con contenuto variabile dal 2 all'8% in torio, la **gadolinite** silicato di berillio con torio, ferro ed elementi delle terre rare.

La torite, la monazite e la gadolinite si possono disaggregare per mezzo degli acidi principalmente con il solforico. Il torio metallico, che non è stato ancora preparato completamente puro, si scioglie facilmente nell'acido cloridrico, nell'acido solforico e nel fluoridrico, mentre è insolubile nell'acido nitrico e negli idrati alcalini.

Le reazioni del torio mostrano strette analogie con quelle dei metalli affini (esempio lo zirconio e l'ittrio). Nei suoi composti stabili il torio è tetravalente. Una soluzione di nitrato di torio:

a) con gli **idrati alcalini**, con l'**ammoniaca**, col **solfuro ammonico**, dà un precipitato bianco d'idrato di torio $Th(OH)_4$, praticamente insolubile negli idrati alcalini (diff. dall'alluminio e dal berillio), solubile invece negli acidi diluiti. Ad alta temperatura l'idrato di torio cede acqua trasformandosi in ThO_2 solubile solo nell'acido solforico concentrato dopo lungo trattamento. L'anilina precipita pure l'idrato dalle soluzioni dei sali di torio (diff. dal cerio, dal lantanio, dal didimio e dalle terre dell'ittrio).

b) coi **carbonati alcalini** e col **carbonato ammonico** dà un precipitato di carbonato basico, bianco, facilmente solubile nell'eccesso di carbonato alcalino e carbonato ammonico, soprattutto se questi sono concentrati.

c) con **solfato potassico** precipita un sale doppio, difficilmente solubile, che si separa lentamente a freddo ed ha la composizione $K_2Th(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$; a caldo precipita un sale della composizione $K_2Th(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Il solfato di sodio non dà precipitato.

d) con **acido ossalico** dà un precipitato di ossalato di torio, bianco, cristallino, che si differenzia dall'ossalato di zirconio pel fatto che il precipitato, disciolto alla temperatura d'ebollizione da una grande quantità di soluzione di ossalato ammonico e ossalato alcalino, viene riprecipitato dagli acidi forti. L'acido acetico per la sua debole dissociazione agisce con maggiore lentezza.

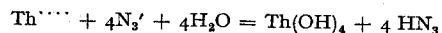
e) con **tiosolfato sodico** si comporta come quella di zirconio, si differenzia da quest'ultima, perchè con *ioni fluoro* dà un precipitato bianco.

f) con **perossido d'idrogeno** dà un precipitato bianco che ben lavato e sciolto in acido solforico dà con bicromato la reazione del perossido d'idrogeno. Questo indica, come in altri casi, che non si tratta di un ossido a valenza superiore.

h) Per la **ricerca microchimica** si impiega la reazione del *carbonato di torio e tallio* (sens. 0,05 µg. di torio). Il carbonato di torio si scioglie nel carbonato ammonico, specialmente se contiene ammoniaca. Aggiungendo a questa soluzione un granello di nitrato di tallio precipitano dalla soluzione rombi incolori e corte piramidi le quali mostrano il contorno rombico delle faccie di prisma. Gli angoli acuti del rombo sono di 70°. L'estinzione avviene parallelamente alle diagonali. La birifrangenza è abbastanza debole.

Il berillio, lo zirconio e l'ittrio non danno una reazione simile. L'uranio dà, nelle stesse condizioni, un carbonato doppio che per le sue proprietà ottiche e per la sua solubilità nell'acido ossalico si differenzia facilmente dal carbonato di tallio e torio.

Per la separazione degli ioni torio dagli ioni degli altri elementi affini serve la sua proprietà di precipitare per ebollizione (1 o 2 minuti) con una soluzione di azotidrato di potassio (KN₃). La reazione d'idrolisi avviene secondo lo schema:



I sali di cerio, lantanio e didimio precipitano solo dopo lunga ebollizione mentre i sali di zirconio e d'ittrio già a freddo precipitano quantitativamente.

ITTRIO.

peso spec. = 4,57

punto fus. = —

L'ittrio si trova in molti minerali assieme al torio: così è un componente essenziale della *gadolinite* e dell' *ittriotantalite*. E' contenuto inoltre nella cerite, nella torite e nella monazite. I sali di ittrio mostrano nel loro comportamento analogie con quelli di torio e di zirconio.

Ci limiteremo quindi a mettere in evidenza le caratteristiche che possono differenziarlo da questi.

L'ittrio è trivalente. Le sue soluzioni (es di nitrato) reagiscono acide e:

a) con **idrati alcalini**, con **ammoniaca**, con **solfo ammonico** danno precipitato bianco di idrato Y(OH)₃ insolubile in eccesso. La precipitazione avviene (se pure con maggiore lentezza) anche in presenza di acido tartarico (diff. dall'alluminio, dal berillio, dal torio e dallo zirconio).

b) coi **carbonati alcalini** e con **carbonato ammonico** danno un precipitato di carbonato, bianco, facilmente solubile in un eccesso; dopo un certo tempo la soluzione si intorbida per precipitazione di un carbonato doppio.

c) con **solfo potassico** danno precipitato solo se la soluzione è concentrata.

d) con **acido ossalico** danno un precipitato di ossalato di ittrio, bianco, che è

sciolto apprezzabilmente per aggiunta di ossalato ammonico, mentre non viene sciolto, o solo in tracce, dall'eccesso di acido ossalico. La precipitazione con acido ossalico è, specialmente in presenza di acido nitrico al 4%, praticamente completa se la quantità di acido ossalico è circa il doppio (8%) di quella dell'acido nitrico.

f) con **ioni fluoro** danno un precipitato come i sali di torio, mentre i sali di zirconio non precipitano.

g) La **ricerca microchimica** dell'ittrio presenta abbastanza difficoltà. Si precipita il metallo, in soluzione cloridrica, con l'acido ossalico e si ottengono cristalli crociformi d'ossalato di ittrio Y₂(C₂O₄)₃ + 9 H₂O. Sciogliendo questi ultimi nel carbonato ammonico si trasformano in ottaedri.

I composti dell'ittrio sono spesso accompagnati da quelli di altri elementi la cui separazione non è possibile condurre in modo sicuro. Essi vengono indicati col nome di **composti dell'erbio** senza però con ciò intendere composti di un unico elemento.

Le reazioni dei composti dell'erbio sono assai simili a quelle dell'ittrio, si distinguono da esso solo perchè la soluzione assorbe determinati raggi dello spettro. Il precipitato di ossalato d'ittrio, se contiene ossalato di erbio, si presenta colorato in rosso chiaro.

METALLI DELLA CERITE.

Si comprendono sotto il nome di metalli della cerite oltre il *cerio*, il *lantanio*, il *praseodimio* ed il *neodimio*. Questi ultimi due erano stati in un primo tempo confusi in un unico elemento chiamato *didimio*.

Si trovano nella *cerite* [H₃(CeO)₂Ce(SiO₄)₃] e nell'*ortite* [(Ce₆Ca₄(OH)₂(SiO₄)₆].

CERIO.

peso spec. = 6,8

punto fus. = 635°

Il cerio forma un ione trivalente e uno tetravalente a cui corrispondono rispettivamente i *sali cerosi* e i *sali cerici*. I primi sono incolori, i secondi gialli arancio. I composti di cerio trivalente sono stabili in soluzione neutra oppure acida, quelli del cerio tetravalente in soluzione alcalina.

Conseguentemente l'ione ceroso in soluzione neutra oppure acida è solo un debole riducente. Per ossidarlo a cerio tetravalente sono necessari ossidanti forti, come il permanganato in soluzione acida. Il cerio tetravalente è corrispondentemente un mezzo ossidante (esempio rispetto all'anidride solforosa e all'acido cloridrico). In soluzione alcalina il potere ossidante non si esplica, anzi l'idrato ceroso si trasforma in cerico già in presenza dell'ossigeno atmosferico. Tuttavia i sali cerosi riducono una soluzione ammoniacale di ossido d'argento con separazione di un precipitato nero di argento.

Una soluzione di nitrato ceroso:

a) con **idrati alcalini**, con **ammoniaca**, con **solfo ammonico** dà un precipitato bianco, facilmente solubile negli acidi, insolubile nell'eccesso di reattivo. L'acido tartarico, l'acido citrico, ecc. impediscono la precipitazione.

b) con **carbonati alcalini**, con **carbonato ammonico** dà un precipitato di carbonato bianco, non solubile in modo apprezzabile nell'eccesso di carbonato ammonico, (diff. dal berillio, dal torio e dallo zirconio).

c) con **tiosolfato sodico** a caldo dà un precipitato di idrato di cerio (diff. dai sali di torio). Su questa reazione si basa la separazione dei sali di cerio. Un altro pro-

cesso di separazione è basato sul fatto che l'ossalato ceroso in soluzione di ossalato ammonico è assai meno solubile dell'ossalato di torio.

d) con **solfato di potassio** dà un precipitato della composizione $K_2Ce_2(SO_4)_4$, praticamente insolubile nell'eccesso di solfato. Il solfato di sodio si comporta come quello di potassio (diff. dal torio e dallo zirconio).

e) con **perossido d'idrogeno** dà una reazione particolarmente caratteristica: le soluzioni neutre oppure acide per acido acetico danno una colorazione giallo-rossa oppure un precipitato del colore dell'idrato ferrico: per aggiunta di ammoniaca si può ottenere la separazione completa. Il torio e lo zirconio precipitano anche in soluzione acida. Invece del perossido di idrogeno si può usare una soluzione di perossido di sodio in acqua ghiacciata. Questa reazione è la più sensibile del cerio. Il precipitato bruno è solubile in acidi diluiti e la soluzione dà la reazione del perossido d'idrogeno.

f) con **acido nitrico e perossido di piombo** all'ebollizione la soluzione di sale ceroso si trasforma in sale cerico riconoscibile dal colore giallo (diff. rispetto agli ioni dei metalli affini: lantanio, praseodimio e neodimio).

g) Per la **ricerca microchimica** si precipitano le soluzioni di cerio con formiato di sodio, ottenendo dei cristalli a forma di pentagono-dodecaedro (confr. pag. 281 i).

I **sali solidi di cerio** danno con borace e col sal di fosforo una perla incolora a fiamma riducente. La perla fredda è gialla pallida, con una punta verde. La perla a fiamma ossidante è giallo-arancio.

LANTANIO.

peso spec. = 6,15

punto fus. = 810°

Il lantanio forma solo un'ione trivalente, incoloro che si differenzia da quello ceroso per la sua inossidabilità. Per le altre proprietà presenta una grande assomiglianza col cerio trivalente.

a) Assai caratteristico è il seguente comportamento: i sali di lantanio danno in presenza di **acetati** e per aggiunta di **ammoniaca** un precipitato che coperto con un granellino di iodio, oppure bagnato con alcune gocce di soluzione di iodio dà una colorazione azzurra, come quella dell'ioduro d'amido, (diff. da tutte le altre terre rare). Se il precipitato è di natura polverulenta assume con iodio una colorazione nero-bruna. La ricerca presenta la massima sicurezza se viene condotta nel seguente modo: la soluzione di acetato di lantanio (oppure di sale di lantanio addizionata di acetato sodico) viene trattata con alquanto soluzione di iodio ed a gocce con tanta ammoniaca finò a che la soluzione di iodio sia ancora colorata in giallo bruno. Per riscaldamento si forma un precipitato azzurro-scuro, mentre se la quantità di lantanio presente è piccolissima la soluzione si colora in azzurro.

b) Con **perossido d'idrogeno** e aggiunta di ammoniaca o idrato alcalino i sali di lantanio danno un precipitato bianco amorfo che ha probabilmente la composizione La_2O_3 . La soluzione di questa sostanza in acido solforico diluita presenta le reazioni dell'acqua ossigenata.

L'ione lantanio può essere precipitato in modo praticamente completo con **acido ossalico** o **ossalato d'ammonio** dalle soluzioni neutre o debolmente acide se s'impiega un eccesso sufficientemente grande di precipitante.

Precipitando una soluzione debolmente nitrica con ossalato ammonico in presenza di sali di ferro oppure di alluminio si separa l'ossalato di lantanio esente da ferro e da alluminio.

c) La **ricerca microchimica** del lantanio è particolarmente difficile per cui non conviene seguire questa via nella ricerca di questo elemento.

Per la separazione del lantanio dai metalli affini può servire la seguente proprietà: i sali di lantanio danno con nitrato ammonico un sale doppio difficilmente solubile della composizione: $La(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$. Anche il solfato di lantanio è più difficilmente solubile dei solfati degli elementi affini. In relazione a ciò si deve anche osservare che la solubilità del solfato di lantanio (come anche quella dei solfati affini) diminuisce coll'aumentare della temperatura. Infatti 100 gr. di acqua a 10° sciolgono 3 gr. di solfato di lantanio, mentre ne disciolgono solo 0,7 gr. a 100° . Per riscaldamento si separa così la maggior parte del solfato sciolto. Un altro procedimento per separare il lantanio dal praseodimio e dal neodimio è la precipitazione di questi ultimi dalle soluzioni neutre con idrato di magnesio.

PRASEODIMIO E NEODIMIO (DIDIMIO).

Questi due elementi (¹), che accompagnano quasi sempre il cerio e il lantanio, furono, come abbiamo detto, ritenuti per molto tempo un unico elemento e designati col nome di *didimio*. Gli ioni di questi elementi possono, in presenza di un notevole eccesso di acidi forti, essere precipitati completamente solo se si impiega un eccesso sufficiente di acido ossalico. I loro sali solubili presentano spettri di assorbimento caratteristici, coi quali possono essere riconosciuti. Il neodimio presenta righe nel giallo e nel verde, il praseodimio nell'azzurro e nel violetto. Sulla separazione di questi elementi vedere il capitolo seguente.

METODI DI SEPARAZIONE DEI METALLI DELLA CERITE.

I processi di separazione del cerio, dal lantanio e dal didimio dati da Auer v. Welsbach (²) sono basati sulla trasformazione dell'ossido di cerio trivalente in biossido (per riscaldamento in presenza d'aria dell'ossido ottenuto nell'arroventamento degli ossalati) e sul debole carattere basico dell'ossido di cerio tetravalente. In conseguenza di quest'ultima circostanza, in presenza di ossidi degli elementi affini, l'ossido di cerio tetravalente, si trasforma con acido nitrico concentrato (diluito con eguale volume d'acqua) in un nitrato di cerio basico poco solubile, mentre gli ossidi di lantanio e di didimio vanno in soluzione. Per ottenere allo stato puro il sale di cerio si scioglie il nitrato basico in acido nitrico concentrato e la soluzione si mescola con soluzione concentrata di nitrato ammonico. Per evaporazione si separa nitrato di cerio e d'ammonio $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6 + xH_2O$ in cristalli rosso-porpora.

Dalla soluzione che contiene gli ioni del lantanio e del didimio vengono precipitati, per aggiunta di ossalato ammonico, gli ossalati di questi elementi che si trasformano poi in ossidi per arroventamento. La miscela di ossidi viene suddivisa. Una metà si scioglie in acido nitrico diluito e con questa soluzione si bagna l'altra metà degli ossidi. Il colore della poltiglia densa è scuro e passa poi al bruno-pallido sporco. Con ciò si ottiene una reazione di scambio tra la miscela degli ossidi e la soluzione nel senso che quest'ultima si arricchisce in lantanio ed il precipitato in nitrato ba-

(¹) Il praseodimio ha una densità 6,6 e un punto di fusione di 940° ; il neodimio la densità 7,0 e il punto di fusione di 840° .

(²) Wiener Monatsh. 5, 508 (1884).

sico di didimio. Ripetendo separatamente lo stesso procedimento tanto sulla soluzione come sul precipitato si ottiene una separazione di questi elementi sufficientemente per molti scopi. Per maggiori dettagli si consulti il citato lavoro di Auer v Welsbach.

Per la buona esecuzione del processo vedere anche il lavoro di Schottländer (1).

O. N. Witt e W. Theel (2) usano come mezzo di ossidazione il persolfato potassico. La soluzione dei nitrati viene scaldata con una soluzione di persolfato ammonico dopo che gli acidi liberi presenti sono stati neutralizzati per aggiunta di soluzione di carbonato sodico (o meglio con carbonato di calcio). Il sale cerico così formato precipita in queste condizioni allo stato di nitrato o solfato basico.

Secondo Meyer e Marckwald (3) il solfato cerico basico viene sciolto in una quantità in peso 10 volte superiore di acido nitrico concentrato (densità 1,4) e mescolato con una quantità una volta e mezzo di soluzione concentrata di nitrato ammonico. Può allora cristallizzare il nitrato cerico ammonico, che, se è necessario, si può purificare cristallizzandolo dall'acido nitrico concentrato.

NIOBIO E TANTALIO.

Questi due elementi rari, che appartengono al gruppo dell'azoto, danno ossidi della formula R_2O_5 , che si comportano come anidridi e dovrebbero essere trattati negli acidi. Vengono studiati per lo più fra i cationi perchè sono solubili negli acidi e precipitabili per mezzo dell'ammoniaca e del solfuro ammonico. Si trovano in natura come sali dei metaacidi nei minerali isomorfi: *tantalite* $[(TaO_5)_2Fe]$ e *niobite* o *colombite* $[(NbO_5)_2Fe]$.

Nella tantalite una parte dell'acido tantalico è sempre sostituita isomorficamente dall'acido niobico ed una parte del ferro dal manganese. La niobite si comporta in modo simile.

Niobio e tantalio si trovano in natura anche nella *itriotantalite* mescolanza isomorfa di piroxali $[(Ta_2O_7)_3Y_4]$ e $[(Nb_2O_7)_3Y_4]$ e infine, specialmente il tantalio, può sostituire l'acido fosforico nella *monazite* $[(PO_4)(Ce, La, Di)]$. In questi minerali si trova quasi sempre stagno e spesso anche wolframio, analogamente la cassiterite e la wolframite contengono spesso piccole quantità di acido niobico e tantalico.

NIOBIO.

peso spec. = 12,7

punto fus. = 1850°.

Il niobio, chiamato anche columbio, si comporta nei suoi composti più importanti da pentavalente. Il pentossido, per il suo carattere acido, viene chiamato acido niobico. Esso mostra caratteri di solubilità abbastanza complessi. L'acido niobico è per il suo piccolo potere di reazione assai stabile anche ad alta temperatura. I diversi mezzi per portare in soluzione il pentossido di niobio sono in ordine decrescente di attività: fusione con idrato, con carbonato o con bisolfato potassico, oppure riscaldamento con acido solforico concentrato. Per debole fusione, in crogiolo d'argento, dell'acido niobico con *cianuro potassico* e *idrato potassico* (nel rapporto 6:1) si ottengono niobati facilmente solubili. L'acido tantalico si comporta nello stesso modo ma

(1) Ber. 25 378 (1897).

(2) Ber. 33 1315 (1900).

(3) Ber. 33 3003 (1900).

è alquanto più difficilmente solubile. L'acido titanico, in queste condizioni, non viene o solo in piccola parte attaccato.

Le soluzioni acide separano per diluizione ed ebollizione, le alcaline dopo acidificazione, l'acido niobico. Con acido solfidrico a freddo e per ebollizione con acido solforoso (quanto ne basta perchè il liquido ne presenti nettamente l'odore) l'acido niobico può essere precipitato in modo praticamente completo. Se alla soluzione si aggiunge l'acido in quantità sufficiente precipita l'acido niobico (questo vale anche per l'acido tantalico) libero da ferro e alluminio.

Una soluzione di niobato potassico $K_3Nb_5O_{15} \cdot 16 H_2O$:

a) con **acidi minerali** dà un precipitato di acido niobico.

b) coi **sali d'ammonio** dà pure precipitato di acido niobico. Se una soluzione contiene niobio questo precipita quindi al terzo gruppo. Appena precipitato l'acido niobico è solubile negli acidi forti e negli idrati alcalini. (Un eccesso di idrato sodico agisce tuttavia da precipitante).

L'acido niobico di fresco precipitato viene sciolto dal carbonato sodico e non dal carbonato e dal bicarbonato ammonico. L'azione solvente degli acidi e degli idrati viene notevolmente accresciuta dal perossido d'idrogeno. Il perossido d'idrogeno solo non agisce tuttavia da solvente. Dalle soluzioni così ottenute l'acido niobico vien precipitato con quei mezzi che distruggono il perossido d'idrogeno. L'acido niobico di fresco precipitato viene inoltre facilmente sciolto dall'acido ossalico.

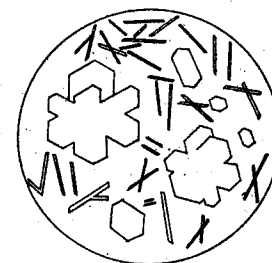
c) con **ferrocianuro potassico** dà un precipitato di color giallo chiaro.

d) Nell'acido fluoridrico l'acido niobico è assai più facilmente solubile che nell'acido cloridrico. Il fluoruro di niobio forma con **fluoruro potassico** un sale doppio discretamente solubile della composizione $2KF \cdot NbF_5$ oppure $2KF \cdot NbOF_3$. I corrispondenti sali di tantalio sono assai più difficilmente solubili. Fondandoci sopra questa differenza si possono separare i composti dei due elementi. Il fluorantato potassico si distingue dal sale di niobio inoltre per la forma cristallina.

e) L'acido niobico si distingue dall'acido tantalico anche per il fatto che le soluzioni acide dell'acido niobico danno per riduzione (con zinco e acido solforico) colorazione azzurra cupa oppure bruna e dopo alcun tempo precipitato. Le soluzioni dell'acido tantalico non danno in queste condizioni nessuna colorazione. Invece si comporta in modo simile il titanio (vedi pag. 356 g)). Questa reazione del niobio viene impedita dagli ioni fluoro, mentre ciò non si verifica per il titanio. L'ossifluoruro di niobio e potassio da però la colorazione azzurra.

f) Per la ricerca microchimica si precipita il **niobato sodico** $Na_3Nb_5O_{15} + 16 H_2O$ (sens. 0,6 µg. di niobio). Per ottenere questo composto si aggiunge alla soluzione del niobato in idrato potassico, acetato sodico e se è necessario idrato sodico perchè la solubilità del niobato in soda è assai piccola.

Il niobato appare con due forme che mostrano proprietà ottiche diverse. Per rapida separazione si ottengono aghi incolori debolmente rifrangenti che ricordano quelli di gesso. La cristallizzazione lenta, da soluzioni che contengono alquanto alcali libero, dà prismi quadrati con faccie terminali inclinate. Essi presentano come gli aghi birifrangenza positiva ed estinzione nella direzione degli spigoli del prisma. Dalle soluzioni con forte contenuto in alcali liberi si separano dapprima aghi e bastoncini e più tardi tavole esagonali e croci a sei raggi le quali sono isotrope. Gli esagoni differenziano in modo



(ingrand. 130 volte)
Fig. 73.

sicuro il niobato e il tantalato sodico dalle bacchette esagonali incrociate che dà l'antimoniato di sodio. Il niobato si scioglie in 200 parti di acqua fredda ed in 75 parti di bol'ente e può essere riottenuto in cristalli da questa soluzione. Per ottenerli si deve operare in presenza di alquanto alcali libero.

L'acido niobico e i niobati si sciolgono nella perla al sal di fosforo e per riscaldamento a fiamma riducente le impartiscono, secondo la saturazione, una colorazione violetta, azzurra o bruna che per addizione di solfato ferroso passa al rosso.

Per il riconoscimento del niobio nel corso dell'analisi vedere pag. 359.

TANTALIO.

peso spec. = 17,1

punto fus. = 3027°

I composti di tantalio mostrano una così grande assomiglianza con quelli del niobio che il distinguerli presenta notevoli difficoltà. Esporremo le principali differenze che vengono utilizzate per caratterizzarli. I composti del tantalio pentavalente presentano una solubilità minore di quelli corrispondenti del niobio. L'acido tantalico, anche quello naturale e quello arroventato, viene sciolto per fusione con idrato potassico. L'idrato sodico si presta meno bene perchè il tantalato sodico è difficilmente solubile in acqua. L'acido tantalico mostra, rispetto ai liquidi acidi e alcalini, un comportamento simile all'acido niobico. Quest'ultimo viene però disciolto da alcune sostanze che non attaccano l'acido tantalico. Nell'acido solforico diluito l'acido tantalico si scioglie solo in piccolissima parte e quindi dai suoi sali viene precipitato da questo acido in modo praticamente completo. Accanto all'acido tantalico si separa solfato di tantalio abbastanza difficilmente solubile.

Una soluzione del tantalato potassico:

a) con **ammoniaca** dà precipitato di acido tantalico (anche dalle soluzioni dei fluoruri). Corrispondentemente nel precipitato del terzo gruppo si può ritrovare l'acido tantalico.

b) con **carbonato sodico** dà precipitato che a freddo si ridiscoglie parzialmente nell'eccesso di reattivo.

c) con **acido solfidrico** precipita quasi quantitativamente l'acido tantalico specialmente dalle soluzioni solforiche.

d) con **ferrocianuro potassico** dà un precipitato bianco giallognolo che per aggiunta di ammoniaca si colora in bruno.

e) La soluzione dell'acido tantalico in acido fluoridrico dà con **fluoruro potassico** un precipitato di $2KF \cdot TaF_5$, oppure, per riscaldamento della soluzione, un sale basico della composizione $2KF \cdot TaF_5 \cdot Ta_2O_5$. Il **fluoruro di niobio** è *abbastanza facilmente solubile*.

f) la **ricerca microchimica** si basa sulla formazione del *tantalato sodico* $Na_3Ta_2O_7 \cdot 16H_2O$ (sens. 1,2 µg. di tantalio) e si opera come per il niobio. Le forme dei cristalli sono le stesse del niobato salvo che i cristalli sono più piccoli e che prevalgono le forme ad esagono e a rosetta.

Si può impiegare anche la formazione del *fluotantalato potassico* K_2TaF_7 (sens. 6 µg. di tantalio) che si separa in prismi sottili fondendo la sostanza in esame con bisolfato potassico, riprendendo con acqua ed aggiungendo ad una goccia dell'estratto acqueo una goccia di soluzione di fluoruro acido d'ammonio e una di cloruro di potassio.

Per la separazione del niobio dal tantalio si può adoperare un procedimento

dato da Weiss e Landdecker⁽¹⁾ basato sulla proprietà che l'acido niobico e l'acido tantalico danno, per riscaldamento con carbonato sodico e nitrato potassico, una massa fusa dalla quale il niobio può essere disciolto con acqua calda mentre il tantalio passa nel filtrato solo in parte e da questo può essere precipitato facendo gorgogliare nella soluzione fredda una corrente di anidride carbonica.

L'acido tantalico e i tantalati non danno reazione caratteristica nella perla.

TITANIO.

peso specifico = 4,5

punto di fus. = 1800° — 1850°

Il titanio si ritrova in natura frequentemente allo stato di biossido, del quale sono note tre modificazioni cristalline: il *rutilo* e l'*anatasio* tetragonali e la *brookite* rombica. Si trova inoltre nella *ilmenite* $FeTiO_3$ e nella *perowskite* $CaTiO_3$; in piccole quantità è diffuso in moltissime rocce.

I gradi di ossidazione del titanio sono parecchi (2-3-4), però noi ci limitiamo a parlare solo delle valenze 3 e 4.

Il catione Ti^{+++} è caratterizzato da una colorazione violetta assai intensa che permette di riconoscere facilmente i composti del titanio trivalente.

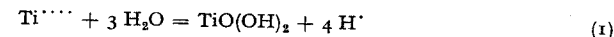
Il catione tetravalente è incolore e corrisponde alla forma più stabile dei composti di titanio. Il suo carattere basico è debolissimo, per questa ragione i sali del titanio tetravalente si idrolizzano con estrema facilità.

L'idrato di titanio $Ti(OH)_4$ di fresco precipitato si comporta come acido e come base, sciogliendosi facilmente negli acidi diluiti e negli idrati alcalini a differenza del biossido, che è insolubile negli acidi e che si scioglie solo come è detto a pag. 41.

Tratteremo diffusamente solo delle reazioni del titanio tetravalente.

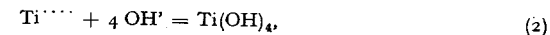
Le soluzioni contenenti il catione Ti^{++++} :

a) per **ebollizione con molta acqua** danno una separazione di acido metatitanico:



La reazione è reversibile come tutte le dissociazioni idrolitiche; la (1) mostra che le condizioni più favorevoli all'idrolisi si avranno diminuendo quanto più è possibile l'acido e impiegando molta acqua. Volendo separare il titanio da una soluzione acida per acido solforico, si tratta la soluzione con soda fino a quando si forma un precipitato di idrato di titanio, poi con qualche goccia di acido solforico per ridisciogliere il precipitato, indi con molta acqua (da 200 a 300 cm³ per 0,1 gr. di titanio) e si fa bollire per mezz'ora. L'acido metatitanico che si separa si filtra facilmente fino a quando la soluzione contiene un poco di acido minerale libero. Lavando con acqua pura si ottiene sempre un intorbidamento nel filtrato dovuto alla formazione di soluzioni colloidali; si deve quindi lavare l'acido titanico precipitato con acqua leggermente acidulata.

b) con **idrati alcalini** o **ammoniaca** danno precipitato d'acido ortotitanico bianco gelatinoso:



operando a caldo precipita invece l'acido metatitanico $TiO(OH)_2$.

Il primo è facilmente solubile negli acidi minerali diluiti, il secondo difficilmente.

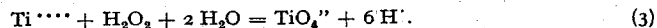
⁽¹⁾ Z. anorg. Chem. 64. 91 (1909).

c) con carbonati alcalini o solfuro ammonico danno precipitato a freddo d'acido orto, a caldo d'acido metatitanico, in seguito all'idrolisi del carbonato e del solfuro di titanio instabili.

d) con acetati o fosforati alcalini danno per idrolisi precipitato, a caldo in modo quantitativo, d'acido metatitanico.

e) con ferrocianuro potassico in soluzione acida danno un precipitato bruno.

f*) con acqua ossigenata in soluzione neutra o leggermente acida danno un colore arancio. Se il titanio è in piccola quantità il colore è giallo. Questa reazione estremamente sensibile è dovuta alla formazione dell'acido pertitanico H_2TiO_4 :



L'acido vanadico dà, con l'acqua ossigenata, una colorazione analoga più tendente però al rosso.

Il ferro disturba questa reazione a meno di aggiungere acido fosforico che fa praticamente scomparire la colorazione dei sali ferrici. Si può separare il titanio dal ferro fondendolo con perossido di sodio in crogiuole di nichelio. Riprendendo la massa fusa con acqua il titanio passa in soluzione, il ferro no. Acidificando il liquido si colora in giallo arancio se è presente titanio.

g) con idrogeno nascente (zinco o stagno in soluzione acida, preferibilmente cloridrica) si colorano in violetto per riduzione a Ti^{+++} :



Questa riduzione non avviene con acido solfidrico e acido solforoso.

h) La ricerca microchimica si compie mediante la formazione del fluotitanato di potassio e di rubidio $(Rb, K)_2TiF_6 + H_2O$. (sens. 1 μ g. di titanio). I titanati insolubili sono dapprima fusi con fluoruro di sodio e la massa è in seguito sciolta in acido cloridrico. Aggiungendo alla soluzione cloruro di rubidio o di potassio si ottengono coi due reattivi lamelle esagonali oblunghe e rettangoli cogli angoli troncati. Esse sono assai sottili, debolmente birfrangenti, con estinzione secondo le diagonali. Gli esagoni, che presentano angoli di 90° e 135° , sono nella direzione del diametro maggiore otticamente negativi. Lo stesso vale per le lamine che giacendo sopra uno spigolo si presentano come bastoncini. Essi mostrano una estinzione inclinata, sotto un angolo di 15° per cui si riconoscono monoclini. La separazione del fluotitanato potassico è così lenta che la sensibilità della reazione lascia desiderare e non è quindi raccomandabile per soluzioni troppo diluite.

Una causa di incertezza per l'impiego di questa reazione deriva dal fatto che i fluosilicati, gli stannati, i zirconati e gli alluminati di rubidio sono insolubili, come pure la maggior parte dei composti di fluoro e quando si trovano accanto al titanato richiedono una separazione che presenta notevoli difficoltà.

RICERCA DEGLI ELEMENTI RARI DEL III GRUPPO.

Per la ricerca degli elementi rari precipitati dall'ammoniaca al terzo gruppo, in mancanza di un procedimento sistematico, dobbiamo limitarci a considerare alcuni casi che possono presentare qualche interesse pratico.

a) Ricerca del berillio accanto al titanio e all'uranio.

Il precipitato del terzo gruppo, che può contenere: $Be(OH)_2$, $Ti(OH)_4$ oppure $(NH_4)_2U_2O_7$, viene lavato e sciolto con acido cloridrico. Il filtrato freddo viene

trattato con acqua ossigenata e poi con idrato potassico in eccesso e debolmente riscaldato. Si filtra: nel precipitato (P_1) si ottiene l'uranio, nel filtrato (F_1) il berillio e il titanio.

Per la ricerca dell'uranio il precipitato (P_1) viene lavato e trattato con soluzione concentrata di carbonato ammonico. Il filtrato che si ottiene (F_2) acidificato con acido cloridrico in presenza di uranio dà per aggiunta di ferrocianuro potassico un precipitato bruno oppure una colorazione rosso bruna (vedi pag. 160 a*) e f*).

Per la ricerca del titanio una porzione del filtrato (F_1) viene acidificata con acido cloridrico e addizionata di alcune gocce di acqua ossigenata; in presenza di titanio il liquido si colora in giallo oppure in aranciato (confr. pag. 356 f*).

Per la ricerca del berillio, se il titanio era assente, la soluzione (F_1), resa acida con acido acetico, si tratta a gocce con ammoniaca fino a reazione alcalina. Si separa in presenza di berillio un precipitato bianco di $Be(OH)_2$. In modo eguale si procede se la sostanza contiene poco titanio. Invece se è presente una quantità notevole di questo elemento si opera nel seguente modo: nel filtrato (F_1) si decompone l'acido pertitanico con aggiunta di acido solforoso a gocce fino alla scolorazione del liquido. L'eccesso di acido solforoso viene allontanato per riscaldamento. Infine si neutralizza con ammoniaca e si procede come è detto a pag. 344 per la separazione dell'alluminio dal berillio con bicarbonato sodico. Il filtrato contiene però ancora alquanto titanio, il quale non impedisce il riconoscimento del berillio (precipitato bianco) se si impedisce la sua precipitazione con l'aggiunta di ammoniaca e di alquanto perossido d'idrogeno.

Per determinare se un minerale contiene titanio si procede nel seguente modo: si fonde il minerale mescolato con alcuni grammi di solfato acido di sodio e con una quantità due o tre volte superiore di fluoruro di sodio. Il prodotto della fusione viene ripreso con acqua fredda e nella soluzione ottenuta si ricerca il titanio col perossido di idrogeno oppure con acido solforico e zinco. Nello stesso modo si ricerca il titanio nell'acido silicico proveniente dalla disgregazione dei silicati con acido cloridrico oppure con carbonato sodico.

b) Ricerca degli elementi rari del III Gruppo i cui ossidi sono sciolti dagli acidi. (Torio, cerio, lantanio, didimio, ittrio, erbio, berillio e zirconio).

Gli ossidi di questi elementi, se non vengono sciolti dall'acido cloridrico e dall'acido nitrico, si attaccano per riscaldamento con acido solforico concentrato oppure per fusione con bisolfato potassico.

La soluzione, dopo eseguito il primo e il secondo gruppo, si tratta con ammoniaca e cloruro ammonico. Il precipitato del terzo gruppo viene lavato e trattato con acido cloridrico come a pag. 163. È consigliabile usare acido cloridrico un po' più concentrato, perchè si deve tener presente la possibilità che siano presenti elementi i cui ossidi possono facilmente trasformarsi in una sostanza poco solubile. La soluzione calda viene aggiunta in piccole porzioni ad una soluzione diluita e bollente di acido ossalico. Dopo raffreddamento il precipitato (P_1), che può essersi formato e che può contenere torio, cerio, lantanio, didimio, ittrio e erbio, viene filtrato. Nel filtrato (F_1) possono invece trovarsi il berillio e lo zirconio.

Il precipitato (P_1) viene lavato, essiccato e arroventato in presenza d'aria. Gli ossidi colorati che si formano vengono sciolti in poco acido nitrico con aggiunta di alquanto alcool (allo scopo di ridurre i sali cerici a cerosi). La soluzione viene evaporata a secco ed il residuo portato in soluzione con poca acqua. Nella soluzione viene aggiunto un eccesso di solfato potassico polverizzato e dopo riposo di alcune ore (preferibilmente una notte) si filtra. Il precipitato (P_2) così separato può contenere: torio, cerio, lantanio e didimio; nel filtrato (F_2) possono essere contenuti l'ittrio e l'erbio.

Il precipitato (P_2) viene sciolto in poco acido nitrico diluito e la soluzione (dopo evaporazione dell'eccesso di acido) viene trattata a caldo a gocce con una soluzione al 10% di perossido d'idrogeno. In presenza di torio precipita in bianco il perossido di torio gelatinoso (P_3). In caso che il precipitato (P_3) non sia perfettamente bianco la precipitazione viene ripetuta. A questo scopo il precipitato (P_3) viene filtrato, lavato e sciolto in poco acido nitrico. La soluzione si evapora a secco e il residuo si riprende con acqua. Invece di questo si può anche, dopo che la soluzione nitrica del precipitato è stata riscaldata per alcuni minuti allo scopo di decomporre il perossido, neutralizzarla esattamente e in essa ricercare il torio coll'azotidrato di potassio (vedi pag. 348).

Il filtrato del primo precipitato con perossido d'idrogeno (F_3), oppure (in assenza di torio) la soluzione limpida di (P_2), viene come al principio precipitato con acido ossalico. Il precipitato che si può ottenere (P_4), nel quale possono essere contenuti cerio, lantano e didimio, viene essiccato e arroventato. Gli ossidi si sciolgono in poco acido cloridrico e, dopo aggiunta di idrato sodico in piccolo eccesso, si satura la soluzione con cloro. In presenza di cerio si forma un precipitato (P_5). Talvolta questo viene filtrato, lavato e sciolto con poco acido diluito. Per aggiunta di perossido di idrogeno la soluzione giallo arancio viene scolorata. La soluzione limpida chiara dà con ammoniacca (ed eventualmente con altro perossido d'idrogeno) perossido di cerio rosso-bruno (vedi pag. 350 e)).

Il filtrato di (P_5) viene acidificato con acido cloridrico e bollito per alcuni minuti. In seguito viene nuovamente precipitato con acido ossalico, gli ossalati vengono trasformati in ossidi e questi sciolti in acido nitrico. La soluzione mostra in presenza di didimio bande d'assorbimento caratteristiche (vedi pag. 351).

Il lantano si ricerca (vedi pag. 350 a) per precipitazione dell'ossalato in presenza di soluzione di iodio.

Il filtrato (F_3) viene trattato con acido ossalico per la ricerca dell'ittrio e dell'erbio. Gli ossalati vengono trasformati in ossidi e questi sciolti in poco acido nitrico. Per allontanare l'eccesso di acido la soluzione viene evaporata a secco. La soluzione in acqua del residuo mostra in presenza di erbio bande di assorbimento caratteristiche (vedi pag. 349). L'ittrio si ricerca con acido fluoridrico oppure con tartrato di sodio addizionato di alcali (pag. 348 a) e 349 f)), che danno un precipitato bianco se questo elemento è presente.

Il filtrato (F_1) viene evaporato a secco e il residuo arroventato per decomporre gli ossalati. Gli ossidi vengono sciolti con acido cloridrico (S_1). Se rimane un residuo si cerca di portarlo in soluzione per riscaldamento con acido solforico concentrato. Anche per fusione con una quantità doppia o tripla di bisolfato potassico e trattamento della massa fusa con acido cloridrico si può ottenere la soluzione (S_2) del residuo. La soluzione (S_2) ottenuta col primo o col secondo metodo viene riunita alla (S_1).

Da questa soluzione viene separata la parte precipitabile con ammoniacca. Nel precipitato e nel filtrato vengono ricercati anche gli elementi del V gruppo ed il magnesio che possono essere presenti se il materiale contiene ossalati e fosfati.

Il precipitato eventualmente ottenuto viene trattato come è detto a pag. 165. Il biossido di zirconio, se il precipitato era stato ottenuto a caldo, passa in soluzione con difficoltà, si impiega allora per la dissoluzione alquanto acido concentrato. Lo zirconio si ricerca con fosfato sodico dopo l'aggiunta di una certa quantità di acido cloridrico concentrato, oppure si separa, come è detto a pag. 346 b) allo stato di ossicloruro di zirconio.

Se il berillio è presente si adopera il metodo descritto in a (eventualmente dopo allontanamento degli ioni fosforici se questi fossero presenti).

Il bario, lo stronzio, il calcio ed il magnesio possono trovarsi nel precipitato (P_1) oppure nel filtrato (F_1) se erano presenti ossalati oppure fosfati. Questo vale (almeno per il bario e lo stronzio) naturalmente solo nel caso che nella dissoluzione non è stato impiegato acido solforico oppure bisolfato.

Ricerca degli elementi rari del III gruppo i cui ossidi hanno carattere acido: Niobio, tantalio, titanio.

A causa del carattere acido gli ossidi arroventati di questi elementi e i loro composti naturali possono essere sciolti per fusione con sostanze basiche come carbonati alcalini (eventualmente con aggiunta di nitrato), perossidi e idrati alcalini; gli ossidi che rimangono insolubili possono essere portati in soluzione con acido fluoridrico concentrato. (Gli ossidi naturali o quelli arroventati di alluminio, cromo e ferro sono disciolti però solo in tracce dall'acido fluoridrico). Un eccesso di acido fluoridrico viene evaporato, con aggiunta di acido solforico concentrato, fino allo sviluppo di vapori bianchi pesanti. (Nel caso che la soluzione sia scura viene evaporata con alcuni cm.³ di acido nitrico concentrato). Dopo raffreddamento la soluzione viene ripresa con 5-10 cm.³ di acqua. Talvolta, in questo trattamento, il niobio e il tantalio possono precipitare se sono presenti in grandi quantità e specialmente se dopo diluizione si riscalda.

Una soluzione così preparata oppure anche quella ottenuta per acidificazione con acido cloridrico, dopo attacco con una sostanza basica, viene trattata con ammoniacca. Nel precipitato così ottenuto (P_1) vengono ricercati specialmente il niobio, il tantalio e il titanio.

Il precipitato (P_1) viene a questo scopo (dopo lavaggio) trattato con una miscela di perossido di idrogeno al 3% e acido cloridrico concentrato (nel rapporto 3:1) e riscaldato fino ad ottenere uno sviluppo vivace di gas (O_2 , Cl_2). La parte non disciolta (R_1) dopo alcuni minuti viene filtrata. Nel filtrato (F_1) si ricerca il titanio e il niobio. Se è contenuto titanio il liquido è colorato in giallo aranciato.

Il residuo (R_1) viene sciolto in una capsula di platino, con alcuni cm.³ di acido fluoridrico concentrato, la soluzione dopo aggiunta di uno oppure due cm.³ di acido nitrico concentrato si evapora a secco. Il residuo viene ripreso con poco acido fluoridrico, e la soluzione addizionata di circa ½ gr. di carbonato potassico. Si evapora a secco fino a quando il residuo è diventato bianco smalto, dopo di che lo si scioglie in 2 o 3 cm.³ di acqua. La soluzione si evapora fino a ridurla ad alcune gocce e dopo aggiunta di circa 10 gocce d'acqua si lascia riposare per un quarto d'ora. Se si forma un precipitato granulare viene sciolto per riscaldamento con l'aggiunta della minore quantità possibile di acqua. Nel caso che sia presente il tantalio si forma col tempo un precipitato bianco pesante di ossifluoruro di tantalio della composizione $2K_2TaF_7 \cdot Ta_2O_6$.

Se il precipitato (P_1) contiene molto titanio si deve tener presente la possibilità che non tutto l'idrato di titanio vada in soluzione per trattamento con acqua ossigenata e acido cloridrico. Allora anche il titanio dà un fluoruro doppio (K_2TiF_6) difficilmente solubile che può essere scambiato con quello di tantalio. Il fluorotitanato potassico si distingue dal fluoruro basico di tantalio per il fatto che esso è formato da cristalli bianchi semitrasparenti e per riscaldamento e aggiunta di poca acqua viene sciolto più facilmente del fluoruro di tantalio.

Per eliminare completamente il titanio dal residuo si può procedere nel seguente modo: il fluoruro viene evaporato con acido solforico concentrato e il residuo ancora fluido viene ripreso con acqua. Dalla soluzione vengono precipitati il titanio ed eventualmente il tantalio per mezzo di ammoniacca e di solfuro ammonico. Il precipitato viene trattato una seconda volta con perossido d'idrogeno e acido cloridrico e nel residuo eventualmente rimasto si ricerca il tantalio nel modo descritto.

Ricerca del niobio nel filtrato.

Il filtrato (F₁) viene trattato con acido solforico concentrato ed evaporato fino a sviluppo di vapori bianchi pesanti. Dopo raffreddamento vengono aggiunte circa 20 gocce di acido cloridrico concentrato ed alcuni cm.³ di acqua. Una piccola parte di questa soluzione viene filtrata attraverso uno strato di zinco in granuli fini e subito fatta gocciolare in una soluzione concentrata di cloruro mercurico. Lo zinco riempie un tubicino di essiccamento di dimensioni appropriate nella parte ristretta del quale è posta della lana di vetro. Prima dell'impiego si versano nel tubo collo zinco circa 10 cm.³ di acido cloridrico concentrato e dopo che la soluzione in esame vi è stata versata lo si risciacqua con acido cloridrico. Se non si ottiene separazione di cloruro mercurioso è dimostrata l'assenza del niobio. La reazione positiva non è tuttavia sufficiente per dimostrare la presenza del niobio, perchè la stessa reazione è data anche da altri sali che presentano diversi gradi di ossidazione. La presenza di titanio non disturba il riconoscimento del niobio, perchè il cloruro mercurico non è ridotto oppure solo lentamente dal cloruro di titanio trivalente. In caso di prova positiva per confermare la presenza del niobio si procede nel seguente modo: la maggior parte della soluzione in cui si ricerca questo elemento viene trattata con ammoniaca fino a reazione alcalina; il precipitato ottenuto viene filtrato, essiccato e fuso con soda e zolfo secondo la pag. 90. La massa raffreddata viene estratta con acqua calda, per asportare altri elementi che potrebbero essere presenti come solfosali.

Il residuo separato viene sciolto con acido fluoridrico. Su questa soluzione si opera come sopra (F₁). Se allora la ricerca è ancora positiva è dimostrata la presenza del niobio.

La separazione del niobio e del tantalio dal titanio può essere fatta anche impiegando il diverso comportamento dei niobati e tantalati da un lato, e dei titanati dall'altro, rispetto alla fusione con cianuro potassico e idrato potassico.

ELEMENTI RARI DEL IV GRUPPO.

TALLIO.

peso spec. = 11,90

punto di fus. = 303°.

Il tallio è scarso in natura; in piccola quantità si trova in molte piriti, per questo la maggior parte del tallio si estrae dai residui della lavorazione dell'acido solforico nelle fabbriche che impiegano piriti contenenti questo elemento.

Il tallio ricorda molto il piombo per il suo colore, la duttilità, l'elevato peso specifico ed il basso punto di fusione. Il tallio forma cationi monovalenti e trivalenti a cui corrispondono i due ossidi Tl₂O e Tl₂O₃. Le soluzioni contenenti il primo ione sono incolori, quelle del secondo leggermente colorate in giallo. L'ione trivalente (*tallico*) si forma da quello monovalente (*tallosa*) per azione di ossidanti energici quali il cloro ed i permanganati in presenza di ioni idrogeno.

Una soluzione contenente l'ione talloso (ad esempio di solfato o di nitrato):

a) con cloruri, bromuri o ioduri solubili dà un precipitato costituito dal corrispondente alogenuro alterabile alla luce. La solubilità degli alogenuri di tallio diminuisce dal cloruro all'ioduro mentre il colore passa dal bianco del cloruro al giallo dell'ioduro. L'ioduro per la sua grande insolubilità costituisce la reazione più adatta per identificare il tallio.

Gli alogenuri di tallio non sono sensibilmente sciolti dagli acidi, dall'ammoniaca, e dal cianuro potassico, bensì (specialmente il cloruro) dai tiosolfati.

L'idrato, il fosfato ed il borato di tallio monovalente sono solubili in acqua, poco solubile è invece il carbonato talloso che precipita trattando una soluzione di sale di tallio coi carbonati alcalini. Il cromato talloso è colorato in giallo ed è abbastanza difficilmente solubile anche negli acidi.

b) con acido cloroplatinico dà un precipitato giallo di cloroplatinato di tallio assai poco solubile in acqua fredda.

c) con acido solfidrico dà il solfuro bruno nero. Dalle soluzioni neutre si ottiene solo una precipitazione incompleta che diventa completa per aggiunta di acetato sodico. Per i suoi caratteri di solubilità il solfuro di tallio si avvicina quindi a quelli di manganese, di ferro e di zinco e giustifica il collocamento del tallio nel quarto gruppo. Anche col solfuro ammonico il tallio precipita in modo completo allo stato di solfuro.

d) Per la ricerca microchimica si precipita la soluzione con acido cloridrico allo stato di *cloruro di tallio* (sens. 0,16 µg di tallio) che cristallizza in cubi ed in lamelle esagonali presentanti un forte potere rifrangente; se si opera in soluzione concentrata si formano delle rosette o delle croci, bianche alla luce incidente e quasi nere alla luce trasmessa. Se si scioglie il cloruro di tallio nell'acqua calda esso si separa per raffreddamento in forma di cubi isolati assai caratteristici e rifrangenti. Con l'ioduro di potassio si separano dalle soluzioni di tallio cristalli gialli di ioduro talloso che sciolti nell'acqua bollente si separano nel raffreddamento, soprattutto dopo addizione di acido acetico, in forma di rombododecaedri di colore scarlatto e talvolta di lamelle giallo verdastre.

Una soluzione di sale tallico dà cogli idrati alcalini un precipitato bruno di idrato il quale essiccato presenta la composizione TlO(OH). Gli alogenuri tallici si decompongono spontaneamente in alogenuro talloso e alogeno.

La stabilità è maggiore nel cloruro. A causa del debole carattere basico dell'ione tallico i suoi sali sono più fortemente idrolizzati dei sali tallosi.

Per il riconoscimento dei composti di tallio è abbastanza caratteristica la colorazione verde che i suoi vapori impartiscono alla fiamma.

Nel corso della analisi il tallio, pur facendo parte del IV Gruppo per il comportamento del solfuro, precipita al primo gruppo con acido cloridrico. Il riconoscimento viene fatto sciogliendo con acqua calda il cloruro talloso. Dalla soluzione, che accanto al sale talloso contiene quello di piombo; si precipita quest'ultimo con l'aggiunta della quantità strettamente necessaria di acido solforico diluito o di solfato potassico. Nel filtrato, se è presente tallio, l'aggiunta a gocce di ioduro potassico dà un precipitato giallo.

GALLIO.

peso spec. = 5,9

punto fus. = 30°

Questo elemento straordinariamente raro è nei suoi composti bivalente e trivalente. I composti trivalenti sono i più importanti.

Nelle sue proprietà il gallio ricorda l'alluminio. L'idrato è solubile in un eccesso di alcali oppure di ammoniaca e di acidi. Si adopera come mezzo di precipitazione una soluzione diluita ed acida, per acido acetico, di acetato ammonico. La separazione è completa se la concentrazione dell'acetato non è troppo grande.

Una soluzione di gallio trivalente:

a) con **acido solfidrico** in soluzione acida non dà precipitato anche in presenza di acetato o tartrato ammonico⁽¹⁾. In presenza di ioni precipitabili dall'idrogeno solforato (Pb⁺⁺, Ag⁺, Cu⁺⁺, Sn⁺⁺, Hg⁺⁺, As⁺⁺⁺ ecc.) questo reattivo precipita, dalle soluzioni acidificate con acidi deboli, tutto il gallio assieme ai solfuri degli altri metalli. Non è stabilito se la separazione avviene allo stato di solfuro oppure di idrato.

b) con **solfuro ammonico** non dà precipitato se non in presenza dei sopra ricordati cationi.

c) Con **zinco** in soluzione acida l'ione gallio non viene ridotto; questa proprietà serve per separarlo dagli altri cationi che precipitano assieme.

d) Specialmente caratteristico è il comportamento rispetto ai **ferricianuri alcalini** coi quali i sali di gallio danno in soluzione neutra o acida un precipitato.

Il cloruro di gallio dà per riscaldamento ad alta temperatura (facendo scoccare un arco elettrico tra due carboni i quali siano stati impregnati di soluzione di cloruro) una caratteristica colorazione violetta.

Per la **ricerca microchimica** del gallio non è stata proposta finora alcuna reazione.

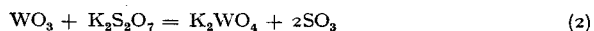
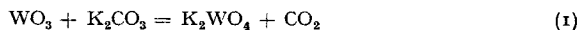
WOLFRAMIO (Tungsteno)

peso specifico 19,3

punto fusione = 3400°

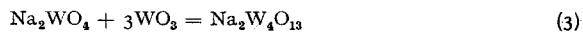
Il wolframio è, come il molibdeno, poco diffuso in natura, presenta però un numero abbastanza grande di minerali, di cui i più importanti sono la *scheelite* (CaWO₄) tetragonale e la *wolframite* [(Mn, Fe) WO₄] monoclina. Si ottiene allo stato metallico riducendo il triossido con alluminio o idrogeno. Gli acidi e l'acqua regia lo attaccano appena, si scioglie bene solo in una miscela di acido nitrico e fluoridrico. Il wolframio può essere bi, tri, tetra, penta ed esavalente; di queste valenze le più importanti sono la quattro e soprattutto la sei a cui corrispondono gli ossidi WO₂ e WO₃.

Il triossido è una polvere gialla che si ottiene per calcinazione del metallo all'aria. Riducendo il triossido al rosso scuro con idrogeno, si ha il biossido WO₂ bruno. Il triossido ha carattere acido, i corrispondenti idrati sono gli acidi wolframici o tungstici. Si conosce un acido wolframico bianco H₄WO₆ ed uno giallo H₂WO₄, che si ottiene bollendo il primo in seno al liquido dal quale si è separato. Sia il triossido che gli acidi del wolframio si sciolgono negli idrati alcalini e nell'ammoniaca formando wolframati alcalini. Se la dissoluzione dell'anidride wolframica presenta difficoltà, si giunge più facilmente alla formazione del wolframato per fusione con carbonato potassico o piro-solfato:



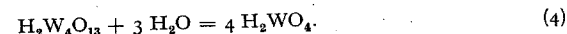
L'acido wolframico forma facilmente soluzioni colloidali.

Se ne evita la formazione durante il lavaggio impiegando per questa operazione dell'acqua acidulata. Oltre i sali di questi acidi abbiamo i sali dell'acido metawolframico, che si ottengono bollendo i wolframati alcalini con triossido di wolframio:



⁽¹⁾ Le vecchie osservazioni di Lecoq de Boisbaudran affermant che in queste condizioni precipita il solfuro devono, dato il debole carattere basico dell'elemento, essere erronee. Con ogni probabilità doveva trattarsi di una separazione idrolitica di idrato di gallio. Sarebbe quindi più opportuno collocare il gallio nel III gruppo.

L'acido metawolframico è solubile nell'acqua e stabile in soluzione rispetto agli acidi, però per lunga ebollizione si trasforma a poco a poco nell'acido comune che allora precipita:



Con acido fosforico i wolframati alcalini danno complessi fosfowolframici solubili P(W₂O₇)₆Na₇, per cui in un primo tempo l'acido fosforico precipita l'acido wolframico, che in un secondo tempo si ridiscioglie per formazione dell'acido fosfowolframico.

Reazioni dell'ione WO₄^{''}.

Una soluzione di wolframato alcalino:

a) con **acidi minerali diluiti** dà un precipitato d'acido wolframico bianco H₄WO₆ che per ebollizione passa alla forma gialla; quest'ultima si scioglie assai nell'acido cloridrico concentrato.

b) con **nitrate d'argento, nitrate mercurioso, acetato di piombo** dà precipitato dei corrispondenti wolframati bianchi.

c) con **solfato ferroso** dà un precipitato bruno che non diviene azzurro con gli acidi (differenza dei molibdati).

d) con **cloruro stannoso** dà dapprima un precipitato giallastro. Aggiungendo acido cloridrico e scaldando, il precipitato si colora in un magnifico azzurro. Questa colorazione, estremamente sensibile, è dovuta alla riduzione dell'acido tungstico ad un composto del wolframio pentavalente.

e) coi **riducenti** (zinco ed acido cloridrico, anidride solforosa in ambiente acido) si colora prima in azzurro, colorazione del wolframio pentavalente, poi in bruno riducendosi a tetravalente.

f) con **acido solfidrico** in ambiente acido non dà precipitato. In ambiente alcalino o con solfuro d'ammonio si forma un solfosale solubile debolmente colorato, contenente l'ione WS₄^{''}. Per acidificazione da questa soluzione precipita il solfuro WS₃ bruno chiaro, solubile negli acidi concentrati e nel solfuro d'ammonio.

g) con **ferrocianuri alcalini** e qualche goccia d'acido dà una colorazione bruno rossa intensa e dopo qualche tempo un precipitato dello stesso colore.

h) Per la **ricerca microchimica** si può precipitare il wolframio dalla sua soluzione sottoforma di *wolframato talloso* (sensibilità 0,01 µg. di wolframio) mediante il solfato talloso. Si ottengono allora delle lamelle esagonali di grandi dimensioni, che si colorano in violetto ametista per l'aggiunta di una traccia di idrochinone.

VANADIO.

peso specifico = 5,7

punto fusione = 1720°

E' molto diffuso in piccole quantità in molte rocce e si ritrova frequentemente nelle argille.

Dei suoi minerali possiamo citare solo la *vanadinite* PbCl₂ · 3Pb₃(VO₄)₂. L'impiego del vanadio per ottenere acciai speciali lo rende assai importante per la metallurgia.

Il vanadio è un metallo, di colore variabile dal bianco argenteo al grigio chiaro, che trova posto nel V gruppo del sistema periodico e presenta nei suoi composti le valenze due, tre, quattro e cinque.

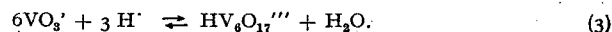
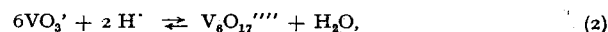
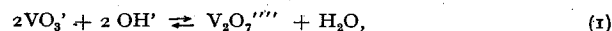
Del vanadio conosciamo gli ossidi: VO, *ossido vanadoso*, grigio; V₂O₃, *ossido vanadico*, nero; V₂O₄, *ossido di vanadile*, azzurro cupo e V₂O₅, *pentossido di vanadio*,

rosso. Quest'ultimo è il più stabile e si forma per riscaldamento dei precedenti in presenza d'aria o con nitrato potassico.

I primi due ossidi hanno netto carattere basico, dalle loro soluzioni negli acidi (V_2O_5 si scioglie però solo nell'acido nitrico e nel fluoridrico) si ottengono soluzioni contenenti i cationi V^{++} violetto e V^{+++} verde.

Gli altri due ossidi hanno carattere di anidride. Il tetrossido è l'anidride dell'acido ipovanadico $VO(OH)_2$; esso si scioglie negli acidi dando soluzioni colorate in azzurro per la presenza dell'ione vanadile VO^{+} . Soluzioni contenenti tale ione si ottengono riducendo le soluzioni del vanadio pentavalente. La loro colorazione caratteristica costituisce una reazione sensibile del vanadio.

Il pentossido di vanadio ha carattere acido, è insolubile in acqua, solubile negli acidi e nelle basi. Le soluzioni di V_2O_5 negli acidi sono meno stabili di quelle alcaline, così la soluzione cloridrica sviluppa cloro. Le soluzioni alcaline contengono il vanadio sotto forma di acido vanadico; di questo si conoscono, come per l'acido fosforico, le forme orto, meta e piro. In soluzione neutra la seconda è la più stabile, nella soluzione sono quindi contenuti gli ioni VO_3' . Per aggiunta di alcali l'ione VO_3' passa a V_2O_7'''' . Analogamente all'acido cromico, che si condensa a bicromico, l'acido vanadico è capace di dare gli ioni « condensati » V_6O_{17}'''' e HV_6O_{17}'''' . Questi ultimi, a differenza degli ioni orto VO_3' , meta VO_3' e pirovanadico V_3O_7'''' che sono incolori o leggermente giallognoli, presentano colori intensi dall'arancio al rosso. Il passaggio dagli uni agli altri ioni, e quindi il cambiamento di colore della soluzione, si effettua variando il tenore della soluzione in idrogenioni o in ossidrilioni. Questi cambiamenti sono rappresentati dagli schemi:



Essendo i derivati pentavalenti i composti più stabili del vanadio, ci si riconduce sempre a questi nella sua ricerca. Perciò tratteremo solo delle reazioni dei vanadati.

Reazioni dell'ione VO_3' .

Si impiega una soluzione di metavanadato alcalino che:

a) con **cloruro ammonico** dà un precipitato di metavanadato ammonico solo se la soluzione è molto concentrata:



b*) con **solfuro ammonico** si colora in rosso ciliegia per la formazione di solfovanadato ⁽¹⁾. Acidificando quest'ultimo con acido solforico diluito si separa il penta-solfuro V_2S_5 bruno, solubile nuovamente con colore rosso negli alcali, nei carbonati alcalini e nei solfuri alcalini.

c*) con **acido solfidrico** non dà precipitato ma riduzione con colorazione azzurra (vedi sotto).

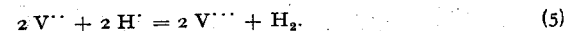
d*) con **riducenti** (acido solfidrico, solforoso, ossalico e tartarico in soluzione acida) si riduce a sale di vanadile azzurro.

⁽¹⁾ Se la soluzione del vanadio è concentrata si può avere anche un precipitato.

e) con **zinco e acido solforico** la riduzione è più spinta e il colore della soluzione diviene prima azzurro, poi verde, infine violetto: colori, come abbiamo detto, dei composti del vanadio tetra, tri e bivalente.

I sali di vanadio bivalente e trivalente per la loro tendenza a ripassare a composti del vanadio pentavalente agiscono da energici riducenti.

In presenza di acidi il vanadio bivalente è instabile perchè passa a trivalente svolgendo idrogeno:



I sali di vanadio bivalente riducono istantaneamente a rame metallico i sali rameici.

Questa facilità dei composti di vanadio a ridursi ed ossidarsi spiega la loro azione catalitica nelle reazioni di ossidazione.

f*) con **acqua ossigenata** in presenza di ioni idrogeno dà una colorazione rosso bruna assai intensa. È questa una reazione assai caratteristica del vanadio. Non bisogna aggiungere una quantità troppo forte di acqua ossigenata altrimenti la colorazione scompare.

g) Per la **ricerca microchimica** si tratta la soluzione acetica del vanadato con nitrato d'argento e si ottiene un precipitato giallo che scaldato con acido acetico diluito si trasforma nel **pirovanadato d'argento** $Ag_4V_2O_7$ cristallizzato in piccole bacchette gialle.

Il **pirovanadato di tallio** dà cristalli incolore ortorombici, che assumono una colorazione ambra pallida in una soluzione ammoniacale.

SEPARAZIONE DEL MOLIBDENO DAL WOLFRAMIO E DAL VANADIO.

Per le applicazioni che questi elementi hanno assunto di recente nella tecnica metallurgica riteniamo utile fermarci alquanto sul loro riconoscimento.

Il molibdeno, il wolframio ed il vanadio presentano la caratteristica comune all'arsenico, all'antimonio e allo stagno di dare solfosali, però, ad eccezione del molibdeno, ed anch'esso per la grande lentezza della separazione in modo incompleto, non precipitano con idrogeno solforato in ambiente acido. Se si è avuto indizio della presenza di alcuno di questi elementi è conveniente modificare il procedimento della separazione sistematica in modo da separare questi tre elementi assieme a quelli del secondo gruppo. Quali indizi caratteristici si possono ricordare le seguenti reazioni:

Wolframio. — Facendo con la sostanza primitiva una perla al sal di fosforo questa alla fiamma ossidante è *incolora*, nella riducente *azzurra* e per aggiunta di solfato ferroso diventa *rosso-sangue*. Il wolframio si riconosce anche facilmente perchè quando si trova sotto forma di wolframato viene precipitato dagli acidi allo stato di acido wolframico H_2WO_4 giallo, insolubile nell'eccesso di acido, che diviene azzurro per aggiunta di zinco.

Molibdeno. — Evaporando in una capsula una traccia di sostanza con acido solforico (3 parti di conc. e 1 parte di acqua), si forma nel raffreddamento una colorazione azzurra intensa.

Vanadio. — Alcune gocce della soluzione acida della sostanza si aggiungono di una traccia d'acqua ossigenata al 3%. In presenza di vanadio il liquido si colora intensamente in rosso-bruno, per piccole concentrazioni in giallo aranciato.

La presenza di questi elementi si rivela facilmente anche per i caratteristici cambiamenti di colore che i loro composti danno [per riduzione, provocata talvolta

anche involontariamente allorchè si sottopone la soluzione in esame all'azione dell'idrogeno solforato.

Se da un indizio qualsiasi si ritiene probabile la presenza di qualcuno di questi elementi, è conveniente procedere nel modo seguente: la soluzione della sostanza si rende neutra con ammoniaca, si additiona di poco solfuro ammonico giallo e di una forte quantità di ammoniaca e si satura con idrogeno solforato. Precipitano in queste condizioni allo stato di solfuri o di idrati tutti gli elementi del I, III e IV Gruppo (P_1).

Si separa per filtrazione il liquido L_1 dal precipitato P_1 . Il precipitato P_1 ben lavato si tratta con acido cloridrico diluito, che lascia indisciolti i solfuri del I gruppo e quelli di nichelio e di cobalto. Nella soluzione si possono trovare gli elementi del III e IV Gruppo ad eccezione naturalmente del vanadio, del molibdeno, del wolframio, del cobalto, del nichelio e in alcune condizioni del titanio. Per la separazione dei solfuri insolubili in acido cloridrico si procede come è detto a pag. 121. Bisogna però tener presente che nel residuo insolubile in acido cloridrico concentrato oltre al solfuro di mercurio, si possono trovare quelli di nichelio e di cobalto. Per questo la soluzione in acqua regia di questo residuo si evapora a secco a bagno maria, si riprende con acqua e si satura con idrogeno solforato che precipita solo il mercurio; questo elemento si riconosce poi come è indicato nella Tabella II. Nel liquido dove possono essere contenuti il cobalto e il nichelio si identificano questi elementi operando come è detto a pag. 182.

Il filtrato L_1 si acidifica con acido solforico diluito, che decompone i solfosali. Si filtra per separare il precipitato P_2 , ottenuto nell'acidificazione dalla soluzione L_1 . La nuova soluzione L_2 può contenere gli ioni che ritroveremo ai gruppi V e VI. Il precipitato P_2 può contenere i solfuri d'antimonio, arsenico, stagno, platino, oro, wolframio, molibdeno, e vanadio. Si fonde questo precipitato con 5 parti di perossido di sodio e 5 parti di carbonato sodico e si riprende la massa fusa con acqua. Passano in soluzione gli ioni MoO_4'' , WO_4'' , VO_3' e AsO_4''' (L_2) e rimane un residuo R_1 nel quale possono essere contenuti $NaSbO_3$, SnO_2 , Pt e Au. Trattando quest'ultimo con acido cloridrico passano in soluzione lo stagno e l'antimonio, che si possono riconoscere come è detto a pag. 139. L'oro e il platino si sciolgono in acqua regia si evapora la soluzione, si precipita il platino come cloroplatinato e l'oro allo stato elementare con l'acido ossalico (vedi pag. 143).

La soluzione L si rende acida (1) con acido cloridrico, si scalda, poi si filtra il precipitato P_3 di acido wolframico che può essersi formato. Il precipitato P_3 viene lavato e trattato con zinco e acido cloridrico: in presenza di wolframio (anche in piccola quantità) si forma una netta colorazione azzurra.

Su due diverse porzioni della soluzione L_3 , dalla quale è stato separato l'acido wolframico, si ricerca il molibdeno con solfocianato potassico e zinco (pag. 340 e*) e il vanadio con acqua ossigenata (pag. 365 /*). Il vanadio è facilmente riconoscibile anche nel trattamento della soluzione alcalina primitiva con acido solfidrico per la colorazione rosso ciliegia del solfosale.

L'arsenico si ricerca in una terza porzione rendendo alcalina la soluzione con ammoniaca e aggiungendo cloruro di magnesio. Un precipitato bianco cristallino di arseniato ammonico magnesiacco è indizio di arsenico. Questo elemento si conferma filtrando il precipitato, sciogliendolo con acido cloridrico e facendo passare nella soluzione acido solfidrico (precipitato giallo di solfuro d'arsenico).

(1) Se la soluzione contiene contemporaneamente arsenico e molibdeno e ioni ammonio o potassio nella acidificazione può precipitare arsenomolibdato giallo assieme all'acido wolframico.

ELEMENTI RARI DEL VI GRUPPO.

RUBIDIO E CESIO

Questi due elementi sono piuttosto rari. Piccole quantità di rubidio e di cesio si trovano in alcune acque minerali e sono rilevabili coi metodi spettroscopici. Un minerale molto ricco di cesio, ma abbastanza raro, è la *pollucite*, $H_2Cs_4Al_4(SiO_3)_9$ monometrica che si trova nel granito dell'isola d'Elba.

I composti di questi metalli presentano grande rassomiglianza con quelli del potassio. Infatti i loro ioni sono incolore e monovalenti e danno composti difficilmente solubili con gli anioni: $PtCl_6''$, $C_2H_5O_6'$, ClO_4' . Si hanno però differenze quantitative nella solubilità nel senso che il prodotto di solubilità diminuisce col crescere del peso atomico nei cloroplatinati, mentre aumenta nei tartrati acidi.

Gli allumi di rubidio e di cesio presentano come i cloroplatinati una accentuata diminuzione di solubilità, cosicchè per ripetute cristallizzazioni frazionate di una miscela, gli allumi di questi elementi rari pur essendo amorfi, possono essere ottenuti allo stato puro. L'impiego di questo processo subisce una limitazione nel caso che si voglia ottenere la separazione più completa possibile degli ioni cesio perchè la solubilità del solfato doppio di cesio è più grande di quella del cloroplatinato, per cui quest'ultimo composto si presta meglio alla separazione.

Per la separazione del cesio dal rubidio serve, per la sua piccola solubilità in acido cloridrico concentrato, il cloruro di cesio ed antimonio ($2SbCl_3 \cdot 3CsCl$). Esso presenta inoltre il vantaggio che si decompone facilmente con separazione di acido antimonico. Gli ultimi ioni antimonio che rimangono nel liquido possono essere separati con acido solfidrico, dopo di che si cerca nel filtrato il cesio.

Un'altra differenza fra il cesio ed il rubidio si riscontra nel comportamento del carbonato rispetto all'alcool; il carbonato di cesio è solubile in alcool, mentre quello di rubidio è praticamente insolubile. Per la distinzione qualitativa si può impiegare l'apparecchio spettroscopico, perchè le corrispondenti colorazioni dei composti volatili presentano colori caratteristici. La fiamma del rubidio presenta fra le altre due linee caratteristiche nel rosso e nel violetto, la fiamma del cesio due linee nell'azzurro.

PREPARAZIONE DEI REATTIVI SECONDO BLOCHMANN

La proposta di Blochmann (1) di usare per reattivi delle soluzioni doppio normali, seminormali e decinormali, intendendo come soluzioni *normali* quelle che contengono un grammo equivalente della sostanza sciolto in un litro, è utile perchè rende possibile di conoscere con qualche approssimazione la quantità dei corpi, con essi riconosciuti, note la sensibilità della reazione e la concentrazione sia della soluzione in esame sia dei reattivi usati. Un altro vantaggio che si ottiene adottando la proposta di Blochmann è quello di poter evitare l'impiego di un grande eccesso di reattivo, non di rado inutile e più spesso dannoso, perchè si può conoscere la quantità di soluzione richiesta per reagire con una data quantità di un'altra. Secondo Blochmann i reattivi di laboratorio dovrebbero avere le concentrazioni:

I. — Gli acidi concentrati:

Acido cloridrico	peso spec.	1.189	37.9 % di acido
» nitrico	» »	1.386	62.64% » »
» solforico	» »	1.840	96.0 % » »

II. — Gli acidi diluiti o doppienormali 2N/1 contengono:

Acido cloridrico	72.92 gr. per litro
» nitrico	126.10 » » »
» solforico	98.08 » » »
» acetico	120.08 » » »
» tartarico	150.06 » » »

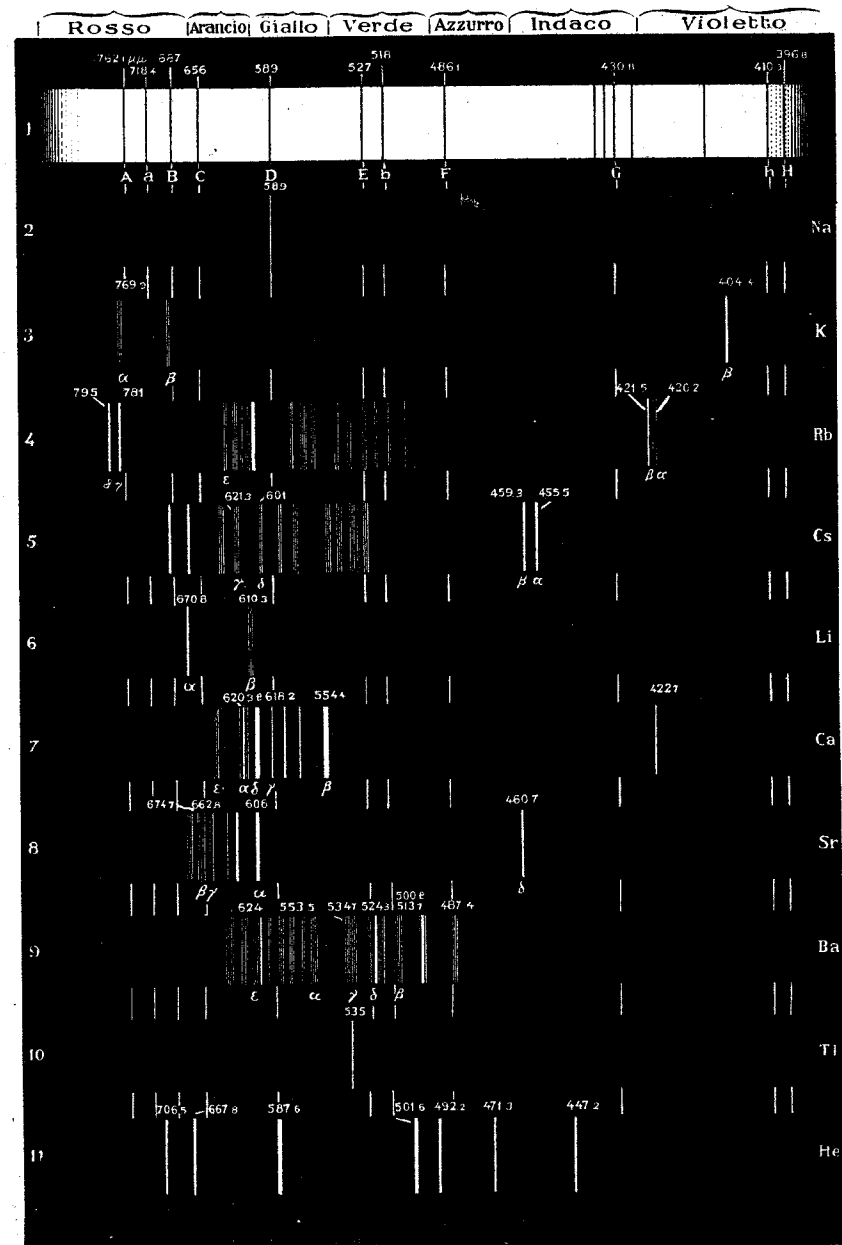
III. — Gli alcali concentrati:

Ammoniaca p. sp. 0.905 con 27.00% NH₃

IV. — Gli alcali diluiti o doppienormali contengono:

Idrato sodico	80.01 gr. per litro
» potassico	112.22 » » »
» ammonico	70.10 » » »

(1) Ber. 23 31 (1890).



V. — I sali:

a) In soluzione doppio normale 2N/l; contengono:

<i>Carbonato ammonico</i> $((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)$	96.08 gr. per litro
<i>Cloruro ammonico</i> (NH_4Cl)	106.99 » » »
<i>Carbonato sodico</i> (Na_2CO_3)	106.00 » » »
<i>Solfuro ammonico</i> $((\text{NH}_4)_2\text{S})$	68.15 » » »

b) In soluzione normale N/l; contengono:

<i>Acetato sodico</i> $(\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$	136.07 gr. per litro
<i>Fosfato sodico</i> $(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ 358.21/3	119.40 » » »
<i>Ipclorito sodico</i> (NaOCl) 74.5/2	37.25 » » »
<i>Nitrito sodico</i> (NaNO_2)	69.00 » » »
<i>Nitrito potassico</i> (KNO_2)	85.11 » » »
<i>Bicromato potassico</i> $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ 294.23/6	49.04 » » »
<i>Cloruro di calcio</i> $(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 219.02/2	109.51 » » »
<i>Solfato di magnesio</i> $(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 246.49/2	123.25 » » »
<i>Cloruro baritico</i> $(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 244.34/2	122.17 » » »
<i>Cloruro ferrico</i> (FeCl_3) 162.25/3	54.08 » » »
<i>Ferrocianuro potassico</i> $(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ 422.35/4	105.59 » » »
<i>Acetato piombico</i> $(\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ 379.32/2	189.66 » » »
<i>Cloruro di stagno</i> $(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 225.64/2	112.82 » » »
<i>Nitrato mercurioso</i> (HgNO_3)	262.01 » » »
<i>Nitrato di cobalto</i> $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 291.05/2	145.52 » » »

c) In soluzione seminormale N/2; contengono:

<i>Ossalato ammonico</i> $((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 142.10/4	35.52 gr. per litro
<i>Nitrato di bismuto</i> $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ 485.1/6	80.85 » » »
<i>Cloruro mercurico</i> (HgCl_2) 271.52/4	67.88 » » »
<i>Tiosolfato sodico</i> $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ 248.19/2	124.10 » » »
<i>Bromuro sodico</i> $(\text{NaBr}$ sopra 30°) 102.91/2	51.45 » » »
<i>Cianuro potassico</i> (KCN) 65.11/2	32.55 » » »
<i>Ioduro potassico</i> (KI) 166.02/2	83.01 » » »
<i>Solfocianato potassico</i> (KCNS) 97.17/2	48.59 » » »
<i>Arseniato potassico</i> $(\text{KH}_2\text{AsO}_4)$ 180.07/6	30.01 » » »
<i>Solfato di zinco</i> $(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 287.56/4	71.89 » » »

Solfato di manganese ($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	223.04/4	55.76 gr. per litro
» » nichelio ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	280.86/4	70.22 » » »
» » cadmio ($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	769.5/12	64.12 » » »
» » rame ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	249.71/4	62.43 » » »
Allume di cromo ($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)	499.41/6	83.23 » » »
Allume ordinario ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)	474.38/6	79.06 » » »

d) In soluzione decinormale $N/10$; contengono:

Acetato d'uranile ($\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	424.60/20	21.23 gr. per litro
Nitrato d'argento (AgNO_3)	169.89/10	16.99 » » »

VI. — Le soluzioni sature contengono:

Acqua solfurea	4,8 gr. di H_2S	per litro
Acqua di barite	59,5 » » $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	» »
Acqua di calce	1,3 » » CaO	» »
Solfato calcico	2,6 » » $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	» »
Acqua di cloro	7,3 » » Cl_2	» »
Acqua di bromo	36,6 » » Br_2	» »

TABELLA DI SOLUBILITÀ

Nella seguente tabella raccogliamo i dati inerenti alcune sostanze difficilmente solubili che presentano per la chimica analitica una importanza assai superiore a quelle solubili.

Riguardo alla interpretazione osserviamo che sotto $\%$ sono dati i numeri di grammi della sostanza che sono contenuti in 100 grammi di soluzione satura alla temperatura indicata nella terza colonna.

L'ultima colonna indica il numero di molecole, aventi la formola data nella stessa linea, che sono contenute in un litro.

Solfuri:

			%	mol / litro	
Ag	in Ag_2S	a	18°	1.4×10^{-5}	5.5×10^{-7}
As	» As_2S_3	»	18°	5.2×10^{-5}	2.1×10^{-6}
Bi	» Bi_2S_3	»	18°	1.8×10^{-5}	3.5×10^{-7}
Cd	» CdS	»	18°	1.3×10^{-4}	0.9×10^{-5}
Co	» CoS	»	18°	3.8×10^{-4}	4.2×10^{-5}
Cu	» CuS	»	18°	3.4×10^{-5}	3.5×10^{-6}
Fe	» FeS	»	18°	6.2×10^{-4}	7.0×10^{-5}
Hg	» HgS	»	18°	1.3×10^{-6}	5.3×10^{-8}
Mn	» MnS	»	18°	6.0×10^{-4}	6.9×10^{-5}
Ni	» NiS	»	18°	3.6×10^{-4}	4.0×10^{-5}
Pb	» PbS	»	18°	8.6×10^{-5}	3.6×10^{-6}
Sb	» Sb_2S_3	»	18°	1.8×10^{-4}	5.2×10^{-6}
Zn	» ZnS	»	18°	6.9×10^{-4}	7.0×10^{-5}

Ossidi:

Ag	» Ag_2O	»	20°	2.1×10^{-3}	9.2×10^{-5}
Ca	» CaO	»	20°	0.12	2.1×10^{-2}
Hg	» HgO	»	25°	5.2×10^{-3}	2.4×10^{-4}
Pb	» PbO	»	20°	0.02	0.9×10^{-3}
Sr	» SrO	»	20°	0.69	6.6×10^{-2}

Fluoruri:

Ba	» BaF_2	»	18°	0.16	9.1×10^{-3}
Ca	» CaF_2	»	18°	1.6×10^{-3}	2.1×10^{-4}
Sr	» SrF_2	»	18°	1.2×10^{-2}	9.3×10^{-4}
Pb	» PbF_2	»	18°	6.4×10^{-2}	2.6×10^{-3}

Cloruri:

			%	mol / litro	
Pb ⁺⁺	in PbCl ₂	a	20°	0.96	3.5 × 10 ⁻²
Ag ⁺	» AgCl	»	20°	1.5 × 10 ⁻⁴	1.06 × 10 ⁻⁵
Hg ⁺	» Hg ₂ Cl ₂	»	25°	0.47 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻⁶

Bromuri

Pb ⁺⁺	» PbBr ₂	»	20°	0.84	2.3 × 10 ⁻²
Ag ⁺	» AgBr	»	20°	0.84 × 10 ⁻⁵	4.5 × 10 ⁻⁷
Hg ⁺	» Hg ₂ Br ₂	»	25°	3.9 × 10 ⁻⁶	7.0 × 10 ⁻⁸

Ioduri:

Pb ⁺⁺	» PbJ ₂	»	20°	0.06	1.3 × 10 ⁻³
Ag ⁺	» AgJ	»	21°	3.5 × 10 ⁻⁷	1.5 × 10 ⁻⁸
Hg ⁺	» Hg ₂ J ₂	»	25°	2.0 × 10 ⁻⁸	3.0 × 10 ⁻¹⁰
Hg ⁺	» HgJ ₂	»	25°	6.0 × 10 ⁻³	1.3 × 10 ⁻⁴

Cromati:

Ag ⁺	» Ag ₂ CrO ₄	»	18°	2.5 × 10 ⁻³	7.5 × 10 ⁻⁵
Ba ⁺⁺	» BaCrO ₄	»	18°	3.5 × 10 ⁻⁴	1.4 × 10 ⁻⁵
Pb ⁺⁺	» PbCrO ₄	»	18°	0.5 × 10 ⁻⁵	1.5 × 10 ⁻⁷

Idrati:

Ba ⁺⁺	» Ba(OH) ₂ · 8 H ₂ O	»	20°	7.0	0.22
Bi ⁺⁺⁺	» BiO(OH)	»	18°	1.4 × 10 ⁻²	5.8 × 10 ⁻⁶
Ca ⁺⁺	» Ca(OH) ₂	»	20°	0.16	2.2 × 10 ⁻²
Cd ⁺⁺	» Cd(OH) ₂	»	25°	2.6 × 10 ⁻⁴	1.8 × 10 ⁻⁵
Fe ⁺⁺	» Fe(OH) ₂	»	18°	0.96 × 10 ⁻⁴	1.07 × 10 ⁻⁵
Fe ⁺⁺⁺	» Fe(OH) ₃	»	18°	4.8 × 10 ⁻⁹	0.45 × 10 ⁻⁹
Mg ⁺⁺	» Mg(OH) ₂	»	18°	9.0 × 10 ⁻⁴	1.5 × 10 ⁻⁴
Mn ⁺⁺	» Mn(OH) ₂	»	18°	1.9 × 10 ⁻⁴	2.1 × 10 ⁻⁵
Ni ⁺⁺	» Ni(OH) ₂	»	18°	1.3 × 10 ⁻³	1.4 × 10 ⁻⁴
Sr ⁺⁺	» Sr(OH) ₂ · 8 H ₂ O	»	20°	1.8	6.7 × 10 ⁻²
Zn ⁺⁺	» Zn(OH) ₂	»	18°	1.3 × 10 ⁻⁴	1.3 × 10 ⁻⁵

Carbonati:

Ag ⁺	» Ag ₂ CO ₃	»	25°	1.7 × 10 ⁻³	0.6 × 10 ⁻⁴
Ba ⁺⁺	» BaCO ₃	»	18°	1.7 × 10 ⁻³	8.6 × 10 ⁻⁵
Ca ⁺⁺	» CaCO ₃	»	25°	1.4 × 10 ⁻³	1.4 × 10 ⁻⁴

			%	mol / litro	
Fe ⁺⁺	in FeCO ₃	a	25°	5.8 × 10 ⁻⁵	5.0 × 10 ⁻⁶
Li ⁺	» Li ₂ CO ₃	»	20°	1.3	0.18
Mg ⁺⁺	» MgCO ₃	»	18°	9.4 × 10 ⁻³	1.1 × 10 ⁻³
Sr ⁺⁺	» SrCO ₃	»	18°	1.0 × 10 ⁻³	6.8 × 10 ⁻⁵

Solifati:

Ba ⁺⁺	» BaSO ₄	»	25°	2.5 × 10 ⁻⁴	1.06 × 10 ⁻⁵
Ca ⁺⁺	» CaSO ₄ · 2H ₂ O	»	18°	0.25	1.5 × 10 ⁻³
Hg ⁺	» Hg ₂ SO ₄	»	25°	6.0 × 10 ⁻²	1.2 × 10 ⁻³
Pb ⁺⁺	» PbSO ₄	»	20°	4.2 × 10 ⁻³	1.4 × 10 ⁻⁴
Sr ⁺⁺	» SrSO ₄	»	18°	11.4 × 10 ⁻³	6.2 × 10 ⁻⁴

Alcuni sali d'argento:

Ag ₃ AsO ₃	»	20°	1.15 × 10 ⁻³	2.6 × 10 ⁻⁵
Ag ₃ AsO ₄	»	20°	8.5 × 10 ⁻⁴	1.8 × 10 ⁻⁵
AgBO ₂	»	25°	0.9	5.9 × 10 ⁻²
AgBrO ₃	»	20°	0.16	6.7 × 10 ⁻³
AgCN	»	20°	2.2 × 10 ⁻⁵	1.64 × 10 ⁻⁶
AgSCN	»	20°	1.4 × 10 ⁻⁵	0.83 × 10 ⁻⁶
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	»	15°	8.3 × 10 ⁻³	1.9 × 10 ⁻⁴
Ag ₃ Fe(CN) ₆	»	20°	0.66 × 10 ⁻⁴	1.2 × 10 ⁻⁶
AgJO ₃	»	20°	4.4 × 10 ⁻³	1.5 × 10 ⁻⁴
Ag ₃ PO ₄	»	20°	6.4 × 10 ⁻⁴	1.5 × 10 ⁻⁵

Sali organici:

AgC ₂ H ₃ O ₂	»	25°	1.10	6.6 × 10 ⁻²
Ag ₂ C ₂ O ₄	»	18°	3.7 × 10 ⁻³	1.2 × 10 ⁻⁴
BaC ₂ O ₄	»	18°	1.0 × 10 ⁻²	0.4 × 10 ⁻³
CaC ₂ O ₄	»	18°	6.0 × 10 ⁻⁴	5.0 × 10 ⁻⁵
MgC ₂ O ₄	»	18°	3.0 × 10 ⁻²	2.7 × 10 ⁻³
PbC ₂ O ₄	»	18°	1.5 × 10 ⁻⁴	5.0 × 10 ⁻⁶
SrC ₂ O ₄	»	18°	5.0 × 10 ⁻³	2.8 × 10 ⁻⁴
ZnC ₂ O ₄	»	18°	6.4 × 10 ⁻⁴	4.2 × 10 ⁻⁵

TABELLA DEI PESI SPECIFICI E DEL CONTENUTO PER CENTO

Il peso specifico è determinato a 15° e riferito all'acqua a 4°.

I. ACIDI

d	Peso specifico		gr. di acido in 100 gr. di soluzione		
	Baumé	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	
1,005	0,7	1,15	1,00	0,83	
1,010	1,4	2,14	1,90	1,57	
1,020	2,7	4,13	3,70	3,05	
1,030	4,1	6,15	5,50	4,53	
1,050	6,7	10,17	8,99	7,44	
1,100	13,0	20,01	17,10	14,39	
1,150	18,8	29,57	24,83	20,99	
1,200	24,0	39,11	32,34	27,30	
1,300	33,3	—	47,47	39,25	
1,400	41,2	—	65,27	50,10	
1,500	48,1	—	94,04	59,77	
1,600	54,1	—	—	68,70	
1,700	59,5	—	—	77,20	
1,800	64,2	—	—	86,92	
1,840	65,9	—	—	95,62	
1,8393	—	—	—	99,00	

II. BASI

%	Peso specifico		%	Peso specifico	
	NaOH	KOH		NH ₃	
1	1,011	1,008	1,14	0,995	
5	1,056	1,045	2,31	0,990	
10	1,111	1,092	4,80	0,980	
15	1,167	1,140	7,31	0,970	
20	1,222	1,188	9,91	0,960	
25	1,277	1,239	12,74	0,950	
30	1,331	1,291	15,63	0,940	
35	1,384	1,344	18,64	0,930	
40	1,434	1,399	21,75	0,920	
45	1,456	1,456	24,99	0,910	
50	1,529	1,514	28,33	0,900	
—	—	—	31,75	0,890	

INDICE ALFABETICO

A	
Acetati. Reazioni degli	282
— Ricerca degli	321
Acetone	288
Acidi. Dissociazione degli	13
— Riconoscimento degli	296
— Ricerca sistematica degli	323
— Suddivisione degli	300
— aromatici	289
— degli alogeni	211
— dello zolfo	224
— del cromo	235
— dell'arsenico	251
— organici	279
Acido acetico	282
— acetondicarbonico	288
— arsenico	252
— arsenioso	251
— benzoico	290
— borico	272
— bromidrico	216
— Ricerca in presenza di iodidrico	313
— carbonico	256
— cianidrico	259
— citrico	287
— cloridrico	213
— Ricerca in presenza di acido bromidrico e iodidrico	312
— clorico	221
— cloroplatinico	142
— cloroplatinoso	142
— cloroso	220
— cromatico e bicromatico	25, 235
— di Caro	277
— fenico	289
Acido ferrocianidrico	265
— ferricianidrico	263
— fluoridrico	211
— fluosilicico	269
— formico	280
— fosforico	248
— fosforoso	247
— gallico	293
— iodico	220
— iodidrico	28, 218
— ipocloroso	220
— ipofosforoso	246
— metafosforico	251
— molibdicco	340
— monopersolforico	277
— nitrico	25, 241
— Ricerca accanto all'acido nitroso	319
— nitroso	238
— Ricerca accanto all'acido nitrico	320
— ossalico	283
— perborico	278
— percarbonico	278
— perclorico	223
— permanganico	151, 236
— permanganico	25
— persolforico	276
— pirofosforico	250
— pirogallico	294
— salicilico	292
— selenico	338
— selenioso	338
— silicico	45, 266
— Solubilità	267
— solfidrico	225
— solfocianico	261

Acido solforico	234
— solforoso	27, 229
— — Ricerca in presenza d'acido tiosolforico e solfidrico ..	308
— tannico	294
— tartarico	285
— tellurico	339
— telluroso	339
— tiosolforico	231
— — Ricerca in presenza d'acido solforoso e solfidrico ..	308
— vanadico	364
— wolframico	362
Acqua , Costante di dissociazione ..	18
— Concentrazione degli ioni idro- geno	22
— ossigenata	274
— regia	88
Acque litinifere	196
— ferruginose	155
Agata	266
Albite	145
Alcool etilico	256
Allemontite	124
Allumi	149
Allumina Disaggregazione	91
Alluminati alcalini	147
Alluminio , Reazioni dell'	145
— Ricerca dell'	161
Alogeni	24, 208
Ametista orientale	145
Ammoniaca , Ricerca nelle acque ..	205
Ammonio , Reazioni dell'	203
— Ricerca dell'	13, 203
Analisi spettroscopica	69
Anatasio	355
Anglesite	106
Anidridi	6
Anidride arseniosa	124
— arsenica	124
— carbonica	254
— cromica	25
— nitrosa	238
— nitrica	238
— solforosa , Preparaz.	229
— solforica	224
Anioni	10, 12
— Riconoscimento degli	296
— Suddivisione degli	300
Antimonio , Reazioni dell'	130

Antimonio , Ricerca dell'	139
— tetrossido , Disaggregazione ..	90
Apatite	185
Aragonite	185
Argentite	96
Argento , Reazioni dell'	96
— Ricerca dell'	110
Argilla	145
Argirodite	342
Argirosio	130
Arrhenius , Teoria di	10
Arsenico , Reazioni dell'	124
— Ricerca dell'	139
— — secondo Bettendorf	127
— — secondo Gutzeit	129
— — secondo Marsh	127
Arseniolite	124
Arsenopirite	124
Atomica (Struttura)	4
Atomici (Pesi)	3
Aureola	79
Azoto e i suoi acidi	237
— Ricerca nelle sostanze organi- che col metodo di Lassaigne ..	261
— protossido	237
— biossido (Ipoazotide)	237
— ossido	237
Azzurrite	111
Azzurro di Berlino	157
Azzurro di Turnbull	156

B

Baddeleyte	345
Bagno Maria	53
Bario , Reazioni del	189
— Separazione da calcio e stron- zio	190
Baritina	189
Basi , Riconoscimento	21
Bauxite	145
Benzolo	254
Berillio , Reazioni del	344
— Ricerca del	356
Berillo	344
Bettendorf , Ricerca dell'arsenico ..	127
Bisolfato di potassio , Disaggre- gazione con	41
Bismutinite	118
Bismuto , Reazioni del	118

Bismuto , Ricerca del	121
Blenda	167
Borace	81
Braunite	170
Boro	271
Breithauptite	175
Bromo	209
— Ricerca nei non elettroliti ..	210
Bromuri , Reazioni dei	216
— Ricerca dei	313
Brookite	355
Bruciafiltri	58
Brucina , Reagente	240
Brucite	192
Bunsen (Parti della fiamma) ..	61
— (Tipi di lampada)	55
Bunsenite	175

C

Cacodile , Reazione del	283
Cadmio , Reazioni del	116
— Ricerca del	121
Calamina	167
Carbonio	253
— tetracloruro	254
— solforo	255
Carbonati , Reazioni dei	257
— Ricerca dei	310
Calcedonio	266
Calcinazione	54
Calcio , Reazioni del	185
— Separazione da bario e stron- zio	190
Calcite	185
Calcopirite	111
Calcosina	111
Cannello ferruminatorio	76
Caolino	145
Carius , Ricerca degli alogeni ..	210
Caro (Acido di)	277
Carnallite	192, 199
Cassiterite	134
Castore	196
Cationi	10, 11
Celestina	187
Cerargerite	96
Cerio , Reazioni del	349
— Ricerca del	351
Cervantite	130

Cesio	367
— Ricerca accanto a sodio e po- tassio	367
Cianogeno	260
Cianuri , Reazioni dei	260
— Ricerca dei	316
Cinabro	99
Claudetite	124
Cloantite	175
Clorati , Reazioni dei	222
— Ricerca dei	322
Cloro	209
— Ricerca nei non elettroliti ..	210
Cloriformio	254
Cloruri , Reazioni dei	214
— Ricerca dei	312
Cloruro di cromo	214
Cloruro di nitrosile	88
Cobaltina	179
Cobalto , Reazioni del	179
— Separazione del	182
— Ricerca di tracce nei sali di nichelio	180
Colloidi	37
Colloidali (Soluzioni)	37
Composti antimonici	133
— antimoniosi	131
— d'antimonile	131
— arsenici	126
— arseniosi	125
— aurici	141
— cromici	150
— cromosi	150
— ferrici	156
— ferrosi	154
— manganosi	170
— mercurici	103
— mercuriosi	101
— rameici	113
— rameosi	112
— stannici	138
— stannosi	136
— tallici	360
— tallosi	360
— di vanadile	364
Corindone	145
Costante di dissociazione ..	15, 17
Cremortartaro	286
Criolite	146
Crisoberillo	344

Cristobalite	266
Crocoite	106
Crogioli (Tipi di)	55
Cromati . Formazione dei	153
— Reazioni dei	235
Cromite	91
Cromo	150
— ossido. Disaggregazione del	40
Cuprite	111
Curcuma	162

D

Decantazione	33
Denigès . Reazione di	289
Devarda . Lega di	242
Diamante	253
Dialisi	37
Diasporo	145
Didimio . Reazioni del	351
— Ricerca del	357
Difenilamina . Reaz. della	240, 242
Dimetilglossima . Reazione della	177
Disaggregazione con bisolfato potassico	41
— con carbonato sodico	40
Dissociazione elettrolitica ..	10
— costante	14
— graduale	16
Distillazione	53
Dissoluzione	39
Dolomite	192

E

Elementi (Tabella degli)	3
Elettrochimica (Serie)	43
Elettroliti	10
Elettrone	4
Ematite	153
Erbio (Composti dell') Reazioni ..	349
— Ricerca	357
Etere etilico	256
Essiccamento	36
Essiccatore	55
Estrazione con solventi	39
Evaporazione	52

F

Fehling . Reattivo di	113
Feldspato	145
Fenacite	344
Fenoltaleina	22
Fenolo	289
Ferro	153
— Reazioni dei sali ferrosi	154
— Reazioni dei sali ferrici	156
— Separazione del	161
Fiamma Bunsen	55, 61
— — Colorazioni della	67
Filtrazione	30
Fluorite	185, 211
Fluoruri . Reazioni dei	212
— Ricerca dei	307
— Disaggregazione	91
Fluosilicati . Ricerca dei	305
— Reazioni dei	270
— Disaggregazione	91
Formiati . Reazioni dei	280
— Ricerca dei	322
Forni elettrici	56
Fosfati . Reazioni dei	249
— Ricerca dei	309
Fosfiti . Ricerca dei	309
— Reazioni dei	247
Fosforo	244
— Ricerca secondo Mitscherlich ..	244
Fusibilità	61

G

Gadolinite	347
Galena	106
Gallio	361
Garnierite	175
Germanio . Reazioni del	342
— Ricerca del	343
Gersdorffite	175
Gesso	185
Globertite	192
Goethite	153
Grado di dissociazione	14
Grafite	253
Greenokite	116
Griess . Ricerca di acido nitroso ..	240
Gruppo I degli anioni	307
— II » »	30:

Gruppo III degli anioni	309
— IV » »	312
— V » »	319
Gruppo I dei cationi	95
— II » »	123
— III » »	145
— IV » »	167
— V » »	183
— VI » »	192
Gutzeit . Reazione di	129

H

Hafnio	347
Hausmannite	170
Hepar . Reazioni dell'	84

I

Ilmenite	355
— Disaggregazione	91
Idrargillite	145
Idrazina	237
Idrogeno . Perossido di	26
— antimoniato	134
— arsenicale	128
— nascente	26
— solforato	26
Idrolisi	18
Idrossidi	6
Idrossilammina	237
Indicatori (Teoria)	21
— Tabella degli	23
Indio	343
Iodio	209
— Ricerca nei non elettroliti ..	210
Iodoformio	254
Ioduri . Reazioni degli	218
— Ricerca degli	315
Ioni	4
Ioniche . Reazioni	94
Ipoazotide	237
Ipocloriti . Reazione degli	221
— Ricerca degli	318
Iposolfiti Reazioni degli	232
— Ricerca accanto a solfiti e solfuri ..	308
Iridio . Reazioni dell'	334
— Ricerca dell'	336
Isomeri	6

Ittrio . Reazioni dell'	348
— Ricerca dell'	357
Ittriotantalite	348

K

Kieserite	192
------------------------	-----

L

Lantano . Reazioni del	350
— Ricerca del	351 e 367
Lassaigne . Ricerca dell'azoto ..	261
Lavaggio (teoria)	33
Legge dell'azione di massa	9
Lepidolite	196
Levigazione	38
Leucite	199
Limonite	153
Litargirio	107
Litio . Reazioni del	196
— Ricerca del	207

M

Magnesio	192
— Reazioni del	193
— Ricerca del	205
Magnesite	192
Magnetite	91 e 153
Malachite	111
Magnetica . Separazione	38
Manganese	170
— Reazioni del	171
— Ricerca del	182
Manganite	170
Marcasite	153
Marsh . Ricerca dell'arsenico secondo ..	127
Masurio	170
Mercurio	99
— Reazioni dei composti mercuriosi ..	101
— Reazioni dei composti mercurici ..	103
— Ricerca del	111, 121
Metacinnabarite	99
Metalli alcalini	195
— della cerite	349
— del gruppo del platino	330

Metafosfati. Reazioni dei	251
Metano	254
Metilarancio	23
Miche	145
Microchimica Analisi	49
Millerite	175
Minio	107
Mitscherlich. Ricerca del fosforo	244
Mohr. Sale di	154
Molibdenite	340
Molibdeno	340
— Reazioni del	340
— Ricerca del	341
— Separazione da arsenico	241
— Separazione da antimonio e stagno	341
Monazite	347
Muscovite	145

N

Neodimio. Reazioni del	351
Nero di anilina	277
Nessler. Reattivo di	205
Neutralizzazione	19
Nichelina	124, 175
Nichelio	174, 175
— Reazioni del	176
— Ricerca del	182
Niccolite	124
Niobio. Reazioni del	352
— Ricerca del	359
Nitro del Cile	241
Nitrati. Reazioni dei	242
— Ricerca dei	319
Nitriti. Reazioni dei	230
— Ricerca dei	320
Nitroprussiato sodico. Reat.	227
Nomenclatura chimica	7
Normali. Soluzioni	358

O

Olivina	192
Opale	266
Oro Reazioni del	141
— Separazione del	143
— fulminante	141
Orpimento	124
Ortite	349

Ortoclasio	145, 199
Osmio. Reazioni dell'	332
— Ricerca dell'	336
Ossalati. Reazioni degli	284
— Ricerca degli	305
Ossidazione	24
Ossidi	6
Ossido di carbonio	254
— di azoto	237
Ossisolfuro di carbonio	263

P

Palladio. Reazioni del	335
— Ricerca del	336
Peracidi	275
Perborati. Reazioni dei	278
Percarbonati. Reazioni dei	278
Perclorati. Reazioni dei	223
— Ricerca dei	323
Perle al borace	81
— al sal di fosforo	81
Periodico Sistema	4, 93
Permanganati	171
Perossido d'idrogeno	26
— Reazioni del	274
Perowskite	355
Persolfati	276
Pesi atomici	3
Piombo	106
— Reazioni del	108
— Ricerca del	110
Pirargirite	96
Pirite	153
Pirofosfati. Reazioni dei	250
Pirogallolo	294
Pirolusite	170
Platino	142
— Reazioni del	142
— Ricerca del	143
— Recipienti di	41
— Metalli del gruppo del	330
Polianite	170
Pollucite	367
Porpora di Cassio	141
Potassio. Reazioni del	199
— Ricerca del	205
Powellite	340
Praseodimio	351
Precipitazione	42

Prodotto di solubilità	45
Prodotti di solubilità (Tabella)	371
Proustite	96, 124

Q

Quarzo	266
--------	-----

R

Rame	111
— Reazioni dei composti rameosi	112
— Reazioni dei composti rameici	113
— Ricerca del	121
Reagenti. Concentrazione	368
Reazioni per via secca	60
— per via umida	95
— tra ioni	94
Realgar	124
Renio	170
Riduzione	24
Rodocrosite	170
Rodio. Reazioni del	333
— Ricerca del	337
Rubidio. Reazioni del	367
— Ricerca del	367
Rubino	145
Rutenio. Reazioni del	331
— Ricerca del	336
Rutilo	355
— Disaggregazione	41

S

Saggi preliminari	60
Salda d'amido	210
Sali	6
Salgemma	197
Salnitro	199
Scheelite	362
Selenio. Reazioni del	337
— Ricerca del	341
Seignette (Sale di)	286
Sénarmonte	130
Separazione degli anioni del I, II e III gruppo	323
— — — del IV gruppo	327
— dei metalli del I sottogruppo	110
— — — del II sottogruppo	127

Separazione dei metalli del II gruppo (stagno, arsenico, antimonio)	139
— — — II gruppo in presenza dell'oro e del platino	143
— — — III gruppo (alluminio, cromo e ferro)	161 e 163
— — — IV gruppo (Mn, Zn, Ni e Co)	182
— — — V gruppo	190
— — — VI gruppo	205
Serpentino	192
Siderite	154
Silicati Reazioni dei	267
— Ricerca dei	310
— Disaggregazione dei	40
Silicio	266
Siliciuri	154, 266
Silvina	199
Sistema periodico	93
Smaltina	124, 179
Smeraldo	145
Smeriglio	146
Smithsonite	167
Sodio	197
— Reazioni del	197
— Ricerca del	205
Soffieria	56
Solfiti. Reazioni dei	229
— Ricerca accanto a tiosolfati e solfuri	308
Solfati. Reazione dei	234
— Ricerca dei	302
Solfocianati. Reazioni dei	261
— Ricerca dei	318
Solfuri. Reazioni dei	227
— Ricerca dei	318
— Ricerca accanto a solfiti e iposolfiti	308
— minerali. Disaggregazione	91
Solfuro di carbonio	255
Solubilità dei sali	87
— — — Tabella	371
Soluzione della sostanza	87
Sostanze insolubili. Disaggregazione identificazione	89
Spettri di assorbimento	72
Spettroscopia	69
Spettroscopia (tabella)	fine
Spinello	146, 192

Stagno. Reazioni dello	134
— Ricerca dello	139
— biossido. Disaggregazione ..	90
Stannati	138
Stibina	130
Stolzite	106
Stassfurt. Giacimenti	199
Stronzianite	187
Stronzio	187
— Reazioni dello	187
— Ricerca dello	190
Sublimazione	58

T

Tabelle del grado di dissociazione	15
— di solubilità	371
Tallio. Reazioni del	360
— Ricerca del	361
Tannino (Acido tannico)	294
Tantalio	354
— Separazione da niobio	359
Tartrati. Reazioni dei	286
— Ricerca dei	311
Teoria di Arrhenius	10
Tetrafluoruro di silicio	270
Tellurio. Reazioni del	339
— Ricerca del	341
Tiosolfati. Reazioni dei	232
— Ricerca dei	307
Titanio. Reazioni del	355
— Ricerca del	359
— biossido. Disaggreg.	90
Topazio Orientale	145
Torio. Reazioni del	347
— Ricerca del	357
Torianite	347
Torite	347
Tridimite	266
Tungsteno. Reazioni del	362
— Ricerca del	365

U

Ulmannite	175
Uranio	159
— Reazioni dell'	160
— Ricerca dell'	163
Uraninite	159

V

Valentinite	130
Valenza	6
Vanadinite	363
Vanadio. Reazioni del	363
— Ricerca del	365
Velocità di reazione	8

W

Witherite	189
Wolframio. Reazioni del	362
— Ricerca del	365
Wolframite	362
Wollastonite	185
Wurzite	167
Wulfenite	106, 340

Y

Yttrio. Reazioni dell'	348
— Ricerca dell'	357

Z

Zaffiro	145
Zincite	167
Zinco. Reazioni dello	167
— Ricerca dello	182
Zircone	345
Zirconio. Reazioni dello	345
— Ricerca dello	357
Zolfo	224



BIBLIOTECA CENTRALE

54020