

ANALISI CHIMICA QUALITATIVA



PREFAZIONE

Questo strumento nasce dalla necessità di fornire agli studenti del corso chimico dell'IIS "Jean Monnet" un supporto per l'approccio e lo studio dell'analisi chimica e dallo sforzo continuo di rinnovamento e aggiornamento didattico messo in atto dai docenti di questo corso.

Il desiderio di adottare un nuovo testo per il corso di analisi, che fosse uno strumento moderno, duraturo e fornisse una visione attuale della materia, come abbiamo ritenuto sia il "Daniel Harris, Chimica analitica quantitativa", costringeva le famiglie a uno sforzo economico notevole, per cui necessitava compensare questa spesa altre rinunce. Per il fatto che l'analisi "qualitativa classica" non è ormai più praticata nei laboratori sia pubblici sia privati, il testo in questione non la prende in considerazione, sviluppando invece approfonditamente le tematiche del corretto trattamento del dato analitico, l'analisi quantitativa "classica" e strumentale e accennando alla problematica attualissima della assicurazione di qualità.

D'altro canto non può essere messa in discussione la necessità di sviluppare, anche solo per il breve periodo di 3 – 4 mesi, al terzo anno del corso (primo della specializzazione) il laboratorio ed il corso teorico di analisi qualitativa, per la valenza pratica e soprattutto culturale associata a tale argomento. Da qui la necessità di costruire questo strumento concreto di lavoro, derivato anche dall'esperienza di uno degli autori nell'insegnamento della materia durante l'anno scolastico 2007/08.

Nell'affrontare l'analisi sistematica per gruppi abbiamo voluto trattare i 3 principali (quelli dei cationi che formano composti poco solubili con gli ioni: cloruro, solfuro e idrossido) e il gruppo dei metalli alcalino terrosi. In tale contesto abbiamo sviluppato solo metalli e reattivi che non presentassero problemi irrisolvibili dal punto di vista tossicologico, cosa del resto ormai imposta dalla legge.

Abbiamo ritenuto inoltre necessaria un'impostazione più generale del problema analitico, che tenesse conto anche di parte della chimica inorganica e della chimica in soluzione acquosa degli elementi studiati. Questo per favorire lo sviluppo di una completa cultura chimica degli studenti e anche per motivarli a uno studio più approfondito e rigoroso.

Da ultimo un augurio e un invito ai colleghi e agli studenti stessi che usufruiranno di queste note: qualunque suggerimento, correzione, aggiornamento, approfondimento o altro ci saranno graditi e serviranno a migliorare, negli anni, questo strumento di lavoro e di studio.

Buon lavoro!

Proff. Emilio Tettamanti
Giovanni Venturi

CONSIDERAZIONI EPISTEMOLOGICHE

Come ha inizio la ricerca scientifica?

Che cosa è e come ha inizio quella attività umana che chiamiamo ricerca scientifica? All'origine, uno stupore per la realtà, razionale, che non si esaurisce in un sentimento estetico, ma provoca un desiderio di conoscenza.

La curiosità scientifica ha la sua specificità nel fatto che si rivolge alla componente misurabile della realtà. E' evidente che l'aspetto misurabile è un aspetto parziale, selezionato del reale: vi è molto di più al mondo di ciò che si può dividere e misurare. Pertanto, se la ragione è la facoltà che un uomo ha di rendersi conto del reale, essa non può essere ridotta alla capacità di produrre rapporti quantitativi tra misure e concetti. Siamo immersi in una mentalità che, più o meno esplicitamente, riduce la ragione alla sua capacità di misura, amputando gravemente la nostra possibilità di conoscere.

La ragione è quindi sollecitata e opera nell'esperienza scientifica e, anche all'interno di questa modalità particolare di affronto del reale, la ragione è indotta a implicarsi ben oltre la sua capacità di quantificare e dedurre in termini analitici.

La ricerca scientifica mette in luce la natura della realtà come mistero: essa esiste, con essa si stabilisce un rapporto, ma sfugge alla comprensione completa della ragione, perché vi è in essa sempre qualcosa che eccede ciò che la ragione possiede o può possedere. Questa è la condizione avvincente di chi si impegna nella ricerca, e nello stesso tempo umiliante, nel senso che ci rende umili di fronte al mistero della realtà la cui natura ultima è sempre esuberante rispetto a ogni nostra capacità conoscitiva. I più grandi scienziati hanno sempre avvertito in modo lucido e drammatico il senso del mistero. Ad esempio Albert Einstein disse: *“La più bella e profonda emozione che possiamo provare è il senso del mistero. Sta qui il seme di ogni arte e di ogni vera scienza”*.

Le caratteristiche di una indagine scientifica

E' interessante notare che le caratteristiche di un'indagine scientifica, nel suo reale svolgersi, sono molto simili a quelle di un'avventura. Si conosce il punto di partenza (si parte dal lavoro che altri prima di noi hanno fatto) e non si conosce il percorso, se non per qualche passaggio. Come in ogni avventura si ha un'idea della meta, ma non si è affatto certi di poterla raggiungere e alla fine la meta che si raggiunge non è necessariamente quella che si era immaginata e vi si giunge per vie tortuose.

Dunque la ragione, protagonista dell'avventura, posta di fronte al mistero della realtà è chiamata a far uso di tutte le sue risorse per seguire la pista della verità attraverso tutti gli indizi disponibili. Per questo la parola più suggestiva per definire l'attività scientifica è la parola indagine: il solo uso delle capacità logiche della ragione non è sufficiente. L'indagine scientifica è simile ad un'arte: intuizione, gusto, immaginazione sono componenti essenziali per la possibilità della scoperta.

Concepire e realizzare un esperimento ha la stessa dinamica della formulazione di una domanda: è come chiedere alla realtà che si ha davanti: *“Come sei fatta?”*. L'arte della ricerca sperimentale consiste nel saper porre in modo appropriato la domanda. E l'avanzamento della ricerca sperimentale coincide con la correzione continua di tale domanda finché la risposta appare evidente.

Significa anche essere aperti alla realtà come a qualcosa che può dare una risposta inattesa. Lo scienziato affronta la realtà con un'ipotesi, ma è sempre pronto a modificarla, facendosi guidare dall'evidenza e non dal preconcetto.

E' evidente che una concezione che riduca la ragione a *“misura di tutte le cose”* non può adeguatamente spiegare il fenomeno della ricerca scientifica. La definizione che meglio descrive il modo di procedere delle ricerca è: *“La ragione è coscienza della realtà secondo la totalità dei suoi fattori”*.

Infatti, come abbiamo visto, pur riguardando un aspetto assai particolare del reale, l'indagine scientifica in quanto dinamica di conoscenza necessariamente coinvolge la ragione secondo

un'ampiezza ben più grande della pura capacità logico-deduttiva e la implica con un' ampiezza ben più grande.

Trasmettere risultati o comunicare un'esperienza?

Una delle menti più acute del nostro tempo, l'americano Murray Gell Mann, premio Nobel per la fisica, padre dei quark e ora ricercatore di punta dell'Istituto di studi sulla Complessità di Santa Fé in California, tempo fa così si lamentava dell'incapacità della comunità scientifica di far presa sul grande pubblico: *"Non riusciamo a spiegare e far sentire in che modo la comprensione dei fenomeni naturali può aiutarci a perfezionare il nostro essere persone... In un'epoca di impressionanti progressi scientifici, non siamo riusciti a comunicare alla collettività il significato e la bellezza della nostra scienza"*.

È interessante osservare le ragioni del rammarico di Gell Mann: egli non è anzitutto preoccupato del fatto che la gente non conosca i quark o non sappia cos'è una struttura frattale: ciò che gli dispiace è di non riuscire a comunicare la *bellezza* del fare scienza e la ricchezza di *significati* che le varie teorie contengono al di là dei formalismi che le esprimono. Più ancora, Gell Mann osserva il contrasto di una civiltà tecnologicamente sofisticata, erede di quattro secoli (ma sarebbe meglio dire otto) di successi scientifici dove la maggioranza della popolazione non percepisce la scienza come fattore di crescita personale, come contributo alla formazione della *persona*.

Il primo punto da mettere a fuoco parlando di divulgazione scientifica è proprio questo: anche nella conoscenza scientifica, il vero interesse, il vero movente, è la comprensione di sé e la ricerca del senso della propria esistenza.

Il punto di partenza della scienza quindi non è immediatamente la natura, non sono i fenomeni e i processi: questi sono certamente il detonatore, l'elemento che fa emergere l'interesse ma l'interesse è nel soggetto, nelle sue domande, nelle sue aspettative, nelle sue curiosità, nei suoi desideri.

Lo evidenzia anche un altro grande fisico, uno dei padri storici della meccanica quantistica, Erwin Schrodinger: *"Siete costretti ora a chiedermi: qual è allora, secondo lei, il valore delle scienze naturali? Rispondo: il loro obiettivo, scopo e valore è il medesimo di ogni altra branca dell'umano sapere... La domanda che ci assilla è di dove proveniamo e dove andiamo; tutto quello che possiamo osservare da noi stessi è ciò che ci circonda attualmente. E' per questo che abbiamo l'ansia di scoprire su di esso tutto quanto possiamo... Appare ovvio ed evidente, ma pure va detto: le conoscenze isolate ottenute da un gruppo di specialisti in un dominio ristretto non hanno affatto valore in sé, ma soltanto nella loro sintesi con tutto il resto del conoscere, soltanto in quanto esse, in questa sintesi, realmente contribuiscono per qualche cosa a rispondere alla domanda: chi siamo noi?"*.

La domanda più interessante su scienza e tecnica è *Chi sono io?* Scienza e tecnica hanno entrambe qualcosa da dire sull'uomo, aiutano a capire chi è l'uomo.

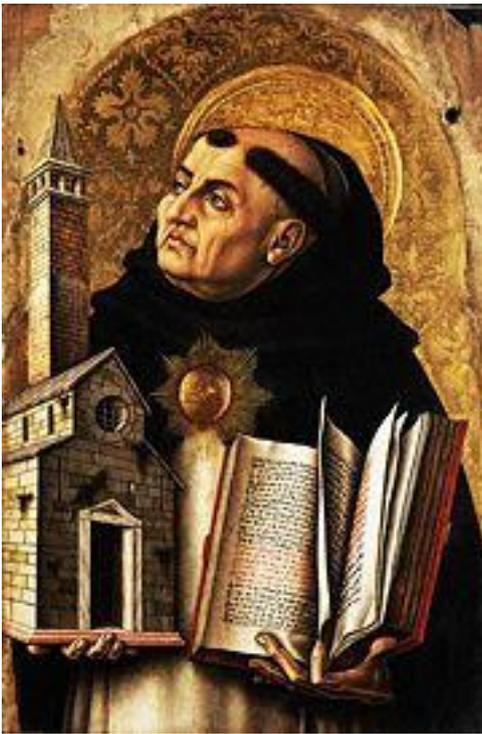
Peraltro, affermare che l'interesse è centrato sull'uomo non è in alternativa ad interessarsi della natura, neppure ad entrare nei dettagli, ad applicare rigore e precisione nell'osservazione e nell'analisi dei fenomeni: anzi, si può dire che è una condizione che spinge ad addentrarsi maggiormente nello specifico e sostiene la fatica, spesso gravosa, di un'indagine seria e approfondita.

Quanto detto vale anzitutto per chi fa scienza: se non vuole restare vittima della frustrazione lo scienziato deve trovare nel proprio lavoro le ragioni di crescita personale e la spinta propulsiva di una passione che regga nel tempo, al di là della fase di euforia giovanile.

Il discorso però vale, analogamente, per chi studia a scuola le discipline scientifiche, per chi la comunica a vari livelli, e anche per chi ne usufruisce come semplice utente, lettore o telespettatore.

Il metodo scientifico

Il metodo scientifico è la modalità tipica con cui la scienza procede per raggiungere una conoscenza della realtà materiale, *affidabile, verificabile, riproducibile e condivisibile*. Esso consiste, da una parte, nella raccolta di evidenza empirica e misurabile attraverso l'osservazione e l'esperimento; dall'altra, nella formulazione di ipotesi e teorie da sottoporre nuovamente al vaglio dell'esperimento.



San Tommaso d'Aquino

Nell'ambito della scolastica medievale San Tommaso (1225-1274) rifacendosi agli insegnamenti di Aristotele, diede un ulteriore contributo al metodo scientifico formulando una concezione di verità come corrispondenza tra l'intelletto e l'oggetto. La verità, secondo Tommaso, ha le caratteristiche dell'universalità e dell'indipendenza. Il nostro sapere, per essere valido, non deve essere determinato da fattori soggettivi e contingenti; la verità è vera di per sé, al tempo di Aristotele come in ogni epoca, pertanto è assoluta e non dipende da nient'altro. Queste caratteristiche della verità sono riconosciute come tali dalla nostra ragione, che non le apprende dal mondo circostante, sottoposto ai mutamenti della temporalità, ma le trova già all'interno di se stessa: non potrebbe altrimenti riconoscerle come immutabili.



Galileo Galilei l'iniziatore del metodo scientifico (statua nel piazzale degli Uffizi, Firenze)

Il metodo scientifico si sviluppa storicamente, ma il suo nucleo risiede, come detto, nell'uso combinato di teoria ed esperimento. La soluzione di continuità rappresentata da Galileo Galilei a cavallo tra il XVI e il XVII secolo è tale, tuttavia, da rendere improprio l'uso dei termini scienza e scienziato in riferimento ad epoche precedenti, soprattutto per quanto riguarda il problema del metodo scientifico. Prima di Galileo le figure che più si avvicinavano a quella, moderna, di scienziato erano rappresentate essenzialmente da una parte da logici e matematici (e, fino ad allora con poca differenza sostanziale, astronomi), e dall'altra dagli studiosi di filosofia naturale, che si occupavano dell'universo sensibile. Più in generale possiamo dire che con Galileo assistiamo alla nascita della scienza proprio come "distaccamento" dalla filosofia.

Negli antichi papiri egizi, si possono individuare le forme di un primitivo "metodo scientifico". In particolare, nelle descrizioni di interventi di chirurgia, che indicano anamnesi, diagnosi, terapia e chirurgia dedicata, dalla preparazione del paziente, alla strumentazione, alla tecnica operatoria, fino alla prognosi e al decorso post-operatorio. Inoltre, già in tempi antichissimi, gli Egizi conducevano sofisticate previsioni sui raccolti di grano, in relazione al livello di piena delle acque del Nilo. Benché gli antichi Egizi applicassero criteri scientifici nell'ambito di alcune discipline, si può escludere che ne avessero codificato il metodo. Con i primi pensatori greci assistiamo all'uscita da una cultura improntata al mito e alla comparsa, per la prima volta, di un metodo di pensiero improntato all'uso della ragione, dell'argomentazione, in contrapposizione al dogmatismo religioso. È la nascita della filosofia, progenitrice della scienza. Essi cercavano un sapere che fosse innegabile, un sapere immutabile nel tempo, assoluto, definitivo, incontrovertibile, necessario e indubitabile. Fu definito «sapere» (*sophia*), «ragione» (*logos*), «verità» (*alétheia*) e «scienza» (*epistéme*).

Scienza e tecnica

La caratteristica straordinaria della scienza sta nel suo ancoraggio totale alla realtà. Le leggi fondamentali della natura non sono state inventate dagli scienziati tramite speculazioni teoriche astratte. Come diceva uno dei padri della fisica moderna, Niels Bohr: *“non esistono teorie belle e brutte; ma soltanto teorie vere e false”*.

Viviamo, si dice, l'era della scienza. Purtroppo non è vero. Viviamo come se Galileo Galilei non fosse mai nato. In effetti la cultura del nostro tempo detta moderna, è pre-aristotelica in quanto nemmeno si cerca di evitare che fragranti mistificazioni diventino componenti essenziali dell'edificio culturale. Fra i tanti due esempi: si pensa che scienza e tecnica siano la stessa cosa, che lo scientismo sia nato nel cuore della scienza.

E' di straordinaria importanza distinguere la scienza dall'uso della scienza (tecnica). La scienza, nata poco meno di quattro secoli fa, con Galileo Galilei, non è ancora entrata a far parte del patrimonio culturale dell'uomo moderno. Senza le scoperte scientifiche non potrebbe esserci nessuna tecnologia; il progresso tecnologico ha come fulcro le scoperte scientifiche. La scienza fa esperimenti per capire la logica seguita da Colui che ha fatto il mondo.

Lo scientismo confonde scienza e tecnica (uso della scienza) come fossero la stessa cosa. Lo scientismo non nasce nel cuore della scienza anzi di essa è la negazione. Lo scientismo ha sempre preteso che la scienza fosse arrivata a capire tutto. La risposta non ce la darà lo scientismo ma l'umiltà intellettuale che consiste nel *“continuare a bussare alla porta di Colui che ha fatto il mondo”* (A. Zichichi). Dove lo scientismo diventa particolarmente pericoloso è quando si occupa di tecnologia: per lo scientismo ciò che è tecnicamente fattibile diventa anche moralmente ammissibile. A questa grave conclusione lo scientismo arriva in quanto confonde la tecnica con la scienza.

LA NOMENCLATURA DEI COMPOSTI INORGANICI

Esistono vari modi per dare un nome alle sostanze chimiche composte: un modo che potremmo definire “storico” utilizza nomi di fantasia che rimandano all’origine o alle caratteristiche della sostanza denominata; un modo sistematico “tradizionale” che parte dalla distinzione degli elementi tra metalli e non metalli e fa riferimento al numero di ossidazione che un elemento assume quando è parte di un composto; il modo detto IUPAC, che si basa sulle regole stabilite da un apposita commissione internazionale, è in vigore dal 1959.

Del modo che abbiamo definito di fantasia fanno parte nomi di sostanze entrati talmente nell’uso comune che è necessario ricordarli e conoscerli così.

Ad esempio:

- acqua (H_2O) dal latino (aqua) la cui origine etimologica si perde nell’origine dei tempi;
- ammoniaca (NH_3) dal greco ammōniakōn (αμμωνιακόν), detta così dal tempio di Giove Ammone in Libia presso il quale si raccoglieva questa sostanza;
- candeggina (NaClO) dal latino cādidus “bianco”, per la sua azione sbiancante;
- calce (CaO) dal greco chálikos (χηλικός) “ciottolo”, per l’uso di formare con essa malte da costruzione.

La nomenclatura oggi detta “tradizionale” si sviluppa dalla seconda metà del XIX alla prima metà del XX secolo ed è formata da un sistema di regole basato sulla distinzione degli elementi in metalli e non metalli, sulla diversa natura (acida o basica) dei composti di questi ultimi con l’ossigeno e sul numero di ossidazione che gli stessi elementi assumono nel composto di cui fanno parte. Importante è ricordare che in questo sistema viene evidenziata, nel nome del composto, la *classe di appartenenza* dello stesso.

Ad esempio:

- CaO , Na_2O , FeO , Fe_2O_3 sono tutti **ossido** di ... (o semplicemente ossido) calcio, sodio, ferroso, ferrico, dal fatto che i metalli in questione sono combinati con l’ossigeno;
- SO_3 , CO_2 , N_2O_5 sono tutti **anidride** ... (nella lingua italiana che mette in evidenza la mancanza dell’acqua che ci sarebbe nel composto completo o acido) o **acido** ... (säure nella lingua tedesca che mette in evidenza la caratteristica preponderante di questi composti, che è quella di formare soluzioni acquose acide) solforica/o, carbonica/o, nitrica/o;
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Na}(\text{OH})$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sono tutti idrossido di ... (o semplicemente idrossido...) calcio, sodio, ferroso, ferrico, che mette in evidenza la loro natura di ossidi idrati.

La nomenclatura IUPAC si afferma per la necessità di semplificare le regole dovuta alla continua scoperta di composti sempre nuovi e con caratteristiche che non sono attribuibili nettamente alle classi già conosciute. Questo sistema pone come filosofia di base l’attribuzione di un nome a ciascuna delle parti che formano il composto e, attraverso dei prefissi, descrivere nel nome la composizione dello stesso.

Ad esempio:

- CaO (mono)ossido di calcio (il prefisso mono è spesso tralasciato);
- Fe_2O_3 triossido di ferro;
- SO_3 triossido di zolfo.

I prefissi derivano dal greco e sono: di (2), tri (3), tetra (4), penta (5), esa (6), epta (7), otta (8), nona (9), deca (10) ecc.

I COMPOSTI INORGANICI

Possono essere suddivisi in “classi” (secondo il metodo tradizionale) o in base al numero degli elementi che li costituiscono (binari e non binari).

- Secondo il sistema tradizionale

Nel sistema tradizionale i composti sono *classificati sulla base alle loro caratteristiche chimiche* e partendo dalla divisione degli elementi in metalli e non metalli

METALLI:

con l'Ossigeno:	OSSIDI.	con l'Acqua:	IDROSSIDI
con l'Idrogeno:	IDRURI.		

NON METALLI:

con l'ossigeno:	ANIDRIDI.*	con l'acqua:	OSSOACIDI
con l'idrogeno:	IDRACIDI o IDRURI		

*abbiamo già detto che è nella lingua italiana che veniva messa in evidenza nel nome l'assenza dell'acqua, nel tedesco tali composti sono già detti acidi, con una maggiore coerenza riguardo alla loro natura chimica. Oggi oltre che anidridi sono chiamati anche ossidi acidi.

METALLI CON NON METALLI ≠ DA OSSIGENO ED IDROGENO

Metallo con non metallo - ossigeno	1) NEUTRI (se nella formula non compare né H né OH)
SALI	2) ACIDI (se nella formula è presente H)
Metallo con non metallo	3) BASICI (se nella formula è presente OH)
SALI	

- Secondo il metodo I.U.P.A.C.

In tale sistema i composti non sono più classificati in base alle loro caratteristiche chimiche, ma secondo il *numero di elementi che li compongono*, per cui parliamo di:

- Composti *BINARI* (formati da due elementi)
- Composti *NON BINARI* (formati da più di due elementi)

Nell'ambito dei composti non binari è anche possibile parlare di composti ternari (3 elementi), quaternari (4 elementi).

ATTENZIONE!!! Non confondere il numero di elementi con il numero di atomi!

- H₂O è un composto binario (2 elementi, l'idrogeno e l'ossigeno) anche se la molecola è formata da tre atomi
- H₂SO₄ è un composto non binario in quanto formato da tre elementi

Oggi è d'uso classificare i composti sia in base al numero di elementi che li costituiscono, sia in base alla loro natura chimico – fisica. Questa ultima fa riferimento alle loro entità costituenti, per cui si parla di *composti ionici* e di *composti molecolari*.

Composti ionici: sono formati da ioni positivi e ioni negativi, disposti in un reticolo cristallino ed in rapporto tale che la sostanza risulti elettricamente neutra.

IONE: Atomo o gruppo di atomi avente carica elettrica. Il termine fu coniato per la prima volta dall'inglese M. Faraday che la derivò dal greco *iōn*, andante, con un riferimento particolare al moto apparente del sole. Per questo anche i termini anione e catione, derivati dagli elettrodi anodo e catodo, fanno riferimento al moto apparente di queste cariche: anione: “che sale”, catione: “che scende”.

Composti molecolari: sono formati da molecole, cioè entità elettricamente neutre nelle quali gli atomi sono combinati in rapporti numerici fissi e legati fra loro attraverso condivisione di elettroni di valenza. Le molecole si attraggono fra loro con forze più o meno intense a seconda della natura degli atomi legati e dei diversi legami covalenti fra gli stessi.

I composti ionici sono generalmente formati da metalli e non metalli, mentre i composti molecolari sono generalmente formati solo da non metalli.

I metalli formano sempre ioni positivi ed il loro nome, nel composto, è spesso quello del metallo stesso. Quando un metallo può formare più di uno ione positivo al nome del metallo stesso si fa seguire, fra parentesi, ed indicando il numero romano, il valore della carica dello ione. Era in uso e per alcuni cationi è tuttora applicato, il metodo di far seguire alla radice del nome del metallo la desinenza ico, per il catione a carica più alta, o oso, per il catione a carica più bassa.

IONI DI METALLI DI ELEMENTI RAPPRESENTATIVI

<i>Numero del gruppo</i>				
I A (1)	II A (2)	III A (13)	IV A (14)	V A (15)
Li ⁺	Be ²⁺			
Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺		
K ⁺	Ca ²⁺	Ga ³⁺		
Rb ⁺	Sr ²⁺		Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺	
Cs ⁺	Ba ²⁺		Pb ²⁺ , Pb ⁴⁺	Bi ³⁺

I nomi di questi cationi sono lo stesso nome dell'elemento che li forma (litio, berillio, sodio, magnesio, alluminio, ecc.), oppure, nel caso vi siano due possibili stati di carica, si indica il valore della stessa (stagno (II), stagno (IV), piombo (II), piombo (IV)). Nella nomenclatura tradizionale si usava: Sn²⁺ stannoso, Sn⁴⁺ stannico, Pb²⁺ plumbeoso (dal latino plumbeum), Pb⁴⁺ plumbico.

IONI DI METALLI DI ELEMENTI DI TRANSIZIONE

Simbolo	Nome	Simbolo	Nome
Cr ²⁺	cromo(II) (cromoso)	Cr ³⁺	cromo(III) (cromico)
Mn ²⁺	manganese(II) (manganoso)	Mn ⁴⁺	manganese(IV) (manganico)
Fe ²⁺	ferro(II) (ferroso)	Fe ³⁺	ferro(III) (ferrico)
Cu ⁺	rame(I) (cuproso)	Cu ²⁺	rame(II) (cuprico)
Zn ²⁺	zinco		
Ag ⁺	argento		
Au ³⁺	oro(III) (aurico)		
Hg ₂ ²⁺	mercurio(I) (mercuroso)	Hg ²⁺	mercurio(II) (mercurico)

I non metalli formano ioni negativi, sia quando sono direttamente legati ad un metallo, come ioni monoatomici, sia quando sono legati con un altro non metallo a formare ioni negativi poliatomici (di solito l'altro non metallo è l'ossigeno).

Nel primo caso il nome dell'anione si compone della radice del nome del non metallo con desinenza uro, nel secondo caso si compone della radice del nome del non metallo meno elettronegativo con desinenza ato (o ito, nella nomenclatura tradizionale e quando il numero di ossidazione usato è il più basso fra 2).

IONI MONOATOMICI DI NON METALLI

Elemento	Simbolo ione	Radice del nome	Nome
ossigeno	O^{2-}	oss-	ossido
zolfo	S^{2-}	solf-	solfo
azoto	N^{3-}	nitr-	nitrato
fosforo	P^{3-}	fosf-	fosfato
fluoro	F^-	fluor-	fluoruro
cloro	Cl^-	clor-	cloruro
bromo	Br^-	brom-	bromuro
iodio	I^-	iod-	ioduro
idrogeno	H^-	idr-	idrato

n.b. lo ione dell'ossigeno mantiene il nome ossido che è derivato dalla tradizione per indicare i composti fra i metalli e l'ossigeno.

IONI POLIATOMICI DI NON METALLI (MOLECOLE IONE)

Elemento caratterizzante e numero d'ossidazione	Simbolo ione	Radice del nome	Nome tradizionale	Nome I.U.P.A.C.
azoto (+3)	NO_2^-	nitr-	nitrito	diossonitrato(III)
azoto (+5)	NO_3^-	nitr-	nitrate	triossonitrato(V)
carbonio	CO_3^{2-}	carbon-	carbonato	triossocarbonato(IV)
zolfo (+4)	SO_3^{2-}	solf-	solfito	triossossolfato(IV)
zolfo (+6)	SO_4^{2-}	solf-	solfo	tetraossossolfato(VI)
cloro (+1)	ClO^-	clor-	ipoclorito	monoossoclorato(I)
cloro (+3)	ClO_2^-	clor-	clorito	diossoclorato(III)
cloro (+5)	ClO_3^-	clor-	clorato	triossoclorato(V)
cloro (+7)	ClO_4^-	clor-	perclorato	tetraossoclorato(VII)
manganese (+7)	MnO_4^-	mangan-	permanganato	tetraossomanganato(VII)
idrogeno (+1)	OH^-	idr-	idrossido	idrossido
fosforo (+5)	PO_4^{3-}	fosf-	ortofosfato	tetraossofosfato(V)

n.b. la presente tabella non vuole ovviamente essere esaustiva di tutti gli anioni poliatomici ma vuole soltanto fornire alcuni esempi che riguardano ioni fra i più frequenti nella pratica di laboratorio.

NOMENCLATURA DEI COMPOSTI BINARI

IONICI: metallo + non metallo, metallo + ossigeno, metallo + idrogeno.

Nel nome del composto è d'uso citare prima l'anione e poi il catione separati dalla preposizione "di". Nella nomenclatura IUPAC è importante l'uso dei prefissi (di, tri, tetra ecc.) che descrivono la composizione.

n.b. Nei cataloghi dei reagenti questi composti sono elencati in ordine alfabetico per il nome del catione. Per cui il nome del composto è formato dal nome del catione e dell'anione (nell'ordine) senza preposizione fra i due. Nel sistema IUPAC vengono comunque mantenuti i prefissi.

Formula	Nome tradizionale	Metodo Stock	Metodo IUPAC	Nome da catalogo
NaCl	cloruro di sodico	cloruro di sodio	monocloruro di sodio	sodio cloruro
FeBr ₃	bromuro ferrico	bromuro di ferro(III)	tribromuro di ferro	ferro(III) bromuro
FeBr ₂	bromuro ferroso	bromuro di ferro(II)	dibromuro di ferro	ferro(II) bromuro
Cr ₂ S ₃	solfo cromo	solfo di cromo(III)	trisolfuro di di cromo	cromo(III) solfo
MnO ₂	ossido manganico	ossido di manganese(IV)	diossido di manganese	manganese(IV) ossido
AlH ₃	idrato di alluminio	idrato di alluminio	triidrato di alluminio	alluminioidrato

MOLECOLARI: non metallo + ossigeno; idrogeno + non metallo; non metallo + idrogeno (idracidi).

Si usa chiamarli ancora per categoria (in particolare le anidridi e gli idracidi), oppure facendo precedere al nome del non metallo meno elettronegativo quello del non metallo più elettronegativo. Per quanto riguarda gli idruri covalenti un discorso a parte meritano i composti del carbonio (idrocarburi) che riguardano la chimica organica e seguono un sistema di regole particolare. Gli idruri dell'azoto o del fosforo (NH₃ e PH₃) vengono ancora comunemente detti ammoniaca e fosfina. Nei cataloghi è in uso, dall'inglese, usare il nome dell'elemento come aggettivo e la categoria di appartenenza come nome.

Formula	Nome tradizionale	Nome IUPAC	Nome da catalogo
SO ₃	anidride solforica	triossido di zolfo	sulphuric anhydride
N ₂ O ₃	anidride nitrosa	triossido di diazoto	nitrous anhydride
Cl ₂ O ₇	anidride perclorica	eptaossido di dicloro	chloric anhydride
NH ₃	ammoniaca	triidrato di azoto	ammonia
HCl	acido cloridrico	cloruro di idrogeno	hydrochloric acid

n.b. per quanto riguarda l'acido cloridrico vi è da sottolineare che il nome cloruro di idrogeno è riferito dalla IUPAC al composto puro in forma gassosa, mentre la soluzione acquosa di tale composto è chiamata comunque acido cloridrico.

NOMENCLATURA DEI COMPOSTI NON BINARI

IONICI: Sono composti non binari ionici tutti i composti dei metalli con lo ione idrossido,

tradizionalmente classificati come idrossidi, o con i diversi anioni poliatomici, già visti precedentemente. Anche per tali composti, come per quelli binari, il nome è composto dal nome dell'anione seguito dalla preposizione "di" e da quello del catione. Nei cataloghi dei reagenti l'ordine risulta invertito.

Formula	Nome tradizionale	Metodo Stock	Metodo IUPAC	Nome da catalogo
Ca(OH) ₂	idrossido di calcio	idrossido di calcio	diidrossido di calcio	calcio idrossido
Fe(OH) ₂	idrossido ferroso	idrossido di ferro(II)	diidrossido di ferro	ferro(II) idrossido
Fe(OH) ₃	idrossido ferrico	idrossido di ferro(III)	triidrossido di ferro	ferro(III) idrossido
Na ₂ SO ₄	solfo sodico	solfo di sodio	tetraossosolfo(VI) di sodio	sodio solfo
KHSO ₃	bisolfito di potassio	idrogenosolfito di potassio	triossoidrogenosolfo(IV) di potassio	potassio idrogenosolfito
PbCrO ₄	cromato plumbeo	cromato di piombo(II)	tetraossocromato(VI) di piombo(II)	piombo(II) cromato

MOLECOLARI: Sono formati da più di due non metalli diversi. Molto importanti sono gli ossiacidi che sono le soluzioni acquose delle anidridi.

Formula	Nome tradizionale	Nome IUPAC	Nome da catalogo
H ₂ SO ₄	acido solforico	acido tetraossosolforico(VI)	sulphuric acid
H ₂ SO ₃	acido solforoso	acido triossosolforico(IV)	sulphurous acid
HClO ₄	acido perclorico	acido tetraossoclorico(VII)	perchloric acid

NOMENCLATURA DEI COMPOSTI DI COORDINAZIONE

Vengono chiamati in questo modo tutti i composti formati da un metallo, detto coordinatore, legato con un determinato numero di molecole o ioni negativi detti leganti. Il numero delle molecole o degli ioni negativi associati al metallo è detto numero di coordinazione.

Il legame fra il legante e il coordinatore è di tipo covalente: in pratica il legante è una base di Lewis (donatore di coppie elettroniche) mentre il coordinatore è un acido di Lewis (accettore di coppie elettroniche).

La carica elettrica del composto è la stessa del coordinatore metallico se il legante è una molecola neutra. Se il legante è uno ione negativo la carica del composto sarà data dalla somma algebrica fra la carica positiva del metallo e le cariche negative di tutti i leganti coordinati.

Es: [Ag(NH₃)₂]⁺ perché l'ammoniaca è un legante neutro e la carica di Ag è +1.

[Ag(CN)₂]⁻ perché lo ione cianuro ha carica -1 e +1 + 2(-1) = -1

I leganti vengono chiamati mono o polidentati a seconda del numero di doppietti elettronici che hanno a disposizione da donare. Per esempio un legante monodentato è l'ammoniaca, in quanto l'atomo di azoto possiede una coppia elettronica non condivisa disponibile per un legame covalente dativo. Un legante polidentato è l'EDTA (acido etilendiamminotetracetico, in quanto quattro ossigeni dei gruppi acetato e due atomi d'azoto possiedono in tutto 6 doppietti elettronici disponibili per altrettanti legami dativi. Un legante polidentato è in grado di formare composti più stabili, con lo stesso coordinatore, di un legante monodentato. I leganti polidentati vengono anche detti: "chelanti".

I metalli coordinatori sono ioni positivi che formano legami tanto più stabili quanto più sono piccoli ed hanno carica elevata.

Il nome di questi composti si ottiene antepoendo la radice del nome del legante, preceduta da un prefisso (di, tri, tetra ecc.) che indica il numero di coordinazione, al nome del metallo coordinatore seguito dal suo stato di carica, indicato fra parentesi ed in numero romano. Il nome del metallo coordinatore è quello dell'elemento stesso se il composto è uno ione di carica positiva, mentre, se il composto è uno ione negativo, il nome del metallo coordinatore prende desinenza "ato" come succede per tutti gli anioni poliatomici visti precedentemente.

Es.: [Ag(NH₃)₂]⁺: diamminoargento(I);

[Ag(CN)₂]⁻: dicianoargentato(I).

FORMULE E NOMI DI ALCUNI LEGANTI MONODENTATI

Formula del legante	Nome	nome nel complesso
H ₂ O	acqua	aquo
NH ₃	ammoniaca	amino
CO	monossido di carbonio	carbonile
CN ⁻	cianuro	ciano
F ⁻ ; Cl ⁻ ; Br ⁻ ; I ⁻	fluor-; clor-; brom-; iod-uro	fluoro; cloro; bromo; iodo
S ₂ O ₄ ²⁻	tiosolfato	tiosolfo
OH ⁻	idrossido	idrosso

Con i leganti polidentati cambiano i prefissi per indicare il numero degli stessi legati allo ione coordinatore, al posto di quelli derivati dal greco (di, tri, tetra ecc.) si usano: *bis-*, *tris-*, *tetrakis-*, e così via.

ESEMPI DI ALCUNI LEGANTI POLIDENTATI

Formula del legante	Nome	Nome nel complesso
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	etilendiammina	etilendiammino
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	ossalato	ossalo

Se ad uno stesso ione coordinatore sono legati leganti diversi i loro nomi vanno elencati in ordine alfabetico. Nel tenere conto dell'ordine alfabetico non vanno considerati i prefissi di, tri, ecc.

Es.: $[\text{CuNH}_3\text{Cl}_5]^{3-} \rightarrow$ ione aminopentaclorocuprato(II)

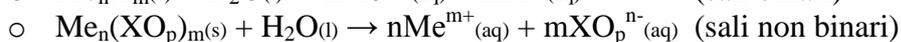
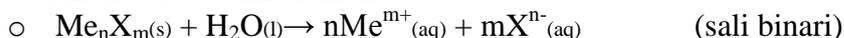
$[\text{Cd}(\text{en})_2(\text{CN})_2] \rightarrow$ dicianobisetilendiamminocadmio(II)

Se il metallo coordinatore ha numero d'ossidazione 0 esso va indicato in questo modo al termine del nome dell'elemento: (0)

CHIMICA DI ANIONI E CATIONI IN SOLUZIONE ACQUOSA

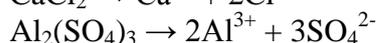
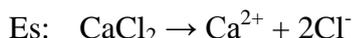
Richiamiamo ora brevemente alcuni concetti di base, che andranno sempre tenuti presenti parlando di saggi analitici per la ricerca di anioni e cationi disciolti in acqua.

La via principale attraverso la quale specie elettricamente cariche si trovano in soluzione acquosa è la dissociazione di sostanze ioniche:



$\text{Me}^{\text{m}+}$: generico catione metallico.

$\text{X}^{\text{n}-}$ o $\text{XO}_p^{\text{n}-}$: generico anione non metallico, mono o poliatomico.

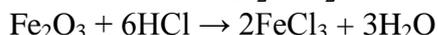
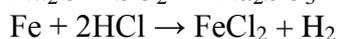
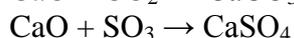


n.b. come mostrato negli esempi l'acqua e l'indicazione degli stati d'aggregazione delle sostanze e delle specie possono essere non indicati in quanto sottintesi.

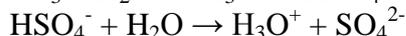
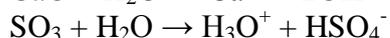
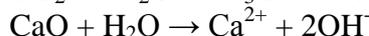
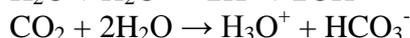
Le vie più comuni attraverso le quali, in natura, si formano le sostanze ioniche saline, è l'inversa rispetto a quella indicata sopra e cioè la **crystallizzazione**. Attraverso di essa e grazie all'evaporazione di enormi massa di acqua i sali si formano dall'unione di anioni e cationi presenti in quantità tale da superare la loro solubilità in quelle condizioni di temperatura (**soluzioni soppasature**).

È molto importante ricordare, a questo proposito, che la solubilità delle diverse sostanze saline è diversa, per cui si passa da sostanze molto solubili a sostanze pochissimo solubili.

Un altro modo attraverso il quale si formano sostanze ioniche saline è la reazione diretta fra composti di metalli con l'ossigeno (ossidi basici) e di non metalli con l'ossigeno (ossidi acidi), o quella fra metalli o ossidi basici con idracidi.



Altre specie ioniche si formano in soluzione acquosa per idratazione di ossidi basici o acidi solubili in acqua. In questo caso cambia il pH della soluzione che diventa rispettivamente basico o acido.



n.b. *In tutti questi processi è importante tenere presente che la soluzione acquosa rimane sempre elettricamente neutra!!!*

Tutti i processi scritti sopra rappresentano equilibri acido – base, più o meno spostati verso i prodotti.

SOLUBILITÀ IN ACQUA DELLE SOSTANZE IONICHE

È importante, nella chimica delle soluzioni e nell'analisi qualitativa, saper prevedere la solubilità in acqua delle diverse sostanze ioniche. Pur variando la stessa caso per caso, si possono riscontrare delle regolarità che permettono di fare delle previsioni sul piano qualitativo. Le principali regole da tenere presenti sono:

1. Gli ioni dei metalli alcalini (Li^+ , Na^+ , K^+) e lo ione ammonio (NH_4^+) formano sali solubili in acqua con quasi tutti gli anioni.
2. Gli anioni nitrato (NO_3^-), perclorato (ClO_4^-), clorato (ClO_3^-), e acetato (CH_3CO_2^-), formano sali solubili con tutti i cationi.
3. Gli anioni cloruro, bromuro, ioduro (Cl^- , Br^- , I^-) formano composti solubili con tutti i cationi tranne che con l'argento(I), il piombo(II), il mercurio(I) (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+})
4. L'anione solfato (SO_4^{2-}) forma composti solubili con tutti i cationi tranne che con piombo(II), mercurio(I), calcio, stronzio, bario (Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}). Da tenere presente che la solubilità con i metalli alcalino terrosi diminuisce nell'ordine: calcio, stronzio, bario e cioè scendendo lungo il gruppo.
5. Gli anioni dell'ossigeno, ossido e idrossido (O^{2-} , OH^-), formano composti poco solubili con tutti i cationi, ad eccezione di quelli dei metalli alcalini, dell'ammonio e dei cationi calcio, stronzio, bario. Tenere presente che la solubilità dei cationi calcio, stronzio, bario aumenta nell'ordine scritto, cioè scendendo lungo il gruppo; inoltre lo ione ossido non esiste in soluzione acquosa dove diventa immediatamente ione idrossido.
Es.: $\text{BaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$
6. Gli anioni fosfato (PO_4^{3-}), carbonato (CO_3^{2-}), solfito (SO_3^{2-}), e solfuro (S^{2-}) formano composti ionici poco solubili con tutti i cationi ad eccezione di quelli alcalini e dell'ammonio. Va però tenuto presente che la solubilità dei sali contenenti questi anioni è fortemente dipendente dal pH della soluzione; infatti le specie su indicate sono tutte basi mediamente o molto forti, che al diminuire del pH si trasformano nei rispettivi acidi coniugati i quali sono, o specie gassose che se ne vanno dalla soluzione (CO_2 , SO_2 , H_2S), o specie anioniche che formano sali più solubili (HCO_3^- , HSO_3^- , HS^- , H_2PO_4^-).
Es.: $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ questo equilibrio è decisamente spostato a sinistra ($K_s \sim 10^{-8}$)
 $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ reazione completa per lo sviluppo di CO_2 gas.

ANALISI CHIMICA QUALITATIVA.

Ha come obiettivo l'individuazione della natura e/o della composizione di una sostanza o di una miscela.

PRINCIPI GENERALI

L'analisi chimica delle sostanze ha sempre accompagnato lo sviluppo delle conoscenze umane, fin dalle epoche più antiche. I saggi più immediati sono da sempre stati quelli basati sull'aspetto e sulle caratteristiche organolettiche di una sostanza o di una miscela. Ad esempio, il colore di alcune rocce era segno della possibilità di estrarre dalle stesse, tramite il fuoco e il carbone di legna, certi metalli (rame, ferro) molto utili per produrre utensili ed armi.

Con lo sviluppo della filosofia greca gli uomini hanno cominciato ad interrogarsi sul perché e sul significato delle cose esistenti, è in questo periodo che prendono forma le diverse dottrine sulla natura della materia: quella aristotelica dei quattro elementi e dei quattro caratteri, posti a fondamento di tutte le sostanze esistenti e quella "atomistica" della scuola epicurea delineata in particolare da Democrito.

Per tutta l'epoca classica e successivamente, con maggior impulso, per tutto il periodo della cristianità medioevale viene sviluppata l'alchimia, prototipo di scienza della materia caratterizzata dalla ricerca di una sostanza che sarebbe stata alla base di tutto l'esistente (la cosiddetta "pietra filosofale"), dell'elisir di lunga vita e dell'alkahest o solvente universale. In questo periodo furono ampliate le conoscenze sui processi di preparazione e di purificazione di diverse miscele e vennero ideati strumenti atti a manipolare più agevolmente sostanze quali acidi e alcali, ad esempio l'acido cloridrico e la potassa caustica.

Fra il XVI è per quasi tutto il XVIII secolo nascono la chimica applicata, lo studio dei gas, le prime definizioni scientifiche di elemento e l'interpretazione dei fenomeni di combustione. Questo periodo è noto come il "*periodo dell'unificazione*" e la chimica comincia ad affermarsi come disciplina indipendente dalle altre scienze naturali.

Il periodo successivo è caratterizzato come: "*il periodo delle leggi quantitative*". Esso occupa praticamente metà del secolo XVIII e tutto il secolo XIX. In questo periodo vengono scoperti e caratterizzati numerosi elementi chimici e sviluppata l'analisi elementare per combustione. Attraverso questa disciplina viene determinata la composizione di parecchie sostanze di natura organica e, grazie al contributo dell'elettrochimica, inorganica. È in questo periodo che operano chimici quali Liebig, che si impose per la sua attività legata all'applicazione della chimica in agricoltura, Wöhler, noto come "padre della sintesi organica" e Bunsen e Kirchhoff, che fra il 1859 e il 1860 misero a punto un metodo di analisi spettro – chimica per la ricerca di nuovi elementi chimici. Essi giunsero alla conclusione che una "riga spettrale" fosse una caratteristica univoca di uno specifico elemento. Con questa idea riuscirono a scoprire di elementi rari quali il cesio e il rubidio e inventarono la lampada da laboratorio che porta tutt'oggi il nome di "becco bunsen". Pochi anni dopo Mendeleev fece la più importante scoperta di tutta la storia della chimica e cioè la "legge periodica" con il conseguente modo scientifico di classificare tutti gli elementi conosciuti: la "tabella periodica degli elementi".

Il secolo XX è caratterizzato dallo sviluppo della teoria atomica che, sulla base della meccanica quantistica, fornirà il più importante modello interpretativo di tutta la materia. Grazie allo sviluppo della tecnologia l'analisi chimica diventa soprattutto "strumentale" e mezzi quali gli spettrofotometri, gli spettroscopi, i cromatografi soppianderanno via via i tradizionali metodi analitici.

Dal punto di vista della pratica del chimico è però ancora molto importante la conoscenza e l'utilizzo dei classici strumenti di laboratorio quali bilancia, buretta ecc.

Sul piano della classificazione l'analisi chimica "classica" può essere suddivisa in: analisi per saggi specifici o analisi sistematica; analisi per via secca o analisi per via umida.

Un saggio specifico è una reazione chimica o un metodo fisico applicabile ad una particolare sostanza senza, o con poche, interferenze.

L'analisi sistematica permette di osservare e caratterizzare miscele di sostanze utilizzando la successione di reattivi comuni che permettono la separazione degli ioni in gruppi più piccoli fino ad arrivare ad avere un saggio specifico da applicare a un singolo ione.

L'analisi per via secca è basata su saggi eseguiti direttamente sul campione tal quale, mentre quella per via umida è basata su saggi eseguiti sul campione posto in soluzione con un solvente adatto.

Nell'analisi per via umida è consigliabile operare con soluzioni circa 0,01 mol/L, corrispondenti a circa 1 g/L per ciascun sale (*una punta di spatola in 8 – 10 mL di soluzione, meno di “mezza provetta”*).

Le reazioni consentono limiti di rivelabilità diversi, intendendo con questo termine la *concentrazione minima* dello ione che può essere rivelata dal reattivo usato. Questo limite, per le reazioni utilizzate nell'analisi qualitativa si aggira fra 1 e 10 (come ordine di grandezza) mg/L.

SAGGI SEMPLICI PER VIA SECCA

Si distinguono in:

- saggi alla fiamma
- saggi al tubicino
- saggi al coccio

SAGGIO ALLA FIAMMA

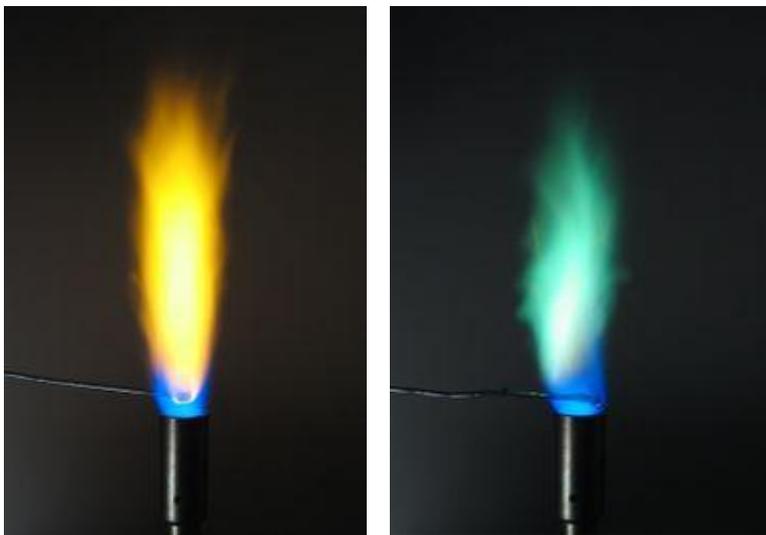
Nel saggio alla fiamma la sostanza viene posta a contatto con la fiamma di una “lampada di Bunsen” ad alta temperatura (~ 1500 °C) e si osserva il colore assunto dalla fiamma. Quest'ultimo è caratteristico per alcuni ioni, in particolare di metalli alcalini ed alcalino terrosi. La colorazione assunta dalla fiamma permette di distinguere e individuare in maniera univoca ciascuno ione.

ione		colore
litio	Li ⁺	rosso ciliegia, intenso e persistente
sodio	Na ⁺	giallo-arancio, intenso e persistente ⁽¹⁾
potassio	K ⁺	violetto, non persistente
ammonio	NH ₄ ⁺	Violetto tenue appena accennato ⁽²⁾
piombo	Pb ²⁺	azzurrognolo, non persistente ⁽²⁾
magnesio	Mg ²⁺	scintille bianche ⁽²⁾
calcio	Ca ²⁺	arancio scuro, persistente
stronzio	Sr ²⁺	rosso acceso, a sprazzi
bario	Ba ²⁺	verde chiaro, non persistente

rame	Cu^{2+}	verde-azzurro, intenso ma non persistente
-------------	------------------	---

(1) La luce del sodio tende a coprire quella degli altri ioni, in special modo quella del potassio. Per verificare la presenza di potassio quando il campione contiene anche sodio, la fiamma viene osservata attraverso un vetro blu al [cobalto](#); attraverso tale vetro il colore giallo del sodio scompare mentre quello del potassio diventa rosa.

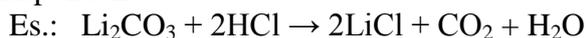
(2) Di solito questi ioni non si ricercano con questo metodo perché la colorazione attribuita alla fiamma appare poco evidente.



Nelle figure vediamo i colori impressi alla fiamma da sali contenenti lo ione sodio e sali contenenti lo ione rame

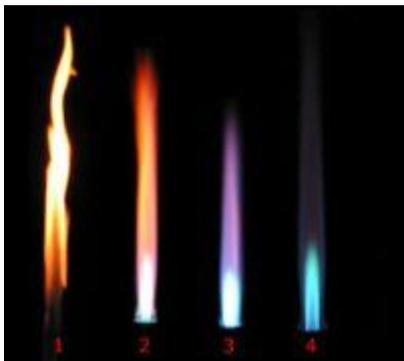
Il saggio si esegue immergendo un filo di platino, o anche al nichel-cromo pulito in una soluzione di HCl al 37% (acido cloridrico concentrato). Il filo ancora umido si pone a contatto con il sale o la miscela di sale, “appoggiando” sullo stesso un granellino dello stesso. Si pone il tutto a contatto della fiamma che immediatamente si colorerà del colore caratteristico per lo ione in questione.

L’immersione del filo in acido cloridrico conc. ha due motivazioni: una è quella di pulire il filo al nichel-cromo da residui di saggi precedenti, l’altra è quella di porre il sale a contatto con una forte concentrazione di ioni cloruro e trasformare così il sale dei cationi in esame nel cloruro corrispondente.



I Sali dello ione cloruro hanno il vantaggio di essere più volatili, per cui a contatto con la fiamma evaporano istantaneamente e formano un gas di ioni. Questi ultimi alla temperatura della fiamma subiscono l’eccitazione dei loro elettroni esterni che, decadendo immediatamente allo stato fondamentale, emettono i fotoni di energia corrispondente alla transizione elettronica effettuata. Per i metalli alcalini e alcalino terrosi la transizione principale corrisponde ad un’emissione luminosa nella regione dello spettro visibile secondo i colori elencati nella tabella precedente e osservabili direttamente.

È molto importante considerare la fiamma della lampada di Bunsen che è suddivisibile in zone a temperatura diversa.



A seconda dell'apertura del manicotto e dell'aria che viene "premiscelata" al combustibile (metano) la fiamma del becco bunsen appare nelle modalità presenti nella foto.

La n° 1 rappresenta il manicotto completamente chiuso, non vi è premiscelazione dell'aria e la fiamma è "fredda" e riducente. La n° 4 rappresenta il manicotto completamente aperto, vi è la massima premiscelazione dell'aria e la fiamma è "calda e ossidante"

Analizzando la foto n° 4 si distinguono chiaramente 3 zone: un piccolo cono azzurro intenso, un cono centrale scuro e un cono esterno più chiaro. La fascia più esterna è quella calda a 1400 – 1500 °C, il piccolo cono interno si trova invece a circa 500 °C. I Sali meno volatili vanno posti sulle zone più calde e colorano la fiamma in modo diverso a seconda della zona con cui vengono a contatto. È molto importante quindi "percorrere" con il filo al nichel-cromo caricato della sostanza le varie zone della fiamma e osservare bene le colorazioni assunte.

SAGGI IN TUBICINO

Si eseguono sul campione posto in un tubicino aperto (provetta) e addizionato di una soluzione di H₂SO₄ (~ 1 mol/L). Questi saggi vanno eseguiti sotto cappa aspirante accesa e con occhiali di protezione indossati, in quanto i vapori sviluppati possono essere fonti di pericolo.

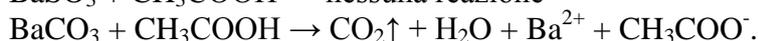
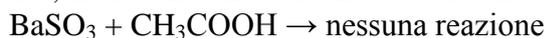
Si ha svolgimento di vapori di:

SO ₂	Si sviluppa in presenza di solfito o tiosolfato, ha odore caratteristico "acido" cioè pungente. Aggiungendo una goccia di soluzione di permanganato si ha decolorazione immediata per formazione di Mn ²⁺ (1)
H ₂ S	Si sviluppa in presenza di solfuri, ha odore caratteristico e sgradevole di uova marce. Esponendo i vapori ad una cartina impregnata di acetato di piombo questa diventa nera per formazione di PbS. (2)
NO _x	Si sviluppano vapori bruni di ossidi d'azoto in presenza di ione nitrato e ione nitrito. La reazione è molto più sensibile allo ione nitrito, per lo ione nitrato è necessario acido solforico conc. Per questi ioni viene utilizzato il saggio con lega di Devarda (3).
I ₂	Si sviluppano vapori violetti derivanti da ioduro per l'azione ossidante dell'acido solforico concentrato. Esponendo i vapori ad una cartina imbevuta di salda d'amido questa assume una colorazione blu. (4)
CO ₂	Si sviluppa in presenza di ione carbonato. Si evidenzia per la vivace effervescenza sviluppata e per l'intorbidimento assunto da una soluzione di "acqua di barite" [Ba(OH) ₂] nella quale il diossido di carbonio è fatto gorgogliare (5)

- (1) $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_2\uparrow + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{SO}_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- (2) $\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S}\uparrow$

- $\text{H}_2\text{S} + \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \rightarrow \text{PbS}\downarrow + 2\text{CH}_3\text{COOH}$
- (3) Saggio con lega di Devarda: a una piccola quantità di sostanza posta in provetta viene aggiunta una quantità circa doppia di lega di Devarda (miscela in polvere di Al, Cu, Zn) e alcune gocce di soluzione di NaOH (~ 1 mol/L). Si tappa la provetta con un tampone di ovatta su cui si appoggia una cartina di indicatore universale inumidita. Dopo aver scaldato il tutto a bagnomaria, se sono presenti nitrato e/o nitrito si ha sviluppo di ammoniaca, riconoscibile dal caratteristico odore pungente e dalla colorazione verde-blu assunta dalla cartina indicatrice.
- $2\text{Al} + 2\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3\text{H}_2\uparrow$
- $\text{NO}_3^- + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3\uparrow$
- (4) $2\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- (5) $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CO}_2 + \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{BaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$

Il saggio per la ricerca dello ione carbonato è simile a quello per lo ione solfito. In entrambi i casi la provetta con la sostanza aggiunta di acido solforico diluito viene tappata con un tappo forato con inserito nel foro un tubo di vetro a “squadra”. Il tubo viene fatto “pescare” all’altra estremità in una provetta contenente la soluzione satura di bario idrossido (acqua di barite), lo sviluppo di CO₂ o di SO₂ fatte gorgogliare nella soluzione attraverso il tubo a squadra, provocano un intorbidimento della soluzione per formazione di un precipitato di bario solfito o di bario carbonato. I due Sali sono distinguibili dalla solubilità in acido acetico: il bario solfito è poco solubile e la soluzione rimane torbida, mentre il bario carbonato è solubile e la soluzione torna limpida.



Un altro saggio in tubicino è quello per la ricerca dello ione ammonio. In questo caso la sostanza solida è posta sul fondo della provetta. Quest’ultima viene riscaldata a bagnomaria dopo aver aggiunto alcune gocce di soluzione di sodio idrossido 2 mol/L. Si ha sviluppo di ammoniaca che viene rivelata ponendo sulla bocca della provetta un batuffolo di cotone inumidito e sullo stesso un pezzetto di cartina indicatrice. In presenza di vapori di NH₃ la cartina si colora di verde blu.

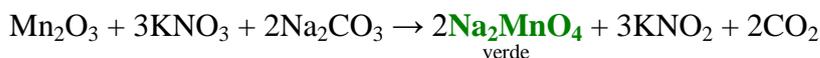
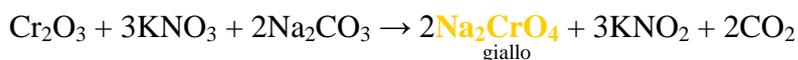
SAGGI AL COCCIO

Si parla di saggi al coccio quando la sostanza solida viene posta su un coccio e in una capsula di porcellana e aggiunta di un opportuno reattivo.

In questo modo si possono ricercare sali contenenti il cromo e/o il manganese, lo ione acetato, e lo ione ortoborato.

-Cromo e manganese.

La sostanza si mescola, su un coccio di porcellana, con 3 parti di miscela fondente. Quest’ultima è una miscela formata da carbonato di sodio e nitrato di potassio solidi in rapporto 3:1. Il coccio di porcellana, sostenuto tramite una pinza di legno viene posto a contatto con la fiamma di un bunsen, avendo cura di svolgere tutto sotto cappa aspirante. Nella reazione si ha sviluppo di CO₂ e quando quest’ultima è stata completamente eliminata, la massa fusa rimanente è colorata di giallo (presenza di sali di cromo) o di verde (presenza di sali di manganese)



-Acetato

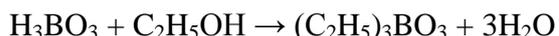
La sostanza è posta in una capsula di porcellana o semplicemente in un vetrino d’orologio e miscelata con una quantità circa doppia di potassio idrogeno solfato (KHSO₄), il tutto è addizionato

di alcune gocce d'acqua. Si comprime la miscela così ottenute e, in presenza di ione acetato, si ha sentore di un inconfondibile odore d'aceto.



-Ortoborato

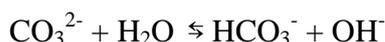
In una capsula di porcellana si pongono una piccola quantità di sostanza, 2 mL circa di etanolo e poche gocce di acido solforico concentrato. Si mescola e si scalda cautamente lasciando incendiare i vapori. In presenza di borati si ha una colorazione verde ai bordi della fiamma, per la formazione di borato di etile volatile.



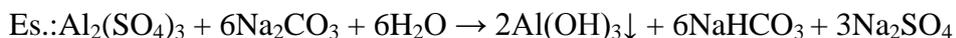
SAGGI PER VIA UMIDA

Si eseguono su una soluzione per ricercare gli anioni presenti in essa. Alcuni anioni possono essere separati in gruppo utilizzando un reagente comune e quindi risolti fra loro attraverso una serie di reazioni, fino ad avere un anione da confermare attraverso saggio specifico.

Se la miscela da analizzare risulta composta solo da Sali alcali o di ammonio, la soluzione si otterrà facilmente per semplice dissoluzione in acqua deionizzata. Generalmente però la ricerca degli anioni viene effettuata partendo da una soluzione opportunamente preparata, chiamata *soluzione alcalina*. Si procede in questo modo: in un becher da 50 mL si pongono circa 0,3 g di sostanza e 1,0 g di sodio carbonato (Na_2CO_3), dei cocci di porcellana come ebollitori e circa 20 mL di acqua deionizzata. Si fa bollire il tutto per circa 20' avendo cura di aggiungere piccole quantità di acqua per compensare quella evaporata. Si lascia poi raffreddare il tutto e su piccole porzioni della soluzione opportunamente acidificate si procede ai saggi per la ricerca degli anioni. La soluzione alcalina si trova a pH circa 11 – 12 per la presenza dello ione carbonato:



In queste condizioni precipitano come idrossido, carbonato, come ossido o come carbonato basico tutti i cationi dei metalli pesanti (Fe, Ni, Mn, ecc.), dei metalli alcalino terrosi e dei terrosi. I vari anioni vengono portati in soluzione perché trasformati nei rispettivi sali di sodio.

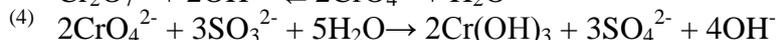
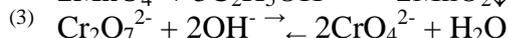
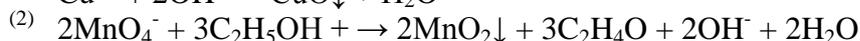


Per assicurare la completa eliminazione dei cationi non alcalini è necessario operare con un eccesso di carbonato sodico. Per questo motivo la soluzione andrà opportunamente acidificata prima di eseguire qualsiasi saggio per la ricerca degli anioni; infatti in ambiente basica i cationi aggiunti per far precipitare i diversi anioni precipiterebbero essi stessi come ossido o idrossido o carbonato.

Una volta filtrata la soluzione alcalina, se limpida ed incolore, è pronta per essere utilizzata per l'analisi dei diversi anioni. Se la stessa appare colorata questo sarà indice della presenza di alcune specie chimiche e il colore andrà eliminato per non interferire con i saggi successivi.

Possibili colorazioni della soluzione:

azzurro	<i>Questo colore è indicativo della presenza dello ione rame(II).</i>	La decolorazione si esegue ponendo la soluzione a bollire con NaOH che provoca la precipitazione del rame(II) come ossido, CuO, separabile per filtrazione o centrifugazione. ⁽¹⁾
violetto	<i>Questo colore è indice della presenza dello ione tetraossomanganato(VII) (permanganato).</i>	La decolorazione si ottiene trattando la soluzione all'ebollizione con etanolo che riduce il permanganato a manganese diossido, facilmente eliminabile per filtrazione o centrifugazione. ⁽²⁾
Giallo	<i>Questo colore è indice della presenza dello ione tetraossocromato(VI) (cromato). In soluzione alcalina tutto il cromo(VI) è presente come cromato ⁽³⁾</i>	La decolorazione si ottiene trattando la soluzione a freddo con un riducente quale il sodio solfito (Na ₂ SO ₃). ⁽⁴⁾ Il cromo(III) in soluzione alcalina precipita completamente come idrossido cromico, Cr(OH) ₃ , eliminabile per filtrazione o centrifugazione.



RICERCA DEGLI ANIONI CLORURO, BROMURO, IODURO

Questi tre ioni, se presenti, si separano dalla soluzione con lo stesso reattivo: una soluzione di AgNO₃ 0,1 mol/L. Lo ione Ag⁺ forma sali poco solubili con tutti gli ioni alogenuro.

AgCl, bianco caseoso	K _s = 1,82x10 ⁻¹⁰	solubile in NH ₃ 1 mol/L
AgBr, giallo canarino	K _s = 7,7x10 ⁻¹³	solubile in NH ₃ 3 mol/L
AgI, giallo limone	K _s = 8,3x10 ⁻¹⁷	insolubile in NH ₃ anche concentrata

Importante prima di eseguire il saggio è acidificare bene la soluzione con HNO₃ dil. (1 mol/L), in quanto in soluzione basica lo ione argento precipiterebbe come ossido, Ag₂O, di colore nero, rendendo impossibile proseguire con i saggi specifici.

Dopo aver acidificato si aggiunge il reattivo precipitante goccia a goccia e si osserva cosa succede. La formazione di un precipitato bianco è indice della presenza dello ione cloruro, la formazione di un precipitato giallo è indice della presenza di ioduro e bromuro ma non esclude lo ione cloruro (il bianco è coperto dal giallo).

Si eseguono quindi le prove di solubilità con soluzione di ammoniaca.

In caso di precipitato bianco, solubile in ammoniaca 1 mol/L o in soluzione di ammonio carbonato, siamo in presenza di ione cloruro e di argento cloruro. L'argento cloruro si scioglie in NH₃ dil. per formazione dello ione complesso diamminoargento(I) (K_f = 1,74x10⁷).

In caso di un precipitato di colore giallino chiaro è possibile la presenza di tutti e 3 gli ioni alogenuro. Si procede quindi all'aggiunta al precipitato di una soluzione satura di carbonato d'ammonio che riporta in soluzione l'eventuale argento cloruro. Dopo centrifugazione si acidifica la soluzione con acido nitrico 1 mol/L: se si ha formazione di un precipitato bianco di cloruro d'argento viene confermata la presenza dello ione cloruro.

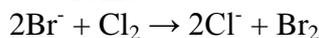
Il precipitato giallo viene quindi trattato con soluzione di ammoniaca 3 mol/L: in presenza di bromuro d'argento esso si scioglie completamente e riprecipita per acidificazione con HNO₃ dil; in presenza di ioduro d'argento il precipitato non si ridiscioglie, esso infatti non è solubile in soluzione di ammoniaca concentrata, ma è solubile in soluzione di sodio tiosolfato o potassio cianuro (Na₂S₂O₃ o KCN) per formazione dei complessi molto stabili ditiosolfoargentato(I) e dicianoargentato(I) (k_f ~ 10²⁰) ([Ag(S₂O₃)₂]³⁻, [Ag(CN)₂]).

Saggio con acqua di cloro.

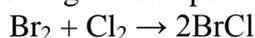
Gli ioni bromuro e ioduro si possono ricercare anche con un particolare saggio che sfrutta la loro ossidabilità da parte di una soluzione di “acqua di cloro”, (sodio ipoclorito).

Il saggio si esegue in questo modo: Alcune gocce della soluzione alcalina vengono acidificate con acido solforico diluito e addizionate di un solvente organico tipo diclorometano (cloruro di metilene); si aggiunge quindi una goccia di “acqua di cloro” e si agita energicamente.

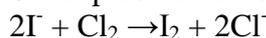
- In presenza di ione bromuro la fase organica si colora di rosso – bruno per lo sviluppo di bromo:



Continuando ad aggiungere soluzione di acqua di cloro la colorazione della fase organica diventa giallastra per la formazione del composto cloruro di bromile (monocloruro di bromo), BrCl.



- In presenza di ione ioduro la fase organica si colora di viola per lo sviluppo di iodio:



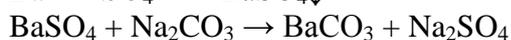
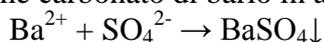
Continuando ad aggiungere soluzione di acqua di cloro la colorazione scompare per formazione di ione iodato.



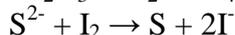
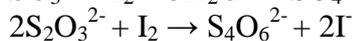
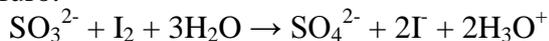
- In presenza di ioduro e bromuro bisogna aggiungere con molta cautela e una goccia alla volta la soluzione di acqua di cloro. Operando bene si noterà dapprima la fase organica colorarsi di viola (I_2), poi decolorarsi (IO_3^-), poi colorarsi di rosso – bruno (Br_2) ed infine di giallino (BrCl).

RICERCA DEGLI ANIONI SOLFATO E SOLFITO

Per lo ione solfato si prendono alcune gocce di soluzione alcalina e si acidificano con acido nitrico diluito. Quindi vengono aggiunte 2 – 3 gocce di soluzione satura di bario cloruro (BaCl_2): in presenza di solfato si ha un precipitato bianco di bario solfato (BaSO_4). Quest’ultimo è insolubile in tutti gli acidi minerali diluiti e concentrati, è disgregabile con carbonato sodico e quindi solubile, come carbonato di bario in acido cloridrico diluito.



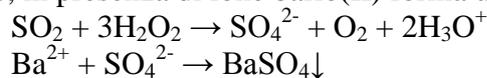
Per lo ione solfito si può procedere sfruttando il suo potere riducente e decolorando una soluzione idroalcolica di iodio o una soluzione di permanganato. Ad un’aliquota della soluzione alcalina acidificata si aggiungono 2 gocce di soluzione idroalcolica di iodio e di soluzione di permanganato. In entrambi i casi si noterà la decolorazione immediata delle soluzioni aggiunte. Questo saggio è positivo per qualunque ione riducente dello zolfo, in particolare per il tiosolfato e il solfuro.



Un altro saggio possibile è quello con la soluzione satura di bario cloruro. In questo modo un’aliquota della soluzione alcalina neutralizzata o leggermente acetica viene trattata con poche gocce di soluzione satura di BaCl_2 . In presenza di solfito si ha un precipitato bianco di BaSO_3 , solubile in tutti gli acidi minerali anche diluiti (a differenza di BaSO_4), e insolubile in acido acetico (a differenza di BaCO_3).

Se il solfito ed il solfato sono presenti assieme si procede acidificando la soluzione alcalina con HNO_3 dil. e aggiungendo la soluzione satura di BaCl_2 : si ha un precipitato bianco di solfato di bario mentre il solfito, sottoforma di acido solforoso (SO_2) rimane in soluzione. Si centrifuga e si

aggiunge alla soluzione qualche goccia di soluzione idroalcolica di iodio (o di soluzione di permanganato) che viene decolorata. Si può anche procedere aggiungendo alla soluzione qualche goccia di “acqua di cloro” o di soluzione di perossido d’idrogeno, questi ossidano il solfito a solfato che, in presenza di ione bario(II) forma un precipitato bianco di bario solfato.

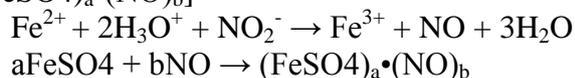


RICERCA DEGLI ANIONI NITRATO E NITRITO

Si può operare con lega di Devarda come analogamente al saggio per via secca.

Un saggio molto significativo è quello con *soluzione satura di solfato ferroso* e formazione di un anello bruno.

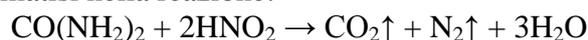
Si procede acidificando una piccola quantità di soluzione alcalina con acido solforico diluito e aggiungendo una soluzione satura e fredda di FeSO_4 , che riduce il nitrito (e il nitrato) a monossido d’azoto (NO). A questo punto, tenendo inclinata la provetta si fanno scorrere lungo le pareti alcune gocce di H_2SO_4 conc. Quest’ultimo, avendo densità circa doppia rispetto alla soluzione, immediatamente si deposita sul fondo della provetta e nella zona di stratificazione fra H_2SO_4 e soluzione si forma un anello bruno dovuto ad un composto di addizione, ferro solfato nitrosile $[(\text{FeSO}_4)_a \cdot (\text{NO})_b]$



Questo saggio è positivo sia per il nitrito sia per il nitrato, inoltre anche bromuro e ioduro possono dare interferenza. Se presenti vanno eliminati trattando la soluzione alcalina con acido solforico diluito e aggiungendo una soluzione satura di solfato d’argento: precipitano argento bromuro e argento ioduro che si separano per centrifugazione.

Anche alcune sostanze organiche, in presenza di acido solforico concentrato possono carbonizzare dando soluzioni brune.

In presenza contemporanea di nitrato e nitrito si procede eliminando il nitrito e ripetendo il saggio per vedere se c’è il nitrato. Per distruggere l’acido nitroso si aggiunge ad una piccola porzione di soluzione alcalina, acidificata con acido acetico, un cristallo di urea. Si acidifica quindi con acido solforico diluito e si riscalda a bagnomaria fino ad eliminazione completa dei gas formati nella reazione:



Nella soluzione si ricerca il nitrato come descritto in precedenza.

RICERCA DELL’ANIONE FOSFATO

Il saggio normalmente usato è quello con l’ammonio molibdato. In provetta alcune gocce della soluzione alcalina degli anioni vengono acidificate con acido nitrico concentrato. Si scalda a bagnomaria a 50 – 60 °C, si attende qualche minuto e si aggiungono 15 – 20 gocce di soluzione di ammonio molibdato: in presenza di fosfati si ha un precipitato giallo di ammonio fosfomolibdato, insolubile in HNO_3 e solubile in soluzione di acetato d’ammonio.



Un altro saggio possibile è quello con miscela magnesiaca (o “reattivo triplo”). Il reattivo è costituito da una soluzione di $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$. L’effetto del tampone ammoniacale impedisce la precipitazione dell’idrossido di magnesio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

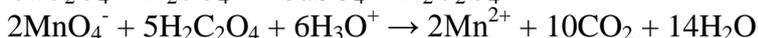
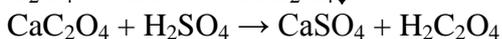
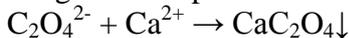
Una piccola aliquota della soluzione alcalina, acidificata con HCl diluito è trattata con 5 – 6 gocce di miscela magnesiaca e con NH_3 fino a pH circa 9. Si ottiene un precipitato bianco cristallino di fosfato doppio di magnesio e ammonio, solubile negli acidi e insolubile in ammoniacale.



RICERCA DELL'ANIONE OSSALATO

Con soluzione di CaCl_2 . In provetta una parte della soluzione alcalina, acidificata con acido acetico, viene trattata con alcune gocce di soluzione di CaCl_2 . Si pone a bagnomaria e lentamente si forma un precipitato bianco di CaC_2O_4 , solubile in acido cloridrico e acido nitrico e insolubile in acido acetico.

Per conferma si può centrifugare, lavare il precipitato con acqua deionizzata, scioglierlo a 50 – 60 °C in acido solforico diluito e trattato goccia a goccia con una soluzione molto diluita di permanganato. In presenza di ossalato il permanganato decolora.



CHIMICA DEI NON METALLI

AZOTO

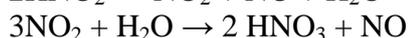
Il nome azoto deriva dal francese azote, coniato da Lavoisier nel 1787 come parola composta da alfa privativa e zoè, vita in greco, perché egli constatò che la respirazione e la vita sono impossibili in atmosfera di azoto. Diversa è l'origine del simbolo N che deriva da nitrogen, termine coniato da Chaptal nel 1790 per indicare che l'azoto è un costituente del nitro (antico nome del nitrato di potassio). Nitrogeno è infatti voce composta dalle parole greche nitron (salnitro) e gènos (nascita), cioè che produce salnitro.

Nel sistema periodico l'azoto si colloca al di sopra del fosforo col quale ha in comune parecchie proprietà, e tra il carbonio e l'ossigeno. Esistono tutti gli stati di ossidazione da -3 a +5. Gli stati più importanti sono -3, +3, +5. La configurazione elettronica dell'atomo di azoto nel suo stato fondamentale è $1s^2 2s^2 2p^3$, con i tre elettroni 2p distribuiti tra gli orbitali p_x , p_y e p_z con spin paralleli.

L'azoto forma un numero straordinariamente grande di composti, la maggior parte dei quali sono da considerare organici piuttosto che inorganici. L'azoto è uno degli elementi più elettronegativi, e sotto questo aspetto è superato solo dall'ossigeno e dal fluoro. Composti inorganici dell'azoto analiticamente importanti sono i nitriti (NO_2^-), i nitrati (NO_3^-) e lo ione ammonio, meno diffusi i nitrucci derivati dall'acido azotitrico (HN_3) e gli iponitriti derivati dall'acido iponitroso ($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$).

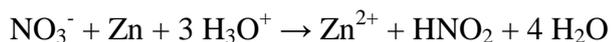
IONE NITRITO

N^{3+} non esiste, a causa delle sue spiccatissime proprietà acide. L'acido nitroso (pK_a 3.3) non è stabile e non si trova libero in natura, ma vi si trovano i suoi sali (nitriti); si decompone dismutando a NO e NO_3^- . NO si ossida all'aria dando NO_2 rosso bruno.



Si trovano i nitriti allo stato di nitrito di ammonio nell'aria, in molti terreni e in molte acque, specialmente in quelle che contengono ammoniaca o sostanze in putrefazione. L'ammoniaca, sottoazione di certi microorganismi viene ossidata ad acido nitroso. L'anione nitrito è stabile. Tutti i nitriti sono solubili. Soltanto il nitrito d'argento, giallo chiaro, è abbastanza insolubile (0.34 g in 100 mL, $K_s = 4.9 \times 10^{-4}$). Il nitrito da dei complessi, in particolare con Co^{3+} formando esanitrocobaltato: $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$. Lo ione nitrito, come è da aspettarsi, è piegato ad angolo.

L'acido nitroso si forma per riduzione dell'acido nitrico. Se si immerge per poco tempo una lamina di zinco in una soluzione fredda di acido nitrico, questo viene ridotto rapidamente ad acido nitroso:

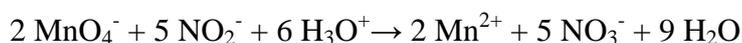


La riduzione però può facilmente progredire oltre e allora si formano dei prodotti corrispondenti a stati inferiori di ossidazione dell' azoto: NO, N₂O, N₂. Si giunge fino a idrossilammina NH₂OH e ammoniaca.

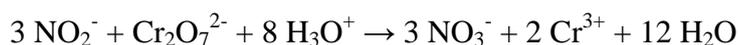
Reazioni analiticamente importanti sono quelle di ossidoriduzione. Il nitrito si riconosce meglio con reazioni di colorazione, dipendenti da ossidazioni o da riduzioni, che con reazioni di precipitazione.

Reazioni di ossidazione.

Aggiungendo ad una soluzione acida e calda (40 °C) di permanganato di potassio una soluzione contenente ione nitrito, la soluzione si scolora e il nitrito si ossida a nitrato.

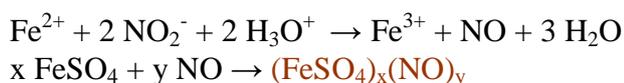


L' ossidazione può essere anche eseguita con dicromato di potassio e riduzione del cromo a Cr³⁺.

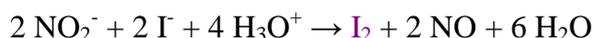


Reazioni di riduzione

I sali ferrosi riducono lo ione nitrito in soluzione acida per acido solforico a ossido di azoto, che dà con il sale ferroso in eccesso prodotti di addizione (FeSO₄)_x(NO)_y intensamente colorati in bruno, caratteristici per il riconoscimento del nitrito. Per eseguire la reazione si prepara una soluzione satura fredda di sale ferroso e si aggiunge una piccola quantità di soluzione alcalina acidificata con acido solforico diluito. Lungo le pareti della provetta si fanno scorrere cautamente alcune gocce di acido solforico concentrato; nella zona di contatto dei due liquidi si forma un anello bruno intenso caratteristico del prodotto di addizione, questa reazione viene data anche dal nitrato quindi è necessario eliminare prima lo ione nitrato trattando con urea.



L' acido iodidrico viene ossidato dall' acido nitroso con separazione di iodio. Trattando quindi una soluzione di KI con acido solforico la soluzione si colora di giallo in seguito a separazione di iodio. Agitando la soluzione con tetracloruro di carbonio o cloroformio, questi si colorano in rosso violetto.



Una soluzione contenente ioni nitrito può essere ridotta ad ammoniaca per trattamento con zinco in ambiente basico.

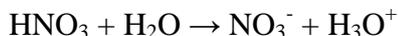


L' acido nitroso reagisce a freddo con una miscela di acido solfanilico e α naftilammina (reattivo di Griess) in soluzione acida formando sali di diazonio. Questi hanno una notevole capacità di

reazione e si uniscono facilmente con ammine aromatiche per dare coloranti azoici intensamente colorati in rosso.

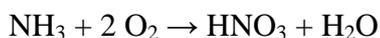
IONE NITRATO

Lo ione nitrato può provenire dalla dissociazione completa dell'acido nitrico:



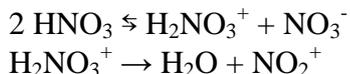
L'acido nitrico è un acido forte. È un acido più forte dello ione idronio e, pertanto, in soluzione acquosa è completamente ionizzato con formazione di H_3O^+ (effetto livellante del solvente). L'acido nitrico gassoso ha una struttura planare, anche se si può avere una rotazione di OH rispetto a NO_2 .

Tutti i sali dello ione nitrato sono solubili, eccettuato qualche nitrato basico di Hg(II) e Bi(III) solubile solo in soluzione di acidi forti. Non forma composti di coordinazione. Industrialmente l'acido nitrico si prepara per ossidazione dell'ammoniaca con ossigeno in presenza di Pt come catalizzatore:



Il normale acido in soluzione acquosa concentrata è incolore, ma spesso ingiallisce per decomposizione fotochimica con formazione di NO_2 .

Fra gli acidi liquidi puri è caratterizzato da un'elevata autoionizzazione. L'iniziale protolisi è seguita da rapida perdita di acqua:

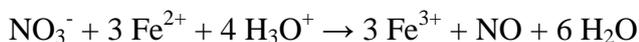


La capacità dell'acido nitrico di nitrare composti organici è da attribuire alla formazione dello ione nitroile, specialmente in presenza di acido solforico concentrato.

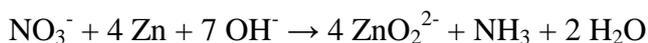
L'acido nitrico a concentrazioni inferiori a 2 M non ha un elevato potere ossidante; l'acido concentrato invece è un forte agente ossidante, per questo motivo differisce nelle sue reazioni dall'acido cloridrico. Per esempio il rame non si scioglie in acido cloridrico, ma si scioglie facilmente in acido nitrico. Fra i metalli solo Au, Pt, Re e Ir non vengono attaccati.



I sali ferrosi vengono ossidati dall'acido nitrico con formazione di ossido di azoto:



Facendo bollire la soluzione di un nitrato con polvere di zinco in ambiente basico, si ha sviluppo di ammoniaca:



Molto più rapidamente dello zinco agisce la lega di Devarda per aggiunta di poche gocce di NaOH. Questa reazione si presta bene per identificare l'acido nitrico. (vedi saggi a secco). Altro saggio con FeSO_4 (vedi saggi a umido).

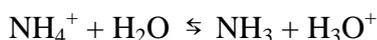
IONE AMMONIO

Lo ione ammonio è ottenuto per protonazione dell' ammoniaca. Il termine ammoniaca deriva dal francese ammoniaque, che a sua volta deriva dal greco ammoniakos , di Ammone, detto del sale ammoniaco che si scioglieva presso il tempio di Giove Ammone in Libia.

L' ammoniaca è estremamente solubile in acqua e una sua soluzione acquosa contiene NH_3 , NH_4^+ , OH^- in equilibrio tra di loro. La costante di questo equilibrio vale, a 25°C , 1.8×10^{-5} . E' da evitare il termine idrossido di ammonio, poiché non vi sono prove dell' esistenza di un ipotetico idrossido di ammonio e vi è motivo di ritenere che non esiste affatto. Le soluzioni di ammoniaca sono indicate correttamente come $\text{NH}_3(\text{aq})$. Inoltre, se esistesse, sarebbe una base forte mentre una soluzione 1 M di ammoniaca è 0.0042 M in NH_4^+ e OH^- .

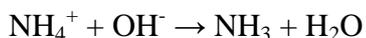
Esistono numerosi sali cristallini dello ione tetraedrico NH_4^+ , la maggior parte dei quali sono solubili in acqua e sono simili ai sali dei metalli alcalini.

Lo ione ammonio in acqua forma il seguente equilibrio con una costante di 5.5×10^{-10}



Pertanto una soluzione 1 M avrà un pH di circa 4.7. I sali di ammonio assomigliano a quelli di potassio e di rubidio (raggio ionico simile) per quanto riguarda la solubilità e anche per quanto riguarda la struttura. I reattivi che precipitano il potassio sono perciò anche i reattivi dell' ammonio; per questa ragione è consuetudine trattare l' ammonio insieme ai metalli alcalini, anche se dal punto di vista dell' analisi sistematica non può essere ricercato al sesto gruppo per la ragione che, nel corso dell' analisi, dal secondo gruppo in poi si introducono continuamente sali ammoniaci.

La principale reazione analitica è quella per cui i sali ammoniaci riscaldati con una soluzione di NaOH sviluppano ammoniaca:



Questa si riconosce dall' odore caratteristico e dalla proprietà di annerire la carta al nitrato mercurioso con formazione di OHg_2NH_2 .

L'acido cloroplatinico dà un precipitato giallo cristallino di $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. Le reazioni precedenti non bastano per identificare quantità minime di ammoniaca, quali si trovano p. es. nelle acque potabili o minerali. In questo caso si utilizza il reattivo di Nessler (una soluzione alcalina di ioduro di mercurio e di potassio). Anche minime tracce vengono riconosciute facilmente dalla intensa colorazione gialla della soluzione.

FOSFORO

Il termine fosforo ci è giunto dal francese phosphore (1677) da cui il simbolo chimico con la consonante P. L' origine di phosphore è greca e precisamente dalla parola phosphoros, che porta luce, composta da phos (luce) e phoros (portatore). In effetti il fosforo elementare nella forma allotropica P_4 si infiamma spontaneamente con formazione di P_4O_{10} ed emissione di luce. Anche la forma allotropica P_{10} , di colore rosso e usata nei cerini, emette luce.

Il fosforo si colloca nel V gruppo del sistema periodico, sotto l' azoto, e sopra l' arsenico, ed ha proprietà simili a questi due elementi. Ma, mentre i cationi dell' arsenico sono ancora capaci di esistere in soluzione, quelli del fosforo e dell' azoto non esistono come tali, essendo troppo acidi. Gli anioni corrispondenti diventano sempre più stabili passando dall' arsenico al fosforo e all' azoto. Quelli che corrispondono allo stato di ossidazione V (PO_4^{3-}) sono molto stabili e più interessanti dal punto di vista analitico.

Il fosforo ha una struttura $[\text{Ne}]3s^23p^3$. I gusci di valenza hanno una struttura formalmente simile a quella dell'azoto, ma a parte la stechiometria di alcuni dei composti più semplici (NH_3 , PH_3) vi è poca somiglianza tra le caratteristiche di questo elemento e quelle dell' azoto.

I metalli elettropositivi, come quelli alcalini e alcalino terrosi, formano composti ionici tipo Na_3P , esistono anche anioni poliedrici più ricchi in P tipo MgP_4 e Sr_3P_{14} .

La fosfina (PH_3) si ottiene facilmente trattando con acidi diluiti il fosfuro di calcio, la molecola è piramidale con un angolo di 93.7° . Se pura non è spontaneamente infiammabile, per forte riscaldamento viene rapidamente ossidata all'aria e può formare miscele esplosive. A differenza di NH_3 non è associata allo stato liquido ed è scarsamente solubile in acqua.

Il fosforo può formare alogenuri binari tipo PX_3 e PX_5 . Tutti i trialogenuri vengono rapidamente idrolizzati dall'acqua e sono piuttosto volatili. Per quanto riguarda i composti binari con ossigeno i più importanti sono P_4O_{10} e P_4O_6 . Il decaossido di fosforo, chiamato per consuetudine pentossido, si ottiene come principale prodotto della combustione del fosforo. La più importante proprietà chimica è la sua avidità di acqua per cui è uno dei più efficaci agenti disidratanti. Reagisce con acqua formando una miscela di acidi fosforici la cui composizione dipende dalla quantità di acqua. La chimica dell'esaossido è piuttosto complessa e non ben conosciuta.

OSSOANIONI

Gli ossoanioni, sia negli stati di ossidazione più alti sia in quelli più bassi, rappresentano la parte più importante della chimica del fosforo e costituiscono l'unica chimica reale in soluzione acquosa di questo elemento.

Tutti gli ossoacidi del fosforo contengono gruppi POH in cui l'atomo di idrogeno è ionizzabile, mentre non lo sono gli atomi di idrogeno dei gruppi PH. Sono noti acidi di fosforo P(III) e P(V). Il principale acido è l'acido ortofosforico (H_3PO_4) e i suoi anioni, i quali sono tutti tetraedrici. L'acido di fosforo (III), acido fosforoso (H_3PO_3) è tetracoordinato ed è tetraedrico.

L'acido ortofosforico, comunemente chiamato fosforico, è uno dei più importanti composti del fosforo; viene prodotto come liquido all'85% per reazione di fosfati con acido solforico. L'acido puro è un solido incolore ($p_f=42.3^\circ\text{C}$), se fuso di fresco ha una apprezzabile conducibilità ionica, il che suggerisce che si possa verificare un'autoprotolisi:



Dall'acido ortofosforico si ottiene l'acido pirofosforico:



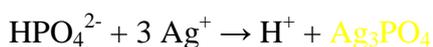
L'acido ortofosforico è triprotico e presenta $pK_1 = 2.15$, $pK_2 = 7.1$ e $pK_3 = 12.4$. Si conoscono fosfati di molti ioni metallici, alcuni di questi hanno grande importanza commerciale e pratica. Lo ione fosfato non è riducibile in soluzione. Può tuttavia essere ridotto per via secca. La ricerca dello ione PO_4^{3-} viene effettuata con il saggio al molibdato di ammonio come indicato nei saggi per via secca.

Altri ossoacidi del fosforo sono: acido ipofosforoso (H_3PO_2), acido monoprotico con $K_a = 10^{-2}$, acido ipofosforico ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$), acido metafosforico (HPO_3).

IONE FOSFATO

L'acido fosforico si ottiene ossidando il fosforo con acido nitrico. Sciogliendo il pentossido in acqua si forma prima acido metafosforico, che però, per ebollizione passa rapidamente, assorbendo acqua, ad acido ortofosforico.

Con nitrato di argento produce un precipitato giallo di fosfato di argento.



Il BaCl_2 precipita fosfato di bario bianco. Il fosfato di bario, come anche i corrispondenti sali di calcio e stronzio, è facilmente solubile negli acidi. Il cloruro ferrico produce un precipitato giallo di fosfato ferrico (FePO_4).

La miscela magnesiaca (soluzione ammoniacale di NH_4Cl e MgCl_2) produce un precipitato bianco di fosfato di magnesio e ammonio.

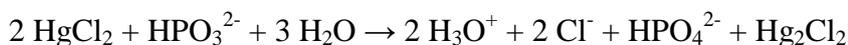


L'acetato di piombo produce un precipitato bianco di fosfato di piombo, quasi insolubile in acido acetico. Il nitrato mercurioso precipita, in ambiente neutro, fosfato mercurioso bianco (Hg_3PO_4). Il molibdato, aggiunto in eccesso, precipita dalla soluzione nitrica, dopo riscaldamento, fosfomolibdato di ammonio giallo (vedi saggi a umido).

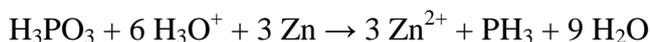
IONE FOSFITO

Come già rilevato, in quest'acido e nei suoi esteri vi è un legame P-H. L'acido libero si ottiene trattando con acqua PCl_3 o P_4O_6 . La presenza del legame P-H è stata dimostrata mediante studi strutturali. Può essere ossidato ad ortofosfato da SO_2 ma le reazioni sono lente e complesse.

Le reazioni sono analoghe a quelle dello ione fosfato con nitrato di argento, cloruro di bario e acetato di piombo. Il cloruro mercurico viene ridotto dall'acido fosforoso, lentamente a freddo, rapidamente a caldo, a cloruro mercurioso.



Lo zinco riduce l'acido fosforoso a PH_3 .



BORO

Il termine boro non deriva tanto dal termine inglese boron coniato da Davy nel 1812, ma piuttosto dal francese bore, usato da Gay-Lussac nel 1808 in una memoria in cui egli propone questo nome come derivato da borace ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), intendendo -ace come suffisso. Il termine boro è quindi da collegare alla parola borace, che trae la sua origine dall'arabo buraq (a sua volta dal persiano burah, antico nome del nitrato di potassio) e assunta nella sua forma adattata boracem nel latino medievale nel IX secolo. Infatti la borace si presenta per aspetto simile al salnitro per cui poteva benissimo essere confusa.

Malgrado la sua struttura elettronica $2s^2 2p$, il boro è sempre trivalente e mai monovalente. Ciò è dovuto al fatto che l'energia liberata nella formazione di tre legami è più alta dell'energia di formazione di un solo legame. Sarebbe quindi da attenersi, e in verità si verifica senza eccezioni, che tutti i composti del boro siano planari con angoli di 120° .

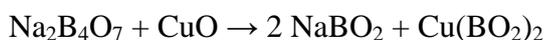
Il boro ha le caratteristiche che lo pongono al limite tra metalli e non metalli. Esso è un semiconduttore e chimicamente deve essere classificato come un non metallo. Il solo stato di ossidazione importante è +3. Il boro appartiene al terzo gruppo del sistema periodico, e si trova al di sopra dell'alluminio e fra il berillio e il carbonio. In generale, la chimica del boro assomiglia più a quella del silicio che a quella degli elementi dello stesso gruppo (Al, Ga, In e Tl). Le principali somiglianze sono le seguenti: l'analogia degli acidi borico e silicico, gli idruri di boro e silicio sono volatili e infiammabili, gli alogenuri di boro analogamente a quelli di silicio sono facilmente idrolizzabili.

Nei composti BX_3 il boro ha l'ottetto incompleto, questo è la causa del comportamento come accettore di elettroni (acido di Lewis) nei confronti di numerose basi di Lewis. In tal modo raggiunge la sua coordinazione massima con ibridazione approssimativamente sp^3 .

I più importanti composti del boro sono quelli con l'ossigeno e comprendono quasi tutti i composti di questo elemento presenti in natura. Il principale ossido è B_2O_3 ottenuto per fusione dell'acido borico (H_3BO_3). B_2O_3 ha carattere acido e reagisce con l'acqua per dare acido borico. L'acido borico è un solido bianco cristallino abbastanza solubile in acqua fredda, è un acido debole e, per la prima dissociazione, si ha una $pK = 9.2$. Sono noti anche l'anione BO_2^- e ioni condensati $B_4O_7^{2-}$.

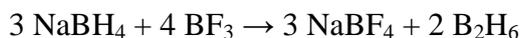
Tutti i borati, ad eccezione di quelli dei metalli alcalini, sono poco solubili in acqua e solubili negli acidi deboli.

Lo ione borato viene riconosciuto analiticamente mediante il saggio con acido solforico e alcol etilico (vedi saggi a secco). I borati alcalini fondono rigonfiando fortemente e dando un vetro incolore. Questo vetro ha la capacità di sciogliere a caldo molti ossidi metallici formando con essi dei metaborati che hanno spesso colorazioni caratteristiche (perle al borace); così l'ossido di rame si scioglie formando un vetro azzurro:



Per quanto riguarda i composti con l'idrogeno particolarmente importanti sono i borani (idruri di boro). Tra il 1912 e il 1936 Stock e i suoi collaboratori descrissero la preparazione e le caratteristiche del più diffuso tra gli idruri: il diborano (B_2H_6). Il diborano è il materiale di partenza impiegato per la sintesi di altri borani ed è un pratico reattivo in chimica organica.

Viene preparato trattando $NaBH_4$ con trifluoruro di boro in etere:

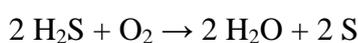


ZOLFO

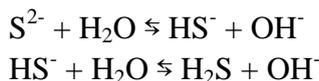
Zolfo deriva dal greco sulphur (da cui il simbolo con la consonante S), poi mutato in sulfur, parola di provenienza italiana. La configurazione elettronica dello zolfo è $[Ne]3s^23p^4$, l'atomo ha due elettroni in meno del gas nobile successivo e l'elemento ha una chimica essenzialmente non metallica. Lo zolfo è molto diffuso in natura, sia allo stato elementare sia come H_2S e SO_2 nonché in numerosi solfuri minerali e solfati, come l'anidrite ($CaSO_4$). Le caratteristiche strutturali dello zolfo in tutte le fasi sono complesse e vi è notevole incertezza riguardo a nuove forme allotropiche, che in seguito furono riconosciute essere delle miscele o delle forme non pure. Tutte le modificazioni dello zolfo cristallino contengono o molecole cicliche formate da 6 a 20 atomi di zolfo o catene di atomi di zolfo. La forma più comune è il cicloottazolfo, S_8 e vi sono tre forme allotropiche principali: α , β , γ . Lo zolfo può avere stati di ossidazione -2, +2, +3, +4, +5, +6. Dal punto di vista analitico sono particolarmente interessanti: solfuri, solfiti, solfati e tiosolfati.

IONE SOLFURO

L'acido corrispondente è il diidruo H_2S , gas incolore estremamente tossico e di odore sgradevole; la tossicità dell'acido solfidrico è superiore a quella di HCN. Si forma nella putrefazione di sostanze organiche contenenti zolfo e nell'idrolisi delle proteine contenenti zolfo. In laboratorio si ottiene per decomposizione dei solfuri con acido solforico o acido cloridrico diluiti. Viene assorbito con facilità dall'acqua e una soluzione satura di H_2S è circa 0.1M. Per riposo è ossidato dall'ossigeno dell'aria, separando zolfo, che intorbida la soluzione:



L'acido solfidrico è un acido diprotico molto debole: $pK_1 = 7.04$ e $pK_2 = 14.92$. La seconda costante di ionizzazione fa di S^{2-} una base forte e reagisce con l'acqua secondo i seguenti equilibri:



Le differenze di solubilità dei solfuri vengono utilizzate nello schema classico dell'analisi qualitativa per suddividere gli elementi nei diversi gruppi. I solfuri dei metalli alcalini, alcalino terrosi e del gruppo dell'alluminio sono solubili, i solfuri del gruppo dello zinco sono solubili a pH 1 e poco solubili a pH 9. I solfuri del gruppo dell'arsenico e del mercurio sono poco solubili a pH 1. Quelli del gruppo dell'arsenico (As, Sb, Sn) sono però solubili in un eccesso di solfuro con formazione di complessi. Sono insolubili i solfuri di mercurio, piombo, bismuto, rame e cadmio.

L'acido solforico diluito decompone i solfuri solubili e anche molti solfuri insolubili con sviluppo di acido solfidrico. L'acido solforico concentrato decompone a caldo tutti i solfuri con sviluppo di SO_2 e separazione di zolfo:

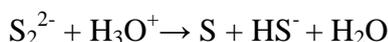


Ma anche lo zolfo, per riscaldamento con acido solforico si trasforma in SO_2

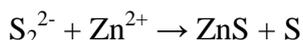
$$2 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{S} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{SO}_2$$

Il nitrato di argento produce tanto nelle soluzioni di acido solfidrico quanto in quelle contenenti ioni solfuro un precipitato nero di Ag_2S . Il piombo produce un precipitato nero di PbS (vedi saggio per il riconoscimento dello ione solfuro).

Riscaldando con zolfo le soluzioni acquose dei solfuri di sodio, ammonio, calcio, lo zolfo si scioglie per formare i corrispondenti polisolfuri che hanno la formula generale S_m^{2-} , dove m assume tutti i valori da 2 a 5; hanno un colore arancione più o meno cupo. Per aggiunta di acidi vengono decomposti con precipitazione di zolfo:



Vengono anche distrutti a seguito di formazione di composti poco solubili:



Per ossidazione di HS^- in ambiente non troppo basico si può arrivare fino alla formazione di S_5^{2-} , che può essere a sua volta ossidato a composti ossigenati dello zolfo.

Un importante reagente analitico è il polisolfuro di ammonio di formula $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, dove S può essere 2, 3, 4, 5. Queste sostanze assomigliano ai perossidi e lo ione S_2^{2-} , come lo ione O_2^{2-} è un ossidante.

Per quanto riguarda le reazioni redox, la reazione principale è:



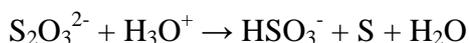
La capacità di ossidarsi dipende dal pH, verso pH 12 si può avere una dismutazione con formazione di solfuro e composti ossigenati. In ambiente più basico si ha direttamente l'ossidazione a composti ossigenati dello zolfo e le soluzioni rimangono incolore. I solfuri poco solubili sono tanto meno ossidabili quanto minore è la loro solubilità. Gli ossidanti energici (permanganato, cloro, ipocloriti) danno lo ione solfato.

IONE TIOSOLFATO

Lo zolfo presenta lo stato di ossidazione +2 nell'acido solforico H_2SO_2 , $\text{pK}_1 = 1.9$ e $\text{pK}_2 = 7.0$, poco stabile e fortemente riducente. All'anione HSO_2^- corrisponde l'anione condensato $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$,

o tiosolfato. L'acido tiosolforico è un acido più forte dell'acido solforoso; sia l'acido sia l'anione sono incolore.

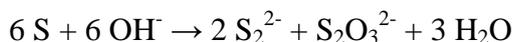
Già in soluzione debolmente acida lo ione tiosolfato è instabile e si disproporziona in solfito e zolfo:



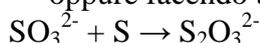
In ambiente basico si ha invece formazione di solfato e solfuro:



I sali, tiosolfati, sono più stabili dell'acido libero. I tiosolfati possono essere ottenuti: facendo bollire lo zolfo con idrossidi alcalini o alcalino terrosi:

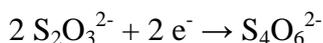


oppure facendo bollire lo ione solfito con zolfo:



I tiosolfati alcalini, di zinco e cadmio sono facilmente solubili in acqua, gli altri difficilmente. Molti tiosolfati (Fe^{3+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , As^{3+}) si sciolgono in un eccesso di tiosolfato con formazione di complessi.

Per quanto riguarda le reazioni redox la principale reazione è quella che porta a tetratioato:



Gli ossidanti come lo iodio danno quantitativamente tetratioato in ambiente neutro, gli ossidanti energici danno solfato. In ambiente basico si ha sempre solfato. Lo zinco in soluzione acida, riduce il tiosolfato ad acido solfidrico; in soluzione si forma anche acido ditiososo ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$):

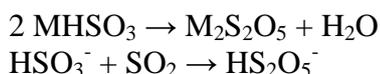


IONE SOLFITO

L'anidride solforosa è un gas incolore, di odore penetrante e facilmente solubile in acqua. Le soluzioni che si ottengono hanno proprietà acide (SO_2 è un acido di Lewis) e per lungo tempo sono state ritenute soluzioni di acido solforoso. Tuttavia, in tali soluzioni, H_2SO_3 o non è presente o è presente soltanto in quantità infinitesimali. Quando si tenta di isolare l'acido, esso si decompone in acqua e SO_2 ; di modo che noi conosciamo l'acido libero solo in soluzione acquosa. La pK_1 vale 1.9 e la pK_2 5.3.

Malgrado l'acido solforoso non esista come tale, sono note due serie di suoi sali: gli idrogenosolfiti che contengono lo ione HSO_3^- e i solfiti, che contengono lo ione SO_3^{2-} . Gli ioni sono entrambi piramidali.

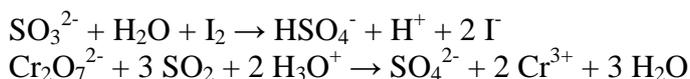
Per riscaldamento di idrogenosolfito allo stato solido o con SO_2 si ottengono disolfito:



In soluzione lo ione solfito si trasformano, per ossidazione, poco a poco in solfato; piccole quantità di SnCl_2 impediscono l'ossidazione. Numerosi solfiti sono poco solubili in acqua ma solubili in ambiente acido, i solfiti alcalini sono facilmente solubili in acqua..

Sono noti complessi con Ag^+ , Cd^{2+} , Ce^{3+} , Co^{3+} , Cu^+ , Hg^{2+} .

Lo ione solfito ha un comportamento riducente e si ossida con permanganato, iodio e dicromato. Si formano di solito $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ (ditionato) e solfato.



Lo ione solfito può essere ridotto ad acido ditionoso ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$), come prodotti di reazione si possono avere anche S e HS^- .



IONE SOLFATO

Il solfato è l'anione dell'acido solforico. Esso, a temperatura ambiente, è un liquido incolore, oleoso, di densità 1.838 g/mL. Il comune acido solforico contiene 98% di H_2SO_4 . L'acido solforico puro subisce una notevole autoionizzazione, con una costante di equilibrio di 1.7×10^{-4} :



Commercialmente l'acido solforico viene assorbito con SO_3 con formazione di oleum, il quale viene poi diluito. La molecola libera di SO_3 , in fase gassosa, ha una struttura triangolare planare: data la notevole affinità per gli elettroni dello zolfo non è sorprendente che si comporti come un acido di Lewis verso quelle basi sulle quali non agisce da ossidante.

La prima dissociazione dell'acido solforico è completa mentre per la seconda si ha una pK_2 di 1.92.

Scaldando acido solforico in presenza di acidi più volatili, esso non comincia a svolgere fumi prima che questi acidi siano stati eliminati in modo praticamente completo. Alla temperatura di circa 160° cominciano a svolgersi densi fumi bianchi di SO_3 , e a questo punto si è sicuri di aver allontanato tutti gli acidi più volatili (evaporazione fino ai fumi bianchi). L'acido solforico è miscibile con acqua in tutte le proporzioni; il suo calore di idratazione è molto elevato: si deve quindi aver cura, quando si diluisce l'acido concentrato, di versare lentamente l'acido nell'acqua fredda, per evitare pericolosi spruzzi dovuti a rapida ebollizione locale della soluzione. L'acido solforico è molto igroscopico e viene usato come mezzo essiccante.

La maggior parte dei solfati è solubile in acqua; difficilmente solubili i solfati di calcio, stronzio, bario e piombo. Inoltre sono insolubili in acqua molti solfati basici (Hg, Bi, Cr), i quali si sciolgono però per aggiunta di acido. Forma complessi poco stabili.

Per le reazioni redox, alcuni composti dello zolfo possono essere ossidati a solfato; per esempio SO_3^{2-} può essere ossidato a SO_4^{2-} e $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$. Tutti questi sistemi però sono irreversibili e il solfato non è riducibile in soluzione diluita a freddo. L'acido concentrato viene invece ridotto da I^- e, a caldo, da alcuni metalli come Cu e Ag. La riduzione con metalli può arrivare fino a H_2S . I solfati possono essere ossidati a persolfati ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) esclusivamente per via elettrolitica.

Per quanto riguarda la ricerca dello ione solfato si vedano le reazioni per via umida.

CARBONIO

Carbonio ha per origine dal latino carbo-onis, carbone di legna), anche se il nome italiano carbonio proviene dalla voce francese carbone (1787).

Sono noti più composti del carbonio che di qualsiasi altro elemento, e per la maggior parte essi sono configurabili più opportunamente come composti organici.

La struttura elettronica dell'atomo di carbonio è $1s^2 2s^2 2p^2$, con i due elettroni 2p spaiati secondo la regola di Hund. Per poter spiegare la normale tetravalenza del carbonio è necessario ammettere che un elettrone 2s venga promosso al livello 2p con una configurazione $2s^1 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^0$. Lo ione C^{4+} (troppo acido) non interviene in nessun processo chimico. In generale forma legami covalenti.

Le due forme allotropiche del carbonio meglio conosciute sono il diamante e la grafite che differiscono nelle proprietà chimiche e fisiche a causa della differente disposizione degli atomi nei legami. Per trasformare la grafite in diamante è necessario applicare una pressione e si può calcolare che le due forme dovrebbero essere in equilibrio a 300 K e 15000 bar. A questa temperatura l'equilibrio viene raggiunto in modo estremamente lento. Dal punto di vista analitico sono interessanti: carbonati, ossalati e acetati.

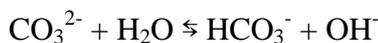
IONE CARBONATO

La principale reazione dello ione carbonato è quella che si ha trattando un carbonato con un acido diluito; l'effervescenza dovuta allo sviluppo di CO₂ è caratteristica per il riconoscimento dell'anione CO₃²⁻ (vedi saggi a secco). La CO₂ è la più importante anidride degli acidi carbonici. Per combinazione con l'acqua dà l'"acido carbonico" per il quale si hanno convenzionalmente le due pK: 6.34 e 10.35.

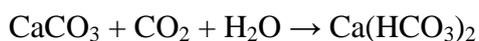
$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.16 \times 10^{-7} \qquad \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.48 \times 10^{-11}$$

In realtà, la forma della costante di equilibrio, come riportata nella prima equazione, non è corretta. Infatti in essa si presume che tutto il diossido di carbonio disciolto sia presente come H₂CO₃, il che non è vero. Infatti, la maggior parte della CO₂ disciolta è solo debolmente idratata, per cui la prima costante di equilibrio corretta usando la vera attività dell'acido carbonico è circa 2x10⁻⁴, un valore che si accorda maggiormente con quello atteso per un acido con la struttura (HO)₂CO. Una soluzione di acido carbonico dovrebbe quindi essere correttamente indicata come CO₂(aq). La solubilità della CO₂ in acqua è 0.034 mol/L e si può verificare che una soluzione di "acido carbonico" contiene 99.63% di CO₂ e 0.37% di H₂CO₃.

Dei carbonati solo quelli alcalini sono solubili in acqua; la loro soluzione acquosa ha reazione alcalina perché l'anione carbonato attira ioni H⁺ (comportamento basico secondo Bronsted):



Molti carbonati si sciolgono in un eccesso di CO₂(aq) formando i corrispondenti bicarbonati; a questo gruppo appartengono i metalli alcalino terrosi.



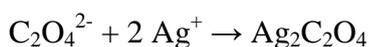
Facendo bollire una soluzione di bicarbonato si elimina acqua e anidride carbonica e riprecipita il carbonato. Per la ricerca dei carbonati si vedano i saggi per via secca.

IONE OSSALATO

L'acido ossalico (H₂C₂O₄) è un solido cristallino; esso è un acido diprotico con pK₁ = 1.25 e pK₂ = 4.1. Per riscaldamento gli ossalati si decompongono dando CO e CO₂. Anche l'acido solforico concentrato dà la stessa reazione:



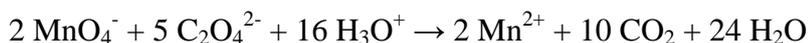
Gli ossalati alcalini sono solubili; tutti gli altri sono solubili negli acidi. Lo ione ossalato dà complessi con: Sn(IV), Mo(VI), Fe(III), Al(III), Cr(III), Cd(II), Mn(III), Mn(II). Il nitrato di argento precipita l'ossalato di argento bianco, caseoso quasi insolubile in acqua, facilmente solubile in ammoniaca e in acido nitrico:



I cloruri di calcio e bario precipitano i rispettivi ossalati di calcio e bario. Dal punto di vista analitico è importante la semireazione:

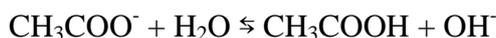


Quindi il permanganato viene ridotto (e decolorato) a caldo in ambiente acido, la reazione viene utilizzata per il riconoscimento dell'ossalato :



IONE ACETATO

L'acido corrispondente (acido acetico, CH_3COOH) si ottiene per ossidazione dell'alcol etilico e dell'anidride acetica. L'acido anidro (glaciale) solidifica al di sotto dei 16.5°C ; ha odore pungente, si mescola con l'acqua e l'alcol in ogni proporzione. Bolle a 118°C . È un acido monoprotico con una $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$. La maggior parte dei sali sono solubili in acqua, scarsamente solubile l'acetato di argento. Le soluzioni acquose degli acetati sono basiche in quanto l'acetato tende a legarsi con ioni H^+ :



La costante di questo equilibrio vale 5.5×10^{-10} . Fra le reazioni analitiche quella con acido solforico diluito o KHSO_4 , viene messo in libertà l'acido acetico facilmente volatile e riconoscibile dall'odore. Anche l'acido concentrato libera acido acetico. Se contemporaneamente si aggiunge un po' di alcol e si riscalda, si forma l'acetato di etile, riconoscibile dall'odore gradevole di frutta.

Alcuni cationi reagiscono con lo ione acetato per formare complessi stabili che non riescono a produrre le caratteristiche reazioni dei cationi; per esempio, se una soluzione dello ione piombo viene trattata con un eccesso di ioni acetato, si ottiene una soluzione da cui il solfato di piombo non precipita con il solfato di sodio.

ALOGENI

Gli elementi del settimo gruppo (alogeni) hanno una configurazione elettronica esterna $[\text{X}]s^2p^5$ dove X è il gas nobile del periodo precedente. Poiché gli atomi mancano di un solo elettrone rispetto alla configurazione del gas nobile che segue, gli anioni formano facilmente l'anione X^- (alogenuri) o un legame covalente singolo. Il termine alogeno deriva dal greco *alos genos*, generatore di sali.

La loro chimica è essenzialmente non metallica e, in generale, le proprietà degli elementi e dei loro composti variano gradualmente all'aumentare delle dimensioni atomiche. Come avviene negli altri gruppi, vi è una variazione maggiore passando dall'elemento del secondo periodo, il fluoro, a quello del terzo periodo, il cloro, di quella che si osserva fra altre coppie. A causa dell'elevata reattività nessun alogeno si trova allo stato elementare. Esistono tutti sotto forma di molecole biatomiche, omounucleari e quindi prive di polarità permanente. Possono anche reagire tra loro dando molecole come BrF , ICl , ClF . Gli stati di ossidazione sono compresi tra -1 e +7, il fluoro esiste solo nello stato -1. Di particolare interesse analitico i composti di cloro, bromo e iodio con stato di ossidazione -1 (alogenuri).

Fatta eccezione per elio, neon e argo, tutti gli elementi del sistema periodico formano alogenuri, spesso in diversi stati di ossidazione, e gli alogenuri sono tra i composti più importanti e comuni. La maggior parte degli alogenuri dei metalli sono sostanze con carattere prevalentemente ionico, sebbene in alcuni casi abbia importanza una parziale covalenza (AlCl_3 , SnF_4). In realtà vi è un passaggio graduale tra alogenuri ionici e alogenuri essenzialmente covalenti. La definizione di ionico non dovrebbe mai essere presa alla lettera.

Gli alogenuri formano idracidi. Questi sono gassosi incolori, molto solubili in acqua. Sono acidi forti; il più forte è HI, poi HBr, infine HCl. Gli anioni sono incolori.

La maggior parte degli alogenuri sono solubili. Poco solubili quelli di Pb(I), Cu(I), Ag(I), Hg(I). I meno solubili sono gli ioduri, poi i bromuri e infine i cloruri. I sali di piombo sono più solubili a caldo. Poco solubili sono anche gli alogenuri basici come SbOCl e BiOCl; la maggior parte si ridiscioglie in ambiente acido. I complessi sono numerosi e, in generale, poco stabili quelli di Cl⁻, più stabili quelli di I⁻. Tutti gli ioni tri, tetra, penta e esacovalenti danno complessi la cui stabilità rimane inalterata anche in ambiente molto acido.

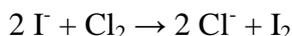
Per quanto riguarda le reazioni di ossidoriduzione degli alogenuri sono veloci quelle dello I⁻, l'ossidazione del bromuro è lenta; il cloruro viene ossidato a velocità apprezzabile solo da ossidanti molto energici (permanganato). In ambiente basico disproporzionano. La tendenza ad ossidare è maggiore nel cloro, poi bromo e infine iodio.

Verranno ora elencate le principali reazioni per via umida di cloruro, bromuro e ioduro.

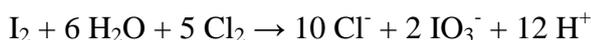
IONE CLORURO

Cloro deriva dal greco chloros (giallo-verdastro). Il nome richiama la caratteristica cromatica a temperatura e pressione ambiente di questo gas che si presenta con una colorazione giallo-verde. In un primo momento, dopo la scoperta del cloro fu dato da Davy al nuovo gas il nome in inglese di chlorine al posto di acido muriatico o acido ossimuriatico evidentemente inadatti a designare un elemento. Fu poi Ampere nel 1815 a trasformare la voce nel francese chlore da cui proviene il nome italiano cloro.

Trattando una soluzione di KI con acqua di cloro, lo iodio si separa e la soluzione si colora da giallo fino a bruno:



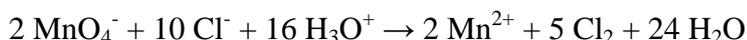
Agitando la soluzione gialla con tetracloruro di carbonio o cloroformio, questi sciolgono lo iodio e la soluzione si colora in rosso-violetto. Aggiungendo una quantità ulteriore di acqua di cloro, la soluzione si scolora nuovamente per l'ossidazione dello iodio ad acido iodico:



Un altro modo per riconoscere lo iodio libero consiste nell'aggiungere salda d'amido: in presenza di iodio si forma una colorazione azzurra. Il nitrato di argento produce un precipitato bianco, caseoso, di AgCl, insolubile in acido nitrico e solubile in ammoniaca per formazione del complesso diamminoargento. Dalla soluzione ammoniacale gli acidi riprecipitano AgCl. (vedi saggi a umido).

L'acido solforico diluito non reagisce con i cloruri né a caldo né a freddo. Il concentrato decompone, a caldo, quasi tutti i cloruri. Si forma acido cloridrico incolore, riconoscibile dall'odore e dall'arrossamento della cartina indicatrice.

Il permanganato ossida, in ambiente acido, il cloruro a cloro:

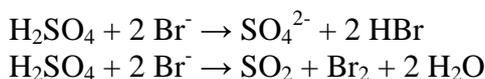


IONE BROMURO

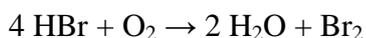
L'origine del termine bromo è francese e precisamente dalla parola brome, da cui bromo, a sua volta tratto dal greco puzza, fetore. Infatti il bromo a temperatura ambiente è un liquido di odore sgradevole e soffocante.

La principale reazione dello ione bromuro è la precipitazione con nitrato di argento e la solubilizzazione con ammoniaca. (vedi saggi a umido).

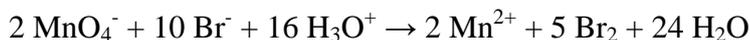
L'acido solforico diluito (1:10) non sviluppa a freddo acido bromidrico dai bromuri; lo sviluppa però a caldo dai bromuri alcalini. L'acido solforico concentrato sviluppa da tutti i bromuri HBr e bromo:



La soluzione si colora in bruno: il bromo si svolge per riscaldamento in forma di vapori giallo bruni (tossici) a differenza dei cloruri (incolore). Mentre una soluzione acquosa di acido cloridrico si conserva inalterata per un tempo indeterminato una soluzione concentrata di acido bromidrico diventa bruna già dopo poco tempo in seguito a separazione di bromo:

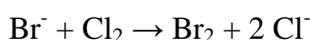


Molto più rapidamente agiscono i perossidi, i nitrati, i cromati e i permanganati che ossidano a freddo una soluzione di bromuro debolmente acida.

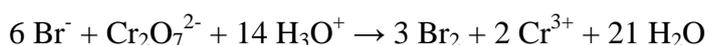


L'acido fosforico concentrato sviluppa a caldo dai bromuri acido bromidrico. Il bromo si sviluppa solo se è presente una sostanza ossidante.

L'acqua di cloro separa da tutti i bromuri solubili il bromo, solubile nel cloroformio con un colore bruno; un eccesso di acqua di cloro trasforma il bromo in cloruro di bromo (BrCl) di colore giallo.



Una soluzione diluita debolmente acida di permanganato è decolorata rapidamente dallo ione bromuro anche a freddo (differenza dai cloruri). Anche il dicromato ossida il bromuro a bromo:

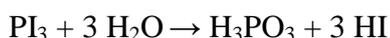


L'acido nitroso (nitrito + acido solforico) non separa il bromo dalle soluzioni di bromuro (differenza dallo iodio).

IONE IODURO

Il nome iodio, che ci è giunta attraverso il termine francese iode (Gay Lussac, 1812), è tratto dal greco iodes = del colore simile (oeidés) a quello della viola (iov). Nel nome dell'elemento è messa in luce la caratteristica cromatica dei suoi vapori di avere un colore viola intenso.

L'acido iodidrico si può ottenere per trattamento di PI₃ con acqua:

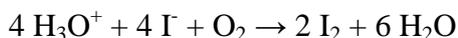


Se si tenta di preparare l'acido iodidrico da ioduri con acido solforico si ottiene un prodotto molto meno puro di quello che si ottiene nella preparazione dell'acido bromidrico, e ciò in conseguenza del maggiore potere riducente dell'acido iodidrico. L'acido iodidrico così ottenuto è sempre mescolato a grandi quantità di iodio e ai prodotti di riduzione dell'acido solforico:





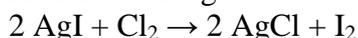
Le soluzioni acquose di acido iodidrico si conservano ancor peggio di quelle di acido bromidrico; in breve tempo si colorano in bruno in seguito alla separazione di iodio:



L'acido iodidrico è capace di sciogliere il mercurio a causa della elevata costante di formazione dell'anione tetraiodomercurato:



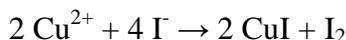
Il nitrato di argento produce un precipitato giallo caseoso, di ioduro di argento, insolubile in acido nitrico, pochissimo solubile in ammoniaca, facilmente solubile in cianuro di potassio e tiosolfato di sodio. (vedi saggi a umido). Col cloro lo ioduro di argento viene facilmente trasformato in cloruro di argento:



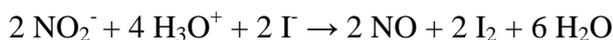
I sali di piombo precipitano lo ioduro di piombo giallo:



I sali rameici vengono ridotti dallo ione ioduro, con separazione di una miscela di ioduro rameoso e iodio:

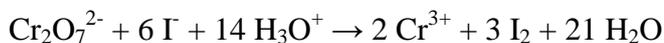


Trattando una soluzione di uno ioduro con acido nitroso (nitrito + acido solforico) si libera iodio e la soluzione si colora da giallo a bruno (differenza dal bromuro):

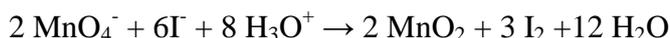


Se si aggiunge cloroformio questo estrae lo iodio dalla soluzione acquosa colorandosi in violetto. Lo iodio libero si può riconoscere anche dalla colorazione azzurra che si produce con la salda d'amido.

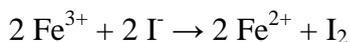
Il dicromato di potassio a freddo in presenza di acido solforico diluito separa dalle soluzioni di ioduro lo iodio che può essere riconosciuto con cloroformio o tetracloruro di carbonio:



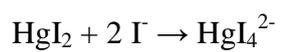
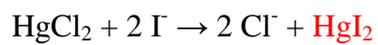
Anche il permanganato ossida lo ioduro a iodio:



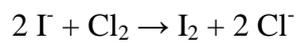
I sali ferrici separano dagli ioduri lo iodio e sono ridotti a ferrosi:



Il cloruro mercurioso precipita lo ioduro mercurioso rosso solubile in un eccesso di ioduro di potassio per formazione del complesso tetraiodomercurato:



L'acqua di cloro separa dagli ioduri lo iodio. Si ottiene una colorazione rossa che scompare con un eccesso di acqua di cloro, per formazione di acido iodico incolore:



CHIMICA E RICERCA ANALITICA DEI METALLI

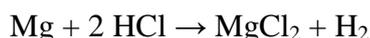
METALLI ALCALINO TERROSI

I metalli alcalini sono quelli del secondo gruppo e precisamente: berillio, magnesio, calcio, stronzio, bario e radio. Quelli analiticamente importanti sono: calcio, stronzio e bario. Appartengono al quinto gruppo analitico e vengono precipitati dal carbonato di ammonio o dall'ossalato di ammonio.

Questi metalli hanno una configurazione elettronica $[X]s^2$, dove X è il gas nobile che li precede. Per quanto riguarda le correlazioni tra gli elementi del gruppo si può rilevare che il berillio ha un comportamento insolito e, benché formi un catione, $Be(H_2O)_4^{2+}$, la sua chimica è prevalentemente covalente. Il magnesio ha un comportamento chimico intermedio tra quello del berillio e quello degli elementi più pesanti ma non presenta una stretta relazione con la chimica prevalentemente ionica di questi ultimi, come sarebbe da attendersi sulla base della somiglianza con Na, K, Rb e Cs. Per esempio il suo idrossido, come per il berillio, può essere precipitato da soluzioni acquose mentre gli idrossidi degli altri elementi sono tutti moderatamente solubili. Gli alogenuri di berillio, a causa della carenza di elettroni, sono acidi di Lewis.

Calcio, stronzio e bario costituiscono una serie di elementi le cui proprietà chimiche e fisiche, e quelle dei loro composti, variano sistematicamente all'aumentare delle dimensioni in modo simile a quanto si verifica per il primo gruppo del sistema periodico. Il loro raggio atomico e ionico è minore di quello dei metalli alcalini corrispondenti. Ne deriva maggior densità, temperatura di fusione e di ebollizione e una maggior attitudine all'idratazione. Questi metalli danno solo ioni Me^{2+} a struttura di gas nobili, ioni che hanno poca attitudine a formare complessi se si eccettua Mg^{2+} e Ca^{2+} che formano complessi con EDTA. La formazione di complessi del calcio con EDTA è importante non solo per eliminare dall'acqua gli ioni calcio presenti, ma anche per la determinazione del calcio stesso. La chimica dei metalli alcalini in soluzione è pertanto la chimica degli ioni idratati bivalenti.

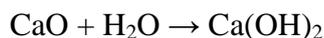
I metalli alcalino terrosi sono fortemente riducenti e spostano gli ioni H^+ :



Composti poco solubili importanti analiticamente sono: carbonati, ossalati, solfati, cromati e fosfati.

CALCIO

Il calcio è molto abbondante in natura e rappresenta il 3.63% della crosta terrestre. Calcio deriva dal latino calx (calce) da correlare con il greco chalix (ciottolo) di origine sconosciuta. La calce era meglio nota come calce spenta, antico nome dell'idrossido di calcio, in contrapposizione con la calce viva, CaO, che reagisce con l'acqua per dare l'idrossido:



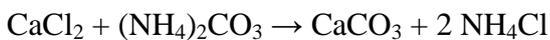
Una volta dimostrato che la calce è un composto, all'elemento individuato in essa fu dato il nome di calcio, aggiungendo alla radice il suffisso -ium tipico degli elementi metallici. Minerali di calcio molto comuni sono la calcite ($CaCO_3$), il gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) e la fluorite (CaF_2). Il calcio è un elemento indispensabile alla vita animale e vegetale. Le ossa dei vertebrati sono costituite nella maggior parte da fosfato di calcio. Il calcio è presente in tutte le acque superficiali e sorgive e ne determina per la maggior parte la durezza.



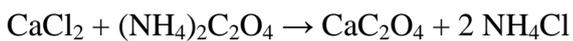
Trucioli di calcio metallico

CHIMICA E COMPOSTI DEL CALCIO

Il carbonato di ammonio produce nelle soluzioni di sali di calcio un precipitato fioccoso, voluminoso, che diventa cristallino a poco a poco:



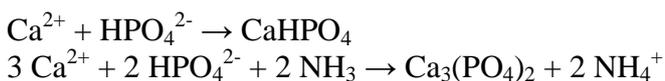
L'ossalato di ammonio produce a freddo un precipitato cristallino, estremamente fine, di ossalato di calcio:



L'ossalato di calcio è insolubile in acqua e in acido acetico, è invece facilmente solubile negli acidi minerali:



L'acido solforico e i solfati danno un precipitato di solfato di calcio (CaSO_4). Il monoidrogenofosfato di sodio dà, in soluzione neutra, un precipitato bianco di idrogenofosfato di calcio; se contemporaneamente si aggiunge ammoniaca, precipita il fosfato:

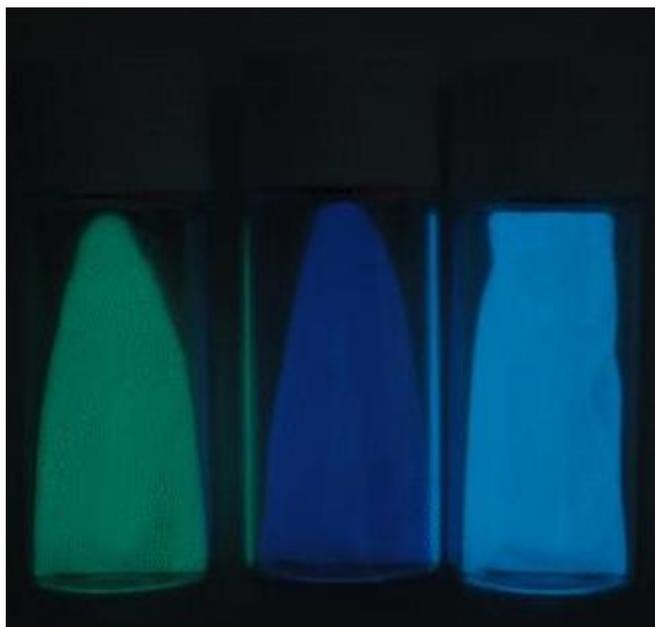


Il fosfato di calcio si scioglie in acidi minerali e in acido acetico. Il cromato non dà precipitato, a differenza del bario. Una soluzione neutra o leggermente acida di sali di calcio precipita con fluoruro di sodio, il CaF_2 , bianco gelatinoso, solubile negli acidi minerali e insolubile in acido acetico.

RICERCA ANALITICA DEL CALCIO

La soluzione, acida per HCl 2M, viene trattata a bagno maria per 10 minuti con una soluzione satura di solfato di ammonio che porta in soluzione il solo CaSO₄ come complesso Ca(NH₄)₂(SO₄)₂. Si elimina per centrifugazione il precipitato di solfato di bario e solfato di stronzio, mentre la soluzione sovrastante, alcalinizzata con ammoniaca, viene trattata a bagno maria con 3-4 gocce di (NH₄)₂C₂O₄ circa 1.5 M: si ottiene un precipitato bianco di ossalato di calcio che, sciolto in HCl diluito, viene sottoposto al saggio alla fiamma per il riconoscimento del calcio.

STRONZIO



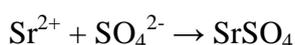
Soluzioni fosforescenti di alluminato di stronzio attivato con europio

Lo stronzio è un elemento estremamente meno abbondante del calcio (circa 1:100), e accompagna il calcio in quasi tutti i suoi minerali e nelle acque. Il nome stronzio deriva dall' inglese strontium, parola ottenuta modificando il nome del minerale da cui fu isolato l'elemento, la stronzianite (SrCO₃), sostituendo al suffisso -ite quello -ium degli elementi metallici. La stronzianite deve il suo nome a quello della miniera Strontiam nello Argyllshire (Scozia) da cui fu estratto il minerale. Non risulta che lo stronzio sia elemento indispensabile alla vita; esso però non è tossico (a differenza del bario).

Dal punto di vista chimico è l'esatto intermedio tra il calcio e il bario, e solo poche reazioni ne consentono il riconoscimento e la separazione.

CHIMICA E COMPOSTI DELLO STRONZIO

Carbonato, solfato e ossalato producono precipitati bianchi come per il calcio:



Il cromato non produce precipitato in soluzioni diluite, solo in soluzioni estremamente concentrate si può avere un precipitato di cromato di stronzio (SrCrO₄).

BARIO



Bario metallico. Per evitare l'ossidazione all'aria i campioni sono conservati sotto petrolio

Il bario ha circa la stessa abbondanza dello stronzio ma si trova più concentrato in natura. I minerali di bario più abbondanti sono la witerite (BaCO_3) e la barite (BaSO_4).

Il termine bario, voce dall'inglese barium (come nel latino scientifico) deriva da barite per sostituzione del suffisso *-ite* con quello *-ium* degli elementi metallici e fu coniata da H. Davy. La barite deve il suo nome a Lavoisier il quale utilizzò l'aggettivo greco *barys* (pesante) cui aggiunse il suffisso *-ite*, usato per indicare i minerali. In passato la barite era conosciuta con il nome di terra pesante, nome che sottolineava la sua elevata densità (4.5 g/cm^3), circa due volte quella degli altri composti che gli assomigliano come aspetto.

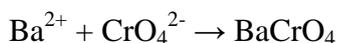
Dal punto di vista chimico il bario è simile al calcio e si differenzia solo per la poca attitudine a dare l'azoturo e l'idruro e per la facilità con cui dà il perossido (BaO_2). L'idrossido di bario è, tra gli alcalino terrosi, la base più forte. Il solfato e il carbonato di bario sono stabili al calore fino a oltre 1000°C .



i sali di bario sono utilizzati per impartire una colorazione verde

CHIMICA E COMPOSTI DEL BARIO

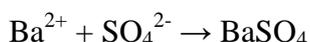
Carbonato, ossalato e fosfato reagiscono come calcio e stronzio. Il cromato produce un precipitato giallo di cromato di piombo:



Il cromato di bario è insolubile in acqua e acido acetico, solubile negli acidi minerali. La precipitazione quindi con il dicromato non può essere completa:



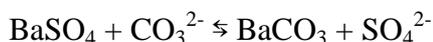
Per aggiunta di acetato sodico gli ioni H_3O^+ formati vengono tamponati, e la precipitazione è quantitativa. L'anione solfato produce nelle soluzioni, anche diluite, la precipitazione del solfato di bario:



Nell'acqua il precipitato è praticamente insolubile, nell'acido solforico concentrato a caldo il solfato di bario si scioglie formando monoidrogenosolfato:



Se si fa bollire il solfato di bario con una soluzione di carbonato di sodio, può avvenire parzialmente la reazione:



RICERCA ANALITICA DI STRONZIO E BARIO

Si acidifica la soluzione in esame con acido acetico diluito. La soluzione viene trattata a bagno maria con K_2CrO_4 1 M fino a precipitazione di BaCrO_4 . Si centrifuga. Il precipitato viene sciolto in HCl diluito e sulla soluzione cloridrica si identifica il Ba^{2+} mediante una reazione caratteristica (vedi sopra). La soluzione centrifugata, contenente ioni Sr^{2+} e SO_4^{2-} viene trattata con soluzione di NH_3 fino a pH circa 9 e con uguale volume di etanolo. In ambiente ammoniacale gli ioni cromato risultano sufficienti a superare il Ks di SrCrO_4 , che così precipita.

Il precipitato viene lavato con acqua, sciolto in acido acetico diluito e sottoposto all'identificazione di Sr^{2+} (saggio alla fiamma) oppure precipitato come SrSO_4 bianco.

METALLI I CUI CATIONI CHE PRECIPITANO CON LO IONE CLORURO

Appartengono a questo gruppo i cationi che vengono precipitati da soluzioni neutre o acide per acido nitrico, per aggiunta di acido cloridrico. L'argento viene precipitato in modo completo in queste condizioni, ed analogamente il mercurio, se presente come ione Hg_2^{2+} . Il mercurio, come Hg^{2+} , viene precipitato come solfuro nel secondo gruppo analitico. Il piombo precipita per l'azione dell'acido cloridrico solo in modo parziale, per la significativa solubilità di PbCl_2 e può essere precipitato come solfuro nel secondo gruppo.

ARGENTO



Questo splendido gioiello naturale è costituito da dendriti di argento nativo, dimensioni (76 x 45 x 38 mm). Il campione proviene da una miniera d'argento messicana (Batopilas, Chihuahua). La valutazione commerciale del campione è di 1200-1400 dollari.

La classificazione secondo il sistema periodico pone l'argento fra rame e oro, ai quali assomiglia per le proprietà del catione (poco acido), dell'idrossido, dei composti poco solubili e dei complessi. Ag(I) assomiglia anche a Tl(I) e a Hg(I). L'elemento è poco abbondante e abbastanza diffuso. E' uno dei primi metalli a essere conosciuto e lavorato dall'uomo.

Il termine argento deriva dal latino *argentum*, da avvicinare al greco *argòs*, splendente, lucente, brillante, da cui il simbolo chimico *Ag*.

Minerali di argento sono il cloruro (AgCl) e il solfuro (Ag_2S). L'argento è un metallo con un potenziale di 0.8 V, non si scioglie negli acidi non ossidanti, ma facilmente nell'acido solforico concentrato e nell'acido nitrico:



L'acido nitrico è il solvente più appropriato per l'argento e il nitrato di argento è il sale di argento più comune.

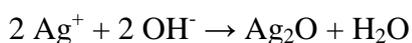
Quasi tutti i sali di argento sono poco solubili, ad eccezione del nitrato, del perclorato, del fluoruro e del clorato. I complessi sono numerosi. Il cloruro e l'idrossido non precipitano a seguito della formazione del complesso $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Altri complessi analiticamente importanti sono quelli con tiosolfato $\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{4-}$ e cianuro $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.



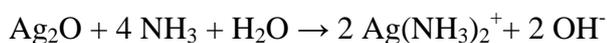
Crateri e piramidi: una miniera d'argento nei pressi di Tucson, Arizona, Stati Uniti

CHIMICA E COMPOSTI DELL'ARGENTO

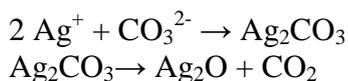
Gli idrossidi alcalini precipitano l'ossido di argento bruno:



Insolubile in un eccesso di solvente, facilmente solubile in acido nitrico e nell'ammoniaca:

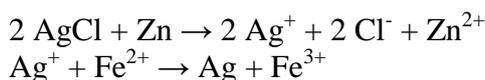


Il carbonato di sodio precipita il carbonato di argento bianco, che diventa giallo bruno per ebollizione con acqua (decomposizione):

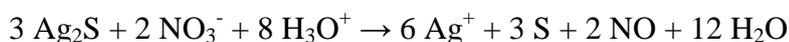


L'acido cloridrico e i cloruri precipitano, dalle soluzioni acide, il cloruro di argento bianco e caseoso, solubile in molti reagenti per formazione di complessi. (vedi saggi di riconoscimento per via umida). I principali sono: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, $\text{Ag}(\text{CNS})_2^-$, $\text{Ag}(\text{NO}_2)_2^-$. Altri composti poco solubili sono Ag_2S e Ag_2CrO_4 .

I sali di argento si distinguono per il fatto che la riduzione a metallo è abbastanza facile:



I precipitati di solfuro di argento possono essere solubilizzati con acido nitrico:



RICERCA ANALITICA DELL'ARGENTO

L'argento viene ricercato nel primo gruppo analitico. La soluzione nitrica viene trattata con HCl a freddo, si ottiene un precipitato bianco di AgCl. Si tratta con NH_3 diluita e il precipitato si scioglie per formazione del complesso diamminoargento. Per aggiunta di acido nitrico diluito riprecipita il cloruro di argento.

MERCURIO



L'immagine del mercurio liquido è familiare, tuttavia questo flacone, con l'etichetta marchiata con il teschio e la sigla T+ ricorda l'estrema tossicità del mercurio.

Il termine mercurio deriva dal nome del primo pianeta del sistema solare, Mercurio appunto, seguendo il rapporto tra pianeti e metalli istituito in passato in astronomia e alchimia. Mercurio, una divinità romana, era all'epoca il Dio dei mercanti. Diversa è l'origine etimologica del simbolo chimico dell'elemento Hg, derivante dal latino hydrargirum, a sua volta dal greco hydrargiros,

argento d'acqua o argento liquido. A temperatura e pressione ambiente infatti, questo elemento, un metallo, è allo stato liquido con colore pressoché identico a quello dell'argento.

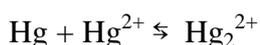
Il mercurio nella crosta terrestre è uno degli elementi rari (abbondanza tra 10^{-5} e 10^{-6} %), ciononostante esso è noto fin dall'antichità e il suo prezzo non è molto elevato. Questo dipende dal fatto che, essendo un metallo nobile e volatile, la sua estrazione riesce particolarmente facile. Si trova soprattutto come solfuro HgS, cinabro, di colore rosso. La sua configurazione esterna è $[\text{Xe}]5d^{10}6s^2$.

Il mercurio è uno dei metalli che mostra un comportamento chimico più particolare e interessante. Il suo stato liquido e la sua elevata tensione di vapore sono già caratteristici e anomali. Esso dà luogo a due stati di ossidazione, +1 e +2. Allo stato +1 corrisponde uno ione doppio con un legame covalente tra i due atomi del metallo. Lo ione Hg_2^{2+} non forma legami covalenti, a differenza di Hg^{2+} che li dà facilmente.

Il mercurio metallico è metallo nobile e si scioglie solo negli acidi ossidanti come l'acido nitrico. La grande stabilità del complesso HgI_4^{2-} ($\text{pK} = 12.9$) fa sì che il mercurio si sciogla anche nell'acido iodidrico con liberazione di iodio:



Il mercurio è velenoso e particolarmente pericoloso allo stato metallico per l'elevata tensione di vapore. L'equilibrio:



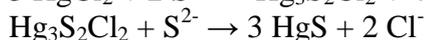
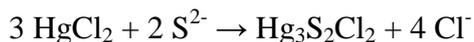
ha una costante di 160. Ciò significa che gli ioni di mercurio(I) sono stabili solo in presenza di una piccola quantità di ioni Hg^{2+} .



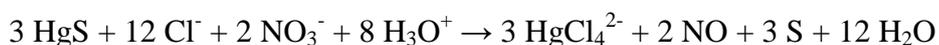
Un cristallo di cinabro(HgS)

CHIMICA E COMPOSTI DEL MERCURIO

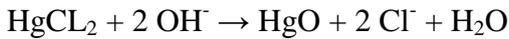
Lo ione solfuro produce nelle soluzioni dei sali mercurici un precipitato bianco, che si trasforma in giallo, poi in bruno e infine in nero:



Il solfuro di mercurio è insolubile negli acidi diluiti bollenti, mentre l'acqua regia scioglie facilmente HgS con formazione del complesso HgCl_4^{2-} :



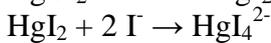
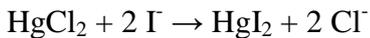
Gli idrossidi alcalini precipitano ossido di mercurio giallo:



L'ammoniaca produce nelle soluzioni di cloruro mercurico un precipitato bianco di cloruro ammidomercurico:



Lo ioduro di potassio produce un precipitato rosso di ioduro mercurico, solubile in eccesso di KI con formazione del complesso incolore:

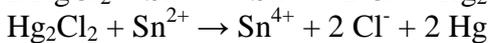


La soluzione alcalina di iodomercurato potassico costituisce il reattivo di Nessler, utilizzato per determinare l'ammoniaca anche in tracce.

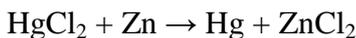
Lo ione carbonato precipita a freddo un carbonato basico rosso bruno, il quale all'ebollizione si trasforma in ossido mercurico giallo cedendo CO_2 :



Il cloruro stannoso riduce i sali mercurici dapprima a cloruro mercurioso bianco (calomelano) insolubile, poi a metallo:



Il rame, lo zinco, il ferro e i metalli in genere riducono a metallo i sali di mercurio:



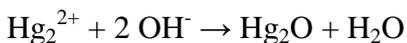
L'acido cloridrico e i cloruri danno un precipitato bianco di calomelano:



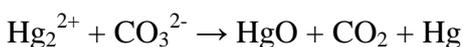
L'ammoniaca rende nero questo precipitato trasformandolo in mercurio e nel cloruro di amminomercurio:



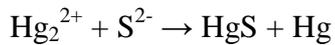
L'idrossido di sodio produce un precipitato nero di ossido mercurioso:



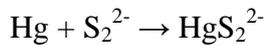
I carbonati dei metalli alcalini danno prima un precipitato giallo di carbonato mercurioso, il quale diventa grigio, decomponendosi per riscaldamento in ossido mercurico, mercurio e anidride carbonica:



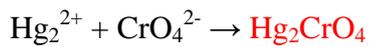
Lo ione solfuro produce un precipitato nero di solfuro mercurico e mercurio:



Il precipitato si scioglie nei polisolfuri alcalini, perché questi sciolgono anche il mercurio metallico:



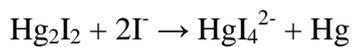
Il cromato di potassio precipita il cromato mercurioso rosso.



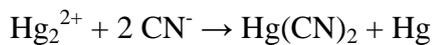
Lo ioduro di potassio precipita ioduro mercurioso verde:



che dà luogo con un eccesso di reattivo al complesso solubile di iodomercurato:



Il cianuro precipita mercurio metallico e forma cianuro mercurico solubile:



Un cristallo di cinabro su matrice di dolomite

RICERCA ANALITICA DEL MERCURIO

Il mercurio(I) viene ricercato nel primo gruppo analitico. La soluzione nitrica viene trattata con HCl diluito a freddo. So ottiene un precipitato bianco di Hg_2Cl_2 . Si lava con acqua bollente e si tratta con NH_3 diluita. Il precipitato nero ottenuto è una miscela di Hg e HgNH_2Cl . Si tratta con acqua regia (sotto cappa), si porta quasi a secco e si riprende con acqua. La presenza di Hg viene confermata mediante trattamento con KI (precipitato verde) solubile in eccesso di reattivo. (vedi sopra).

PIOMBO



Le *fistulae aquariae* erano utilizzate negli acquedotti romani. Le *fistulae* sono tubazioni in piombo di diametro variabile ma di lunghezza costante (circa 10 piedi cioè metri 2,95). Le *fistulae* recano varie iscrizioni impresse a rilievo nel piombo mediante una matrice, che menzionano i nomi dei funzionari (*quaestores*) in carica al momento della collocazione della *fistula* o i nomi degli addetti ai lavori dell'impianto (*vilici*).

(Immagini e informazioni del Museo Archeologico di Bologna)

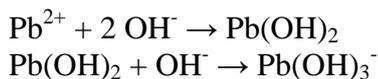
Il nome dell' elemento deriva dal latino plumbum (piombo), voce di origine indoeuropea. Il piombo è presente nella crosta terrestre per il 10^{-3} %. Suoi minerali importanti sono il solfuro, PbS (galena), il carbonato, PbCO_3 (aragonite) e il solfato PbSO_4 . La sua configurazione è $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$.

I più importanti stati di ossidazione sono +2 e +4. Lo ione Pb^{2+} è un catione incolore; l'idrossido precipita verso pH 7.5 e si ridiscioglie verso pH 13 dando anioni del tipo PbO_2^{2-} . Il catione Pb^{4+} , molto acido, non esiste praticamente in soluzione, nemmeno a pH molto bassi. E' noto PbO_2 bruno, marrone scuro. L'idrossido si ridiscioglie in idrossido di sodio dando ioni tipo PbO_3^{2-} .

Dal punto di vista analitico è importante lo ione Pb^{2+} . I sali di piombo sono per lo più difficilmente solubili o insolubili in acqua, ma si sciolgono in acido nitrico diluito.

CHIMICA E COMPOSTI DEL PIOMBO

Gli idrossidi di sodio e di potassio precipitano l'idrossido di piombo bianco solubile in un eccesso di reattivo per formazione del complesso:

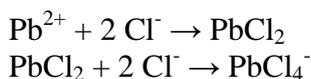


L'ammoniaca precipita l'idrossido bianco poco solubile in acqua e in un eccesso di reattivo.

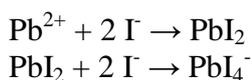
Il fosfato precipita il fosfato di piombo bianco insolubile in acido acetico ma solubile in acido nitrico:



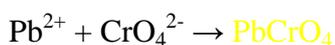
L'acido cloridrico o i cloruri solubili precipitano il cloruro di piombo bianco cristallino, difficilmente solubile in acqua fredda, facilmente in acqua bollente: per raffreddamento della soluzione si separa nuovamente il cloruro di piombo in forma di aghi o laminette. Molto più facilmente che nell'acqua il cloruro di piombo è solubile nell'acido cloridrico concentrato per formazione di complessi solubili:



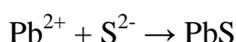
Lo ioduro di potassio precipita lo ioduro di piombo giallo solubile in eccesso di ioduro per formazione di complessi:



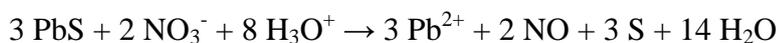
I cromati alcalini precipitano cromato di piombo giallo insolubile in acido acetico e solubile in acido nitrico e idrossido di sodio:



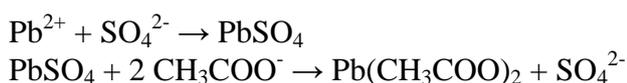
Lo ione solfuro produce un precipitato nero di solfuro di piombo:



Il solfuro di piombo è solubile in acido nitrico diluito bollente:



L'acido solforico e i solfati alcalini producono un precipitato di solfato di piombo, poco solubile in acqua, ma solubile in NaOH e in acetato di ammonio:



Un bel cristallo di galena. La galena è costituita da solfuro di piombo, PbS

RICERCA ANALITICA DEL PIOMBO

La soluzione nitrica del primo gruppo analitico viene trattata con HCl e freddo. Si ottiene un precipitato bianco di PbCl_2 . Si lava con acqua bollente il precipitato e, alla soluzione contenente ioni Pb^{2+} , viene aggiunto cromato di potassio; un precipitato giallo di cromato di piombo conferma lo ione Pb^{2+} .

METALLI I CUI CATIONI PRECIPITANO CON LO IONE SOLFURO

Appartengono a questo gruppo numerosi cationi fra i quali prenderemo in considerazione: il mercurio(II), il piombo(II), il rame(II), il bismuto(III), lo stagno(II) e (IV), l'antimonio(III) e (V).

Non vengono trattati il cadmio(II) e l'arsenico(III) perchè data la loro tossicità non è possibile utilizzarli in un laboratorio didattico, come precisato nel DL 626/94 e successive modifiche.

Il gruppo viene suddiviso, secondo la metodica classica in due sottogruppi che erano detti dei solfosidi e delle solfoanidridi, in riferimento al fatto che i composti con lo ione solfuro possano essere di tipo ionico o molecolare.

Il piombo(II) non precipita completamente come cloruro, vista la solubilità non particolarmente bassa di quest'ultimo in soluzione cloridrica, per cui tutto il catione che rimane in soluzione precipita in questo secondo gruppo.

Per la trattazione di piombo(II) e mercurio(II) si rimanda a quanto già detto precedentemente.

RAME



Un campione di Covellite, CuS , dalla miniera "Clara" di Oberwolfach, Germania.
Fotografia di Joachim Burow.

È il ventinovesimo elemento del sistema periodico e il primo metallo a essere “estratto” chimicamente dalle rocce che lo contenevano e a essere utilizzato per utensileria, ornamento e scopi militari. La sua importanza nella storia dell'umanità è tale da aver dato il suo nome a un'epoca storica: “età del rame”.

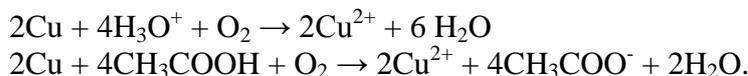
Il simbolo Cu deriva dal latino cuprum, usato da Plinio per indicare la provenienza: “(bronzo) di Cipro”.

Ha configurazione elettronica $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ e forma composti in due diversi stati di ossidazione: +1 e +2.

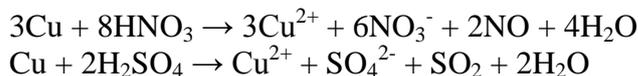
Fa parte del gruppo 11 (IB) assieme all'argento ($Z = 47$) e all'oro ($Z = 79$). Tutti e tre questi metalli hanno temperature di fusione elevate ($> 1000\text{ }^\circ\text{C}$), volume atomico piccolo (vicino quello dei gas nobili, i più piccoli di tutto il sistema periodico), densità elevata, sono duttili e malleabili e buoni conduttori di elettricità. Quest'ultimo punto è l'unico che hanno in comune con i metalli alcalini (gruppo 1 o IA). Sono tutti e tre poco ossidabili e tanto meno ossidabili al crescere del loro numero atomico. Nessuno dei tre è ossidato dallo ione idronio (H_3O^+) e per la loro dissoluzione richiedono acidi ossidanti. Il rame si scioglie anche in acidi non ossidanti ma in presenza di aria; il rame e l'argento si sciolgono bene in acido nitrico e in acido solforico caldo, che vengono in parte ridotti a NO e SO_2 . L'oro non si scioglie neppure in acido nitrico ma solo in acido cloridrico in presenza di ossidanti (acqua regia, acido cloridrico + cloro, etc.). Il rame ha un'elevata affinità verso l'ossigeno e forma a caldo CuO che, oltre i $900\text{ }^\circ\text{C}$, passa a Cu_2O ; l'argento ha pochissima affinità per l'ossigeno ma annerisce all'aria per azione di tracce di composti solforati, che formano il solfuro d'argento (Ag_2S); l'oro si conserva inalterato all'aria anche a caldo. Tutti e tre questi elementi formano composti di coordinazione molto stabili con tutti i principali leganti.

Il rame è il ventiseiesimo elemento della crosta terrestre in ordine di abbondanza ($7 \times 10^{-3}\%$ m/m) e si trova prevalentemente come solfuro; i suoi minerali più importanti sono la calcopirite FeCuS_2 , la calcocite Cu_2S e le tetraedrici: solfoarseniti e solfoantimoniti di rame $\text{Cu}_3(\text{SbS}_4)_2$ e $\text{Cu}_3(\text{AsS}_4)_2$. Il rame metallico ha un caratteristico colore rosa salmone, è molto meno duro del ferro ma assai duttile e malleabile. Non viene sciolto dagli acidi non ossidanti ma non può essere considerato un metallo nobile in quanto all'aria secca si ricopre lentamente di un sottile strato di solfuro nero e all'aria umida di una patina di carbonato basico del tipico colore verde chiamato appunto verderame.

In presenza di aria si scioglie più o meno rapidamente in tutti gli acidi compresi quelli organici:



L'acido nitrico e l'acido solforico concentrato a caldo lo attaccano direttamente:

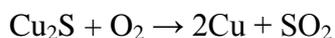


Data la sua elevata conducibilità termica ed elettrica esso è usato per produrre pentole a caldaie e in elettrotecnica, in quanto è il miglior conduttore di elettricità dopo l'argento. È utilizzato anche per costruire oggetti ornamentali e in oreficeria per fare una particolare lega con l'oro, detta "oro rosso" (Au 750/1000 – Cu 250/1000), conferendo durezza e resistenza meccanica al metallo più nobile che, se puro, è troppo tenero e si rovina facilmente in superficie perdendo lucentezza.

Altre leghe importanti sono gli *ottoni* (Zn da 150 a 350/1000) e i *bronzi* (Sn da 50 a 180/1000). In elettrotecnica va utilizzato purissimo ($>999,9/1000$) perché la presenza di impurezze ne aumenta notevolmente la resistenza elettrica.

Il rame è tossico in quantità elevata ma è indispensabile alla vita dell'uomo e degli animali superiori. Nella clorofilla delle foglie favorisce il processo della fotosintesi, attraverso cui le piante producono il loro nutrimento.

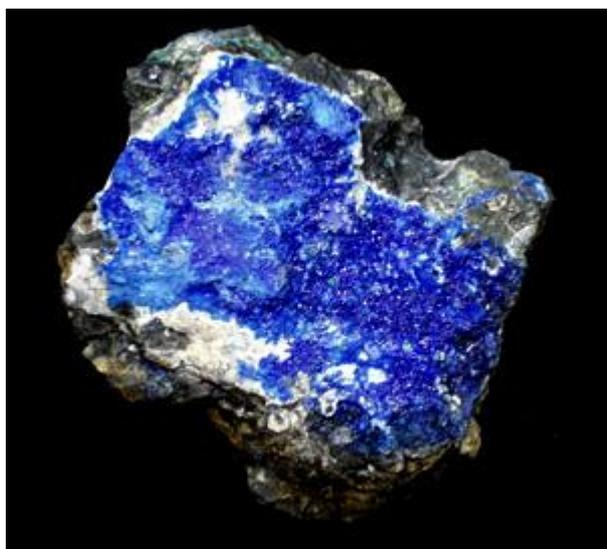
Dalla calcopirite il rame viene trasformato in solfuro Cu_2S (metallina) mentre la maggior parte del ferro diventa metasilicato FeSiO_3 e passa nella scoria che viene scartata. La metallina non miscibile con la scoria si separa per la maggior densità e viene successivamente convertita in rame greggio detto "rame nero":



Il diossido di zolfo è recuperato ed utilizzato per produrre acido solforico. Il rame prodotto è puro al 98-99% e viene ulteriormente affinato termicamente, fondendolo e poi riducendolo mediante introduzione nel forno di legno di pino verde.

Dopo l'affinazione termica il rame ottenuto è detto "rame rosetta" e può essere usato per pentole e caldaie. Per l'uso in elettrotecnica vi è invece bisogno di una ulteriore affinazione elettrolitica dopo la quale il rame ottenuto è puro al 99,994%.

CHIMICA E COMPOSTI DEL RAME



Un campione di azzurrite. L'azzurrite ha composizione $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$

Nei composti che lo contengono il rame si trova negli stati d'ossidazione I e II. Il rame(II) è stabile anche in soluzione acquosa, mentre il rame(I) non esiste in soluzione acquosa, in quanto a pH ~ di 2 si separa come idrossido CuOH che a pH maggiore diventa ossido di rame(I) Cu_2O , mentre a pH < di 2 disproporziona in rame(II) e rame metallico. Il catione Cu^+ può esistere in soluzione solo come complesso con ioni alogenuro o cianuro, dialogenocuprati(I) $[\text{CuCl}_2]^-$ e $[\text{CuBr}_2]^-$ e dicianocuprato(I) $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$.

Tutti i sali di rame(I) devono essere poco solubili in acqua o devono contenere il rame(I) sotto forma di composto di coordinazione.

CuCN , CuCl , CuBr , CuI , CuSCN sono tutti poco solubili e di colore bianco, Cu_2S è nero e precipita anche in HCl 6 mol/L; è solubile solo in HCl al 37% per formazione del diclorocuprato(I).

Solo lo ione cianuro è in grado di sciogliere Cu_2S per formazione dello ione dicianocuprato(I).

Lo ione rame(II) è stabile in soluzione acquosa per formazione del complesso tetraacquorame(II) di colore azzurro $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. È quest'ultimo che dà il tipico colore azzurro alle soluzioni di rame(II) ed ai sali idrati dello stesso ione.

Cu^{2+} è in soluzione acquosa a pH < 5; a pH compreso fra 5 e 14 precipita come idrossido di rame(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, mentre a pH > 14 si ridiscioglie per formazione di diossocuprato(II) $[\text{CuO}_2]^{2-}$.

Il rame(II) forma numerosi composti di coordinazione, importante è il tetraamminorame(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ azzurro intenso. I complessi con lo ione cianuro sono invece poco stabili e distrutti per riduzione.

Il solfuro di rame(II) è poco solubile e precipita anche in soluzione di HCl 1 mol/L. Quindi il rame(II) può essere separato dalle soluzioni che lo contengono sia come idrossido sia come solfuro. Il solfuro rameico viene ridisciolto solo in parte con solfuro d'ammonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ per formazione di tetraamminorame(II).

Altro composto poco solubile e colorato è il sale doppio di rame(II) e potassio del complesso esacianoferrato(II) $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Questo composto è utile per riconoscere la presenza del rame(II) in soluzione acquosa.



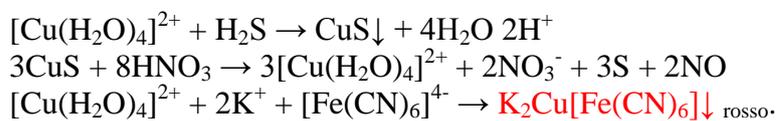
Rame metallico nativo. E' il solo metallo comune colorato, il metallo puro ha un colore rosso, mentre nelle sue leghe il colore va dal bianco (argenti al nichel e cupro-nichel) al giallo oro.

RICERCA ANALITICA DEL RAME

Per la ricerca analitica del rame il saggio più veloce e più utile è il “saggio alla fiamma”, in quanto come già detto il rame(II) se eccitato termicamente colora la fiamma di un caratteristico e praticamente inconfondibile verde smeraldo.

Dalle soluzioni che lo contengono può essere separato come idrossido o come solfuro.

Si procede separandolo come solfuro a pH < 1 aggiungendo alla soluzione qualche goccia di soluzione di sodio solfuro. Dopo trattamento con solfuro d'ammonio rimane precipitato assieme al piombo(II) ed al mercurio(II). Viene sciolto in acido nitrico 6 mol/L, trasformato in tetraamminorame(II) con ammoniaca 6 mol/L e fatto precipitare, dopo aver acidificato con HCl 2 mol/L, con soluzione di potassio esacianoferrato(II), dando un precipitato di colore rosso indicativo della presenza del rame.



BISMUTO



Bismuto nativo è ancora presente su questo campione di un minerale di alterazione

È l'elemento numero 83 del sistema periodico, è noto come metallo fin dal 1500 e riveste interesse nella preparazione di leghe fusibili e per i suoi usi in medicina. Fa parte del gruppo 15 (V A) e, come già detto precedentemente, è un vero e proprio metallo nobile di colore argenteo, bassofondente (273 °C) e molto stabile all'aria a freddo e agli acidi non ossidanti. La sua configurazione elettronica è: [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s² 6p³; il principale stato d'ossidazione +3 e, raramente, anche +5, nel qual caso è un forte ossidante.

Il suo nome è di derivazione piuttosto incerta; l'etimologia più accreditata ci riporta al nome dato da Paracelso, nome latinizzato del medico svizzero Theophrastus Bombastus von Hohenheim (1493 - 1541), che l'avrebbe chiamato bisemutum da Wissmut perché estratto (gemutet) in Sassonia, nella località di S. Giorgio nei prati (in den Wiesen). Tuttavia il nome dell'elemento compare già nel 1400, cioè prima della nascita di Paracelso. Altri legano l'etimologia del termine bismuto alla parola tedesca Weissmuth = materia bianca. In effetti allo stato elementare il bismuto è un metallo lucente di colore bianco con sfumature rosate che permettono di distinguerlo dall'antimonio. La proposta appare debole e vale aggiungere quella di A. Pézard (1952): dal greco psimùthion "biacca", cioè sostanza colorante bianca.

Il bismuto è un elemento piuttosto raro in natura, ancor più dell'arsenico e dell'antimonio, con il 2·10⁻⁵%_{m/m} della crosta terrestre. Il minerale più importante è il trisolfuro (bismutite) Bi₂S₃. Nei suoi composti assume stato d'ossidazione (III) e raramente (V); in quest'ultimo stato è un forte ossidante.

Il bismuto può essere ottenuto come metallo in due modi diversi: o per riduzione dell'ossido con il carbone o per fusione, sempre dell'ossido, con potassio cianuro. Quest'ultimo modo è utilizzato per preparare il metallo in laboratorio.

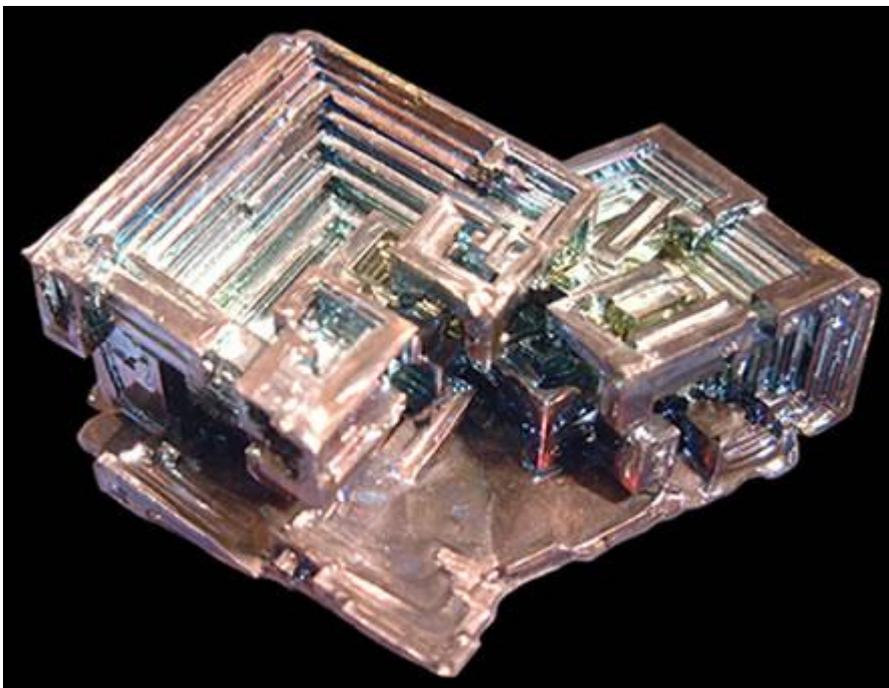
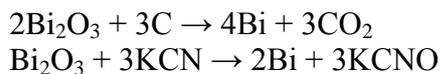
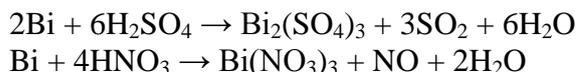


Immagine di un cristallo di bismuto preparato nei laboratori della Sidech, un'impresa belga specializzata nel recupero del bismuto dai residui della lavorazione del piombo e da scarti industriali. Nelle due immagini sotto gli impianti della Sidech

CHIMICA E COMPOSTI DEL BISMUTO

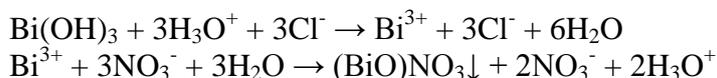
Il bismuto è attaccato dagli acidi ossidanti che formano i Sali di bismuto(III).



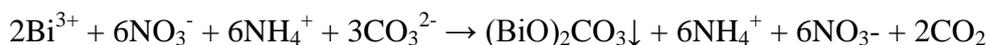
L'ossido di bismuto(III) ha deboli proprietà basiche, è di colore giallo e si può ottenere ossidando il metallo con aria calda.

L'idrossido, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, è bianco gelatinoso e precipita trattando le soluzioni dei sali solubili di bismuto(III) con alcali o con ammoniaca. Ha deboli proprietà basiche, come l'ossido, e analogamente a quest'ultimo si scioglie negli acidi.

I sali di bismuto(III), solubili a pH acido, precipitano in acqua sottoforma di sali basici, similmente all'antimonio(III).



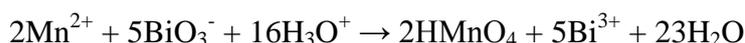
Dalle soluzioni di nitrato di bismuto(III) per trattamento con soluzione di carbonato d'ammonio precipita il carbonato basico di bismuto, che ha proprietà antiacide e si usa come tale a scopo medico: infatti esso ricopre la mucosa gastrica senza essere assorbito.



I composti di bismuto(V) sono difficili da ottenere perché il bismuto(V) è un fortissimo ossidante. Si può ottenere del triossobismutato(V) di sodio aggiungendo una soluzione di sodio ipoclorito a una sospensione alcalina di idrossido di bismuto.



Il triossobismutato(V) è in grado di ossidare i sali di manganese in acido permanganico.



RICERCA ANALITICA DEL BISMUTO

Il bismuto viene ricercato al secondo gruppo analitico assieme al mercurio(II), al rame(II), al piombo(II), all'antimonio(III) e (V), allo stagno(II) e (IV), precipitandolo come solfuro dalla soluzione cloridrica tamponata a pH 2 con acetato d'ammonio.

Dopo trattamento del precipitato con soluzione al 20% di solfuro d'ammonio, il solfuro di bismuto(III), rimane precipitato e si analizza nel sottogruppo che era detto dei solfossidi, assieme al solfuro di piombo(II) di mercurio(II) e di rame(II).

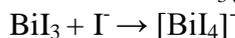
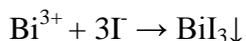
IL precipitato viene trattato con soluzione di acido nitrico 6 mol/L a bagnomaria. Passano in soluzione: Pb^{2+} , Cu^{2+} e Bi^{3+} . Si tratta quindi con soluzione di ammoniaca 6 mol/L e si forma un precipitato bianco di idrossido di piombo(II) e di idrossido di bismuto(III).



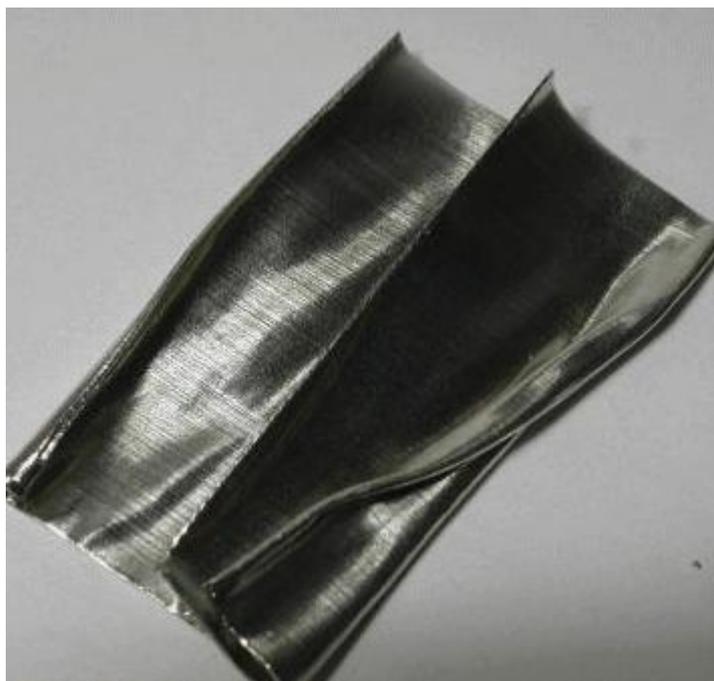
Si tratta quindi con soluzione di acido solforico 2 mol/L; il piombo rimane sul fondo come precipitato di solfato di piombo(II) mentre il bismuto passa in soluzione.



La presenza di Bi^{3+} viene confermata aggiungendo acido cloridrico e soluzione di ioduro di potassio: si forma un precipitato nero di triioduro di bismuto solubile in eccesso di reattivo per formazione di tetraiodobismutato(III) di colore rosso viola.



STAGNO

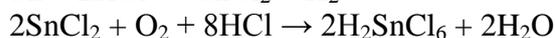
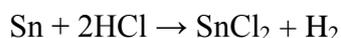


Foglio di stagno metallico

È l'elemento numero 50 del sistema periodico. Fa parte del gruppo 14 (IV A) assieme al carbonio, al silicio, al germanio e al piombo. Il carbonio è un non metallo, silicio e germanio sono dei semimetalli, stagno e piombo dei metalli. Il carattere metallico, nel gruppo, cresce al crescere del numero atomico. La sua configurazione elettronica è $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$ e i suoi stati di ossidazione più importanti sono +2 e +4. Metallo di colore bianco argenteo, tenero e duttile, bassofondente ($231,8^\circ\text{C}$) e usato soprattutto per leghe quali i bronzi (Sn 90 – 200/1000 e Cu 910 – 800/1000) e la lega dei saldatori (Sn 400 – 700/1000 e Pb 600 – 300/1000), per rivestimenti elettrici e per la produzione della latta. I suoi sali vengono usati soprattutto come “mordenti” in tintoria e nella carica della seta. I comuni composti non sono tossici in quanto non vengono assimilati, mentre sono tossici i derivati metallorganici e il tetraidruro (SnH_4) o stannano.

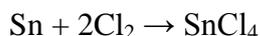
Il nome deriva dal latino *stagnum*, ritenuto comunemente di origine gallica, attraverso *stagnare*: “formare uno strato statico”. Plinio il Vecchio in riferimento ad una lega tra argento e piombo usò il latino *stannum* da cui deriva il simbolo Sn.

Lo stagno è un metallo di media abbondanza in natura dato che rappresenta circa lo 0,004 % m/m della crosta terrestre e si trova soprattutto come cassiterite (SnO_2). Viene sciolto dagli acidi forti che lo ossidano a stagno(II) (o ione stannoso); i composti di stagno(II), per azione dell'ossigeno dell'aria, o di altri ossidanti, vengono trasformati in quelli di stagno(IV) (o stannici).

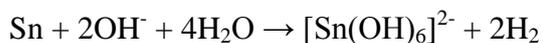


In presenza di stagno metallico lo stato d'ossidazione stabile è quello di stagno(II).

Gli acidi organici e l'ossigeno a temperatura ambiente non attaccano lo stagno metallico, mentre gli alogeni cloro e bromo agiscono già a freddo dando i tetraalogenuri.



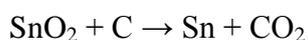
Anche gli alcali forti, a caldo sciolgono lo stagno metallico formando gli esaidrossostannati(IV).



L'acido nitrico concentrato lo attacca vivacemente formando un idrato del diossido di stagno detto acido metastannico.



Viene preparato riducendo con carbone la cassiterite opportunamente concentrata.



Il metallo greggio è impuro per la presenza di ferro e altri metalli, viene fuso alla temperatura più bassa possibile e in questo modo il ferro e gli altri metalli formano leghe solide che si separano dalla massa liquida. Alternativamente può essere raffinato per elettrolisi in soluzione solforica.

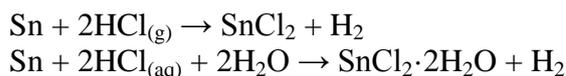
CHIMICA E COMPOSTI DELLO STAGNO



Un campione di cassiterite (SnO_2)

Gli stati d'ossidazione dello stagno nei suoi composti sono due: stagno(II) e stagno(IV).

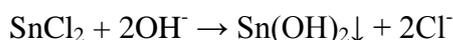
Il composto più noto dello stagno(II) è il cloruro stannoso che si ottiene anidro per azione del cloruro di idrogeno gassoso sul metallo e idrato per azione dell'acido cloridrico acquoso.



Il carattere ionico del composto SnCl_2 è scarso e da questo conseguono una bassa temperatura di fusione e di ebollizione (243 °C e 605 °C). In acqua viene dissociato idratandosi; un eccesso di acido cloridrico lo stabilizza, formando acido tetraclorostannico(II).



Il cloruro di stagno(II) ha proprietà riducenti ed è usato per questo scopo nella sintesi organica e come reagente analitico. All'aumentare del pH forma l'idrossido di stagno(II), bianco, anfotero, poco solubile in acqua. In eccesso di alcali si scioglie dando lo ione tetraidrossostannato(II).

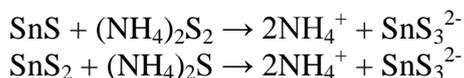


RICERCA ANALITICA DELLO STAGNO

Lo stagno si ricerca in soluzione sia nello stato d'ossidazione (II) sia nello stato d'ossidazione (IV). Lo si separa facendolo precipitare come solfuro poco solubile al secondo gruppo analitico, il solfuro di stagno(II), SnS , precipita come sale di colore bruno, mentre il solfuro di stagno(IV), SnS_2 , come sale di colore giallo.

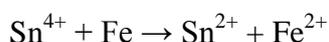
Entrambi i sali sono poco solubili in acidi, infatti precipitano in soluzione cloridrica a pH 2 tamponato con acetato d'ammonio, mentre sono solubili in soluzione di solfuro d'ammonio, questo comportamento è analogo a quello dell'antimonio(III) e (V) e dell'arsenico(III) e (V). Questi cationi fanno parte del sottogruppo del secondo gruppo, che era detto delle solfoanidridi.

Il solfuro di stagno(II) e il solfuro di stagno(IV) sono solubili in soluzione di solfuro e polisolfuro d'ammonio per formazione di tritiostannato(IV).

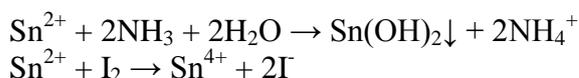


Una volta riportato in soluzione lo stagno, si tratta la soluzione con acido cloridrico 6 mol/L a bagnomaria fino a completa eliminazione di H_2S . Si procede quindi dividendo la soluzione in due aliquote, una per la ricerca dello stagno e una per la ricerca dell'antimonio.

Per lo stagno si aggiunge alla soluzione ferro in polvere, si centrifuga e si scarta il precipitato. Dopo questo passaggio tutto lo stagno in soluzione è in stato d'ossidazione (II).



Quindi si tratta con soluzione di ammoniaca 2 mol/L e si forma un precipitato bianco di diidrossido di stagno. Oppure si aggiunge una goccia di soluzione a una soluzione di I_2/KI e salda d'amido e si vede la decolorazione della soluzione.



ANTIMONIO



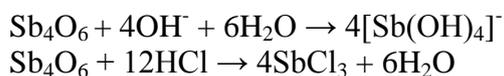
Un campione di antimonio elementare

È l'elemento numero 51 del sistema periodico. Fa parte del gruppo 15 (V A) e la sua configurazione elettronica è: $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^3$; nei composti che lo contengono assume principalmente gli stati d'ossidazione +3 e +5. Del gruppo 15 fanno parte anche l'azoto e il fosforo (non metalli), l'arsenico (semimetallo) ed il bismuto che è l'elemento con il maggior carattere metallico. Semimetallo, esiste in due forme allotropiche una, simile al fosforo bianco e all'arsenico rosso, detta antimonio giallo, è estremamente instabile e una stabile dall'aspetto metallico, con temperatura di fusione di $630\text{ }^\circ\text{C}$. È usato soprattutto per l'indurimento del piombo nelle leghe per i pallini da caccia e dello stagno nella lega detta peltro. Noto sin dall'antichità, il suo nome proviene dal latino medievale *antimonium*. Poiché i monaci usavano questo elemento con lo scopo di evitare o almeno ridurre gli spiacevoli effetti del digiuno (con il risultato di procurarsi un avvelenamento da antimonio spesso letale), fu così che alcuni speculatori videro nel nome antimonio una parola composta dal greco "anti" = contro e "mónos" = uno che vive da solo, cioè letteralmente "contro il monaco", ma questa ipotesi è priva di fondamento. Piuttosto si può vedere nella parola *antimonium*, sulla base di una lettura più inerente alle proprietà di questo elemento, il concetto di "metallo che si trova raramente da solo", cioè allo stato nativo, com'è vero.

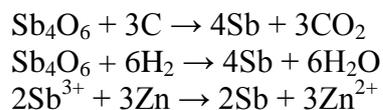
Diversa è l'origine etimologica del simbolo chimico Sb, legato alla parola latina *stibium* per la sua derivazione dal minerale stibnite (per la verità un cosmetico a base di antimonio usato anticamente per tingere di nero le sopracciglia) e ciò spiega la discrepanza così forte esistente tra simbolo chimico e nome dell'elemento.

La sua abbondanza in natura è di circa lo 0,0001% m/m e il suo minerale più importante è il trisolfuro o stibnite (Sb_2S_3).

Nei suoi composti assume due stati d'ossidazione, (III) e (V), bruciato con eccesso di aria forma un ossido misto di formula Sb_2O_4 ($\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$), mentre in difetto di aria forma l'ossido di antimonio(III) di formula Sb_4O_6 . Quest'ultimo è anfotero e pochissimo solubile in acqua, ma solubile in basi per formazione degli idrossoantimonati(III) $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$ e in acidi per formazione del catione Sb^{3+} .



Può essere ottenuto per riduzione degli ossidi con carbone o con idrogeno e dalle soluzioni dei sali di antimonio(III) per elettrolisi o cementazione con metalli riducenti.



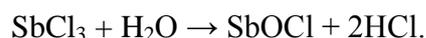
CHIMICA E COMPOSTI DELL'ANTIMONIO



Un campione di stibnite (Sb_2S_3)

I sali di antimonio(III) sono dei composti ionici con la presenza del catione Sb^{3+} . Questo precipita già a pH neutro sotto forma di idrossido di antimonio(III), $\text{Sb}(\text{OH})_3$, che si ottiene anche acidificando la soluzione contenente il tetraidrossoantimonato(III).

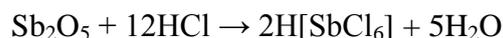
Il cloruro di antimonio(III) sciolto in acqua, quando non vi sia presente un eccesso di acido, precipita come sale basico SbOCl , come già detto per il bismuto.



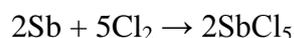
Tra i composti dell'antimonio(V) il più importante è l'acido antimonico $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Esso si ottiene in forma di polvere bianca, insolubile in acqua, ossidando Sb_4O_6 con acido nitrico. L'acido antimonico è probabilmente un polimero senza un grado di idratazione definito, ma i suoi sali contengono sicuramente l'anione esa-idrossoantimonato(V) $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$.

L'acido antimonico disidrata facilmente dando il pentaossido di diantimonio, che riscaldato da origine all'ossido misto Sb_2O_4 .

Per azione dell'acido cloridrico in eccesso sull'acido antimonico o sugli antimonati(V) si ottiene l'acido esacloroantimonico(V) $\text{H}[\text{SbCl}_6]$

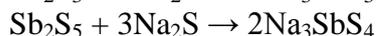


L'antimonio metallico reagisce con il cloro formando il pentacloruro di antimonio, SbCl_5 .



Le soluzioni di antimonio(III) e degli alogenoantimonati(V) per azione del solfuro di idrogeno precipitano i solfuri di antimonio Sb_2S_3 e Sb_2S_5 , di colore arancione e poco solubili in acqua e negli

acidi diluiti. Con solfuri alcalini o solfuro d'ammonio passano in soluzione dando tioantimonati(III) e (V).



RICERCA ANALITICA DELL'ANTIMONIO

L'antimonio (III) e (V), presenti in una soluzione, si ricercano al secondo gruppo analitico separandolo come solfuro poco solubile.

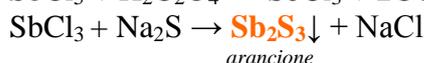
Esso viene poi separato da mercurio(II), piombo(II), rame(II) e bismuto(III) assieme allo stagno(II) e (IV) e ricercato nel sottogruppo che era detto delle solfoanidridi.

La separazione si esegue trattando il precipitato del II gruppo con soluzione di solfuro d'ammonio al 20%, come già visto per lo stagno. L'antimonio passa in soluzione come tritioantimoniato(III) e tetratioantimoniato(V).



La soluzione si tratta a bagnomaria con acido cloridrico 6 mol/L fino a completa scomparsa dell'acido solfidrico, controllata con cartina all'acetato di piombo.

L'antimonio, se presente in soluzione viene confermato trattando con una soluzione satura di acido ossalico e poi con solfuro di sodio. Si forma un precipitato di Sb_2S_3 di colore arancione.



METALLI I CUI CATIONI PRECIPITANO CON LO IONE IDROSSIDO

Questo gruppo è stato storicamente suddiviso in due gruppi distinti, uno, il "terzo gruppo analitico" è formato dai cationi ferro(III), alluminio(III) e cromo(III) che precipitano con lo ione idrossido in soluzione ammoniacale a pH 9 – 10, l'altro, il "quarto gruppo analitico" è formato dagli ioni zinco(II), manganese(II), cobalto(II) e nichel(II) che non precipitano con lo ione idrossido in soluzione ammoniacale in quanto formano con l'ammoniaca composti di coordinazione solubili.

Al terzo gruppo, se presente, può precipitare come idrossido anche il manganese(II), ma il riconoscimento del manganese(II), viene effettuato al IV gruppo analitico, assieme allo zinco, al cobalto e al nichel, con i quali ha in comune la formazione di idrossidi poco solubili e di complessi ammoniacali solubili.

Ricordiamo qui che la presenza del manganese può essere riconosciuta anche come ione permanganato (per il quale è stato proposto il saggio al cocchio),

ALLUMINIO



Alluminio allo stato metallico

È l'elemento numero 13 del sistema periodico ed appartiene al gruppo 13 (III A) assieme al boro, al gallio, all'indio e al tallio; la sua configurazione elettronica è $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$. È un elemento nettamente metallico che dà facilmente origine al catione Al^{3+} in tutti i suoi composti.

Il suo nome fu coniato da Davy nel 1812 che lo chiamò *aluminium* da *alumen*, *alum*, sale amaro, poi modificato in *aluminium*, quindi in alluminio. Mette conto ricordare che *aluminium* è attestato nel latino medievale dalla curia romana del 1332 nel significato di "allume". Quest'ultima sostanza, nota ai romani ed usata in tintoria per fissare i colori, è un sale di composizione $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$.

L'alluminio metallico, ottenuto da Woeler nel 1827, è un metallo di colore argenteo, assai leggero ($2,71 \text{ g/cm}^3$), duttile, malleabile e resistente all'ossidazione nonostante sia avidissimo di ossigeno, col quale si combina a tutte le temperature. L'ossidazione superficiale forma uno strato sottilissimo che protegge il metallo sottostante e gli permette di rimanere inalterato in tutte le condizioni. Per la sua alta affinità verso tutti i metalli viene usato in numerose e diverse leghe. È un ottimo conduttore di elettricità e calore e può, in certi casi, essere usato al posto del rame per questi scopi. Che venga misurato in termini di quantità o di valore, l'uso dell'alluminio oltrepassa quello di tutti gli altri metalli ad eccezione del ferro, ed è importante praticamente in tutti i segmenti dell'economia mondiale.

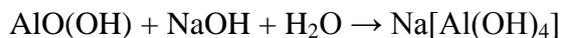
L'alluminio è il più abbondante dei metalli presenti nella litosfera, costituisce l'8,1% m/m della crosta terrestre. La maggior parte di esso si trova nei feldspati, di cui il più importante è l'ortoclasio $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$. Il suo minerale più importante è però la bauxite, un ossido idrato di composizione approssimata $\text{AlO}(\text{OH})$ contenente sempre ossido di ferro, silice e talvolta diossido di titanio. Da questo minerale si ricava l'alluminio metallico.

Per un periodo l'alluminio costò più dell'oro, ma i prezzi scesero fino a collassare quando nel 1889 venne scoperto un facile metodo di produzione. Solo in questa data infatti venne messo a punto, in Francia da Heroult e in America da Hall, il metodo elettrolitico di produzione del metallo da allumina (ossido di alluminio, Al_2O_3).

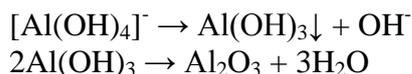
L'alluminio è un metallo reattivo e non può essere prodotto dalla bauxite tramite riduzione con carbonio, come si fa con il ferro. Viene invece prodotto con un procedimento a 2 stadi:

1. Produzione di allumina Al_2O_3 dalla bauxite.
2. Elettrolisi di allumina fusa in criolite.

L'allumina si ottiene trattando la bauxite con idrossido di sodio concentrato a caldo, che reagendo con l'alluminio produce idrossido di alluminio, che calcinato a 1200 °C si decompone in ossido di alluminio e idrogeno. Oggi questa operazione rientra all'interno del ciclo di lavorazione detto processo Bayer.



$[\text{Al(OH)}_4]^-$ è solubile e viene separata dagli ossidi di ferro e titanio per filtrazione. Questi ultimi vengono recuperati. Dalla soluzione si fa cristallizzare l'idrossido di alluminio che viene filtrato e calcinato.



La soluzione basica contenente tetraidrossialuminato(III) viene riportata all'attacco della bauxite, mentre l'allumina viene elettrolizzata dopo averla sciolta in un bagno fuso di *criolite* (esafluoroalluminato(III) di sodio, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$).

Si opera a circa 1000 °C in celle di ferro rivestite di grafite che costituiscono il catodo. L'anodo è formato da barre di grafite. Il processo globale è:



La criolite è indispensabile perchè funziona da elettrolita e perchè abbassa la temperatura di fusione dell'allumina; essa non viene decomposta perchè il fluoruro è meno ossidabile dell'ossido e il sodio(I) è meno riducibile dell'alluminio.

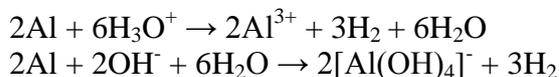
CHIMICA E COMPOSTI DELL'ALLUMINIO



Un magnifico campione di corindone, ossido di alluminio Al_2O_3 ; Il corindone può essere rosso (var. rubino), blu (var. zaffiro), arancio (var. padparadshah), bianco, giallo, bruno, grigio; sono possibili sfumature di viola, verde e rosa.

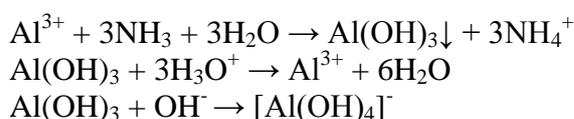
L'alluminio ha una grandissima affinità per l'ossigeno, è facilmente ossidabile ma è stabile all'aria perché forma un sottilissimo strato protettivo di ossido che lo passiva all'ulteriore ossidazione.

Ha un carattere anfotero ed è attaccato sia dagli acidi sia dalle basi. Non è però sciolto dall'acido nitrico a freddo perché lo passiva.



Anche l'acqua potrebbe attaccarlo ma si forma lo strato passivante; solo in presenza di mercurio, che amalgamandosi all'alluminio, impedisce la formazione dello strato passivante, l'acqua lo scioglie direttamente.

Al^{3+} in soluzione basica a pH 9 precipita come $\text{Al}(\text{OH})_3$ bianco; l'idrossido è solubile sia in eccesso di base sia in acidi.



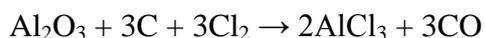
Lasciato riposare dopo la precipitazione diventa via via insolubile negli acidi e nelle basi per un processo di polimerizzazione con formazione di ponti a ossigeno fra atomi di alluminio.

Calcinando l'idrossido si ottiene l'allumina che è un refrattario molto pregiato per forni e crogiuoli (T fusione: 20050 °C) ed ha parecchi usi in chimica analitica come fase stazionaria per cromatografia. Essa è solubile in acido solforico.

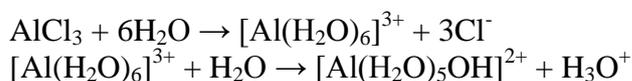
Il solfato d'alluminio cristallizza dalle soluzioni come sale idrato ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$); in presenza di cationi alcalini forma allumi, sali doppi di formula $\text{MeAl}(\text{SO}_4)_2$ (con $\text{Me} = \text{Na}$ o K). Altri cationi trivalenti come il ferro(III) ed il manganese(III) fanno la stessa cosa.

Date le piccole dimensioni e l'alta carica del catione Al^{3+} esso è un acido forte in acqua nel senso della definizione di Lewis.

AlCl_3 anidro è un acido forte e si può ottenere per reazione al calor rosso tra allumina, carbone e cloro. Esso, per le sue proprietà è usato in grandi quantità nell'industria della sintesi organica e in quella petrolchimica.



AlCl_3 è dimero allo stato di vapore (Al_2Cl_6). In acqua la sua acidità può essere spiegata nel senso di Brønsted con le seguenti reazioni:



Altri composti interessanti sono gli idruri di alluminio e i tetraidruoalluminati(III). Essi sono molto utilizzati nella chimica organica di sintesi come riducenti.





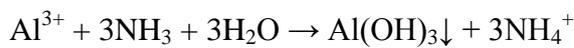
Uno zaffiro. Il nome deriva dal latino saphirus; è senz'altro una delle pietre più famose della storia ed ancora attualmente il suo nome indica una tonalità di blu (anche Dante ne fa uso nella Divina Commedia "Dolce color d'oriental zaffiro"). Ad inizio novecento in California furono trovati giacimenti di zaffiro, ma si sbagliarono, era benitoite, minerale che può vantare un colore simile allo zaffiro .

RICERCA ANALITICA DELL'ALLUMINIO

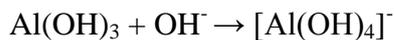
L'alluminio(III) in soluzione lo si separa al terzo gruppo analitico, assieme al ferro(III), al cromo(III) e al manganese(II), facendolo precipitare come idrossido.

Si parte eliminando l'acido solfidrico dalla soluzione proveniente dal secondo gruppo aggiungendo acido cloridrico 6 mol/L e riscaldando in bagnomaria. Si controlla l'avvenuta eliminazione di H₂S con cartina all'acetato di piombo.

Nella provetta, tenuta nel bagnomaria caldo, si aggiunge una soluzione di ammoniaca 6 mol/L fino a pH 9 garantito dalla formazione del tampone ammoniacale. L'alluminio, se presente, precipita come idrossido.



Al precipitato si aggiungono alcune gocce di soluzione di idrossido di sodio 2 mol/L e si porta all'ebollizione su fiamma libera. L'alluminio passa in soluzione come tetraidrossialuminato(III)



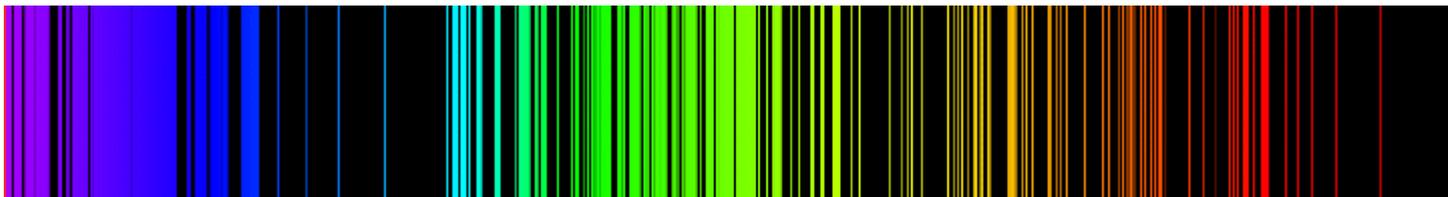
A questo punto si acidifica con acido acetico 2 mol/L e si aggiungono alcune gocce di alizarina S: se presente l'alluminio si forma una lacca rossa.

In alternativa si possono aggiungere alcune gocce di soluzione di cloruro d'ammonio e si fa bollire fino a eliminazione di ammoniaca: si forma un precipitato bianco di idrossido di alluminio.

Il test con l'alizarina S è preferibile.

Alizarina S: 1,2-diidrossiantrachinon-3-solfonato sodico.

FERRO



Spettro di emissione del ferro

È l'elemento numero 26 del sistema periodico, fa parte del gruppo 8 che presenta analogie sia in senso orizzontale, con i gruppi 9 e 10, sia in senso verticale. I gruppi 8, 9, 10 nel vecchio sistema di numerazione erano indicati come gruppo VIII B. Le analogie in senso orizzontale portano a considerare l'ottavo gruppo B formato da tre triadi: la triade di ferro, cobalto e nichel, quella di

rutenio, rodio, palladio e quella di osmio, iridio, platino. In senso verticale il gruppo 8 è formato da ferro, rutenio e osmio. Il ferro è l'elemento più reattivo del gruppo e sotto questo aspetto somiglia al suo vicino del gruppo 7, il manganese.

La configurazione elettronica del ferro è $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$ e i possibili stati di ossidazione dell'elemento, nei suoi composti, sono +2 e +3. Nella vecchia nomenclatura il catione Fe^{+2} era detto ferroso e il catione Fe^{+3} ferrico. Oggi si fa riferimento al metodo di Stock e si parla di ferro(II) e ferro(III). Può esistere anche un anione ferrato(VI), di formula FeO_4^{2-} , nel quale il ferro ha numero di ossidazione +6.

Il nome dell'elemento deriva dal latino *ferrum*, di etimologia incerta e la cui origine si perde nella storia.

I cationi ferro(II) e ferro(III) danno luogo in acqua ai corrispondenti idrossidi: $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$, di cui il primo è una base di media forza (tipo $\text{Mg}(\text{OH})_2$), mentre il secondo è una base debolissima e passa in soluzione solo a pH molto acido. Il catione Fe^{2+} è un debole riducente (tende a cedere un elettrone dando luogo a Fe^{3+}) mentre il catione Fe^{3+} è un debole ossidante (tende ad acquistare un elettrone dando luogo a Fe^{2+}), questo fa sì che l'ossidazione del ferro non porti a una passivazione (analogamente ad altri metalli come l'alluminio o il cromo) ma anzi si autoalimenti con il passare del tempo (reazione autocatalitica). Per questo è molto difficile trovare il ferro in natura come elemento, nonostante sia il quarto per abbondanza sulla crosta terrestre (4,75% m/m) e il primo all'interno dell'intero pianeta.

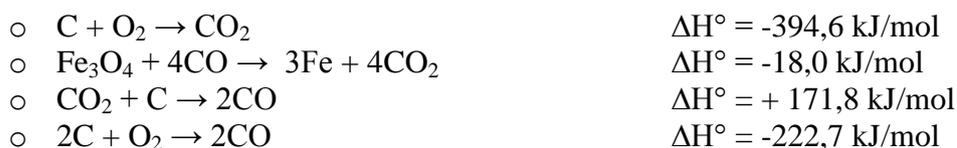
Il ferro sulla terra è presente in moltissime rocce; i suoi minerali più importanti sono l'ematite Fe_2O_3 , la limonite $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la magnetite Fe_3O_4 e la pirite FeS_2 . Nei primi due il ferro presente è ferro(III), la magnetite è un ossido misto (ferro(II) e (III)), mentre nella pirite (polisolfuro di ferro) il ferro è +2.

Biologicamente è molto importante e indispensabile alla vita, fa parte dell'emoglobina nella quale è coordinato da 4 doppietti elettronici donati da atomi d'azoto di gruppi pirrolici e può legare altri due atomi donatori di elettroni. Per questo funziona da trasportatore di ossigeno nel sangue degli organismi che praticano la respirazione cellulare.

Nella sua forma elementare è duttile e malleabile e di colore e lucentezza simili al platino. Si può preparare puro in piccole quantità riducendo l'ossido con idrogeno o per elettrolisi del solfato di ferro(II) in soluzione acquosa. Viene attaccato dall'aria umida e dall'acqua dando un ossido idrato di ferro(III), comunemente chiamato *ruggine*, di composizione $\text{FeO}(\text{OH})$. Questo ossido idrato trattiene l'umidità e il processo di ossidazione non si arresta in superficie.

Il processo di produzione del ferro avviene negli altiforni per riduzione del minerale magnetite con carbone. Il carbonio rimane mescolato in una lega solida con il ferro elementare conferendo ad esso maggiore proprietà di durezza. I prodotti degli altiforni sono la ghisa e gli acciai comuni; la ghisa è una lega ferro/carbonio con 30 – 60/1000 di carbonio. Gli acciai prodotti che presentano un tenore di C sino al 3% devono poi essere protetti dall'ossidazione perché altrimenti non resisterebbero all'attacco atmosferico.

Il processo metallurgico è basato sulle seguenti reazioni:



Questi equilibri sono interdipendenti e i gas in uscita sono formati da 25% CO , 25% N_2 , 50% CO_2 e vengono ulteriormente utilizzati come combustibili.

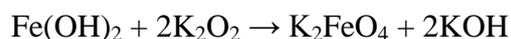
La carica dell'altoforno è formata da Fe_3O_4 , C, CaCO_3 (il carbonato di calcio serve come fondente e per legare la silice presente nel minerale sottoforma di Ca_2SiO_4 , ortosilicato di calcio).



Una meteorite di ferro

CHIMICA E COMPOSTI DEL FERRO

I composti comuni sono quelli di ferro(II) e ferro(III), il ferrato(VI) viene ottenuto per fusione alcalina con perossido di sodio, K_2O_2 .

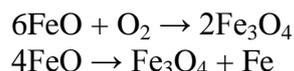


Le soluzioni di ferrato(VI) sono fortemente ossidanti e abbastanza stabili in presenza di un eccesso di alcali forti, ma anche in tali condizioni si decompongono lentamente liberando ossigeno.

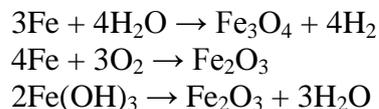


Esistono anche dei composti di Fe(0) i più importanti sono i ferrocarbonili tipo $Fe(CO)_5$, ferropentacarbonile.

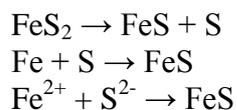
I sali di ferro(II) sono stabili, mentre l'ossido no. Esso viene ossidato dall'aria a magnetite (Fe_3O_4), mentre in assenza di aria disproporziona dando ferro e magnetite.



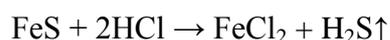
Il vapore acqueo ossida il ferro a Fe_3O_4 mentre l'ossigeno forma ossido ferrico. L'ossido ferrico è stabile e si ottiene anche dalla disidratazione dell'idrossido.



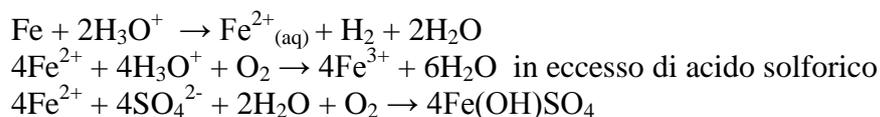
La pirrite, FeS_2 , riscaldata a $600\text{ }^\circ\text{C}$ decompone dando zolfo e pirroite, FeS , quest'ultima si ottiene anche fondendo ferro e zolfo o trattando un sale di ferro(II) con un solfuro alcalino.



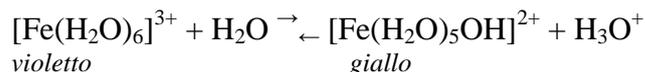
Il solfuro di ferro è pochissimo solubile in acqua, mentre è solubile in acido cloridrico con sviluppo di acido solfidrico. Questo è un antico metodo per ottenere l'acido solfidrico.



I sali di ferro(II) in acqua si formano per ossidazione del ferro con acidi anche non ossidanti. Il catione Fe^{2+} dà un'acquione di colore verde pallido e viene ossidato dall'ossigeno disciolto a Fe^{3+} .



I sali di ferro(III) sono di un colore violetto tenue, ma danno soluzioni, a meno di un forte eccesso di acido, di colore giallo ruggine.



In soluzione i sali più comuni di ferro(II) sono il cloruro ed il solfato. Il solfato di ferro(II) è normalmente esaidrato ed è di un colore verde pallido, mentre il cloruro ferroso è bianco, se anidro, mentre è verde pallido quando è tetraidrato.

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ verde pallido, solubile.

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ verde pallido, solubile.

FeCl_2 bianco, solubile, viene idratato facilmente se esposto all'aria umida.

Il più comune sale di ferro(III) in soluzione è il solfato, bianco se anidro, violetto se nona o dodecaidrato.

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ bianco, solubile, viene idratato facilmente se esposto all'aria umida.

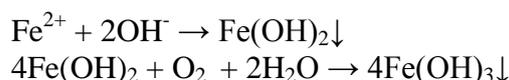
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ violetto, solubile.

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ violetto, solubile.

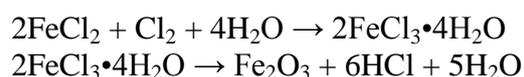
Il catione ferro(III) è molto acido e subisce forte idratazione perché è di piccole dimensioni ed ha una carica elevata.

Altri sali importanti del ferro(III) sono il cloruro, che può essere anidro o variamente idratato (2, 4, 5, 7, $12\text{H}_2\text{O}$) e l'allume ferrico, di composizione $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Il ferro triclorigerato, analogamente all'alluminio triclorigerato, è dimero in fase vapore.

Già a pH neutro o debolmente basico il ferro(II) precipita come idrossido, di colore bianco e di consistenza gelatinosa. Esso in presenza di ossigeno disciolto viene ossidato a idrossido ferrico, di colore giallo ruggine e di consistenza gelatinosa.



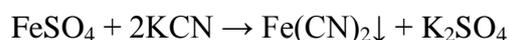
$\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ è giallo e solubilissimo in acqua. Si ottiene saturando con cloro una soluzione concentrata di ferro dicloruro; riscaldato non perde acqua diventando anidro, ma si decompone in ossido ferrico e acido cloridrico.



Anche il nitrato ferrico esaidrato si decompone in modo analogo.

Il ferro, in entrambi gli stati d'ossidazione, forma molti composti di coordinazione, con i diversi leganti. Molto stabili sono quelli con il legante cianuro e con il monossido di carbonio.

Il dicianuro di ferro è bianco e pochissimo solubile. Si ottiene facendolo precipitare, da soluzioni di solfato ferroso, con potassio cianuro.



CROMO



Cristalli di cromo ottenuti per elettrodeposizione

Il nome cromo deriva dal greco chroma (colore) per il fatto che i suoi composti sono intensamente e variamente colorati. Infatti, ad esempio, il triossido di cromo, CrO_3 , è il più stabile pigmento verde conosciuto, mentre il cromato di piombo, molto usato anch'esso come pigmento, è di colore giallo. Il cromo è un elemento di media abbondanza sulla crosta terrestre (0.039%) ed è abbastanza diffuso. Il suo minerale più importante è la cromite (FeCr_2O_4), che è uno spinello in cui Cr(III) occupa le cavità ottaedriche e Fe(II) quelle tetraedriche.

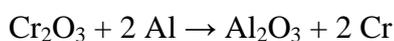
Il cromo è un elemento della prima serie dei metalli di transizione (segue il titanio e il vanadio e precede il manganese e il ferro) e appartiene al sesto gruppo; la sua configurazione è $[\text{Ar}]3d^64s^1$.

La sua caratteristica di elemento di transizione si manifesta nel fatto che può essere ottenuto nello stato di ossidazione +2, fortemente riducente, nello stato di ossidazione +3, simile all'alluminio in certe proprietà (idrossido) ma che manifesta una notevole attitudine alla formazione di complessi che l'alluminio non manifesta, e allo stato di ossidazione +6 (cromati) legato in forma covalente. Altri stati di ossidazione che però non interessano la chimica analitica sono quello zero dell'esacarbonile $\text{Cr}(\text{CO})_6$ e quello 4 del CrF_4 .

Il metallo è duro, lucente con riflessi azzurri. Il suo potenziale ($E^\circ \text{Cr}^{3+}/\text{Cr} = -0.71 \text{ V}$) è molto vicino a quello dello zinco; il cromo però è un metallo che subisce la passivazione; non è attaccato dall'aria e da agenti ossidanti. Il cromo impartisce le sue proprietà di passivarsi anche alle leghe di ferro, è infatti un costituente importante degli acciai. Le leghe di cromo non sono resistenti agli alcali perché vengono attaccate con formazione di cromato. Qualora sia necessario del cromo puro, si tratta la cromite con alcali fusi e ossigeno per trasformare il cromo(III) in cromo(VI), il quale viene sciolto in acqua come dicromato. Questo viene poi ridotto con carbone a ossido di Cr(III):



L'ossido viene successivamente ridotto con alluminio:



CHIMICA E COMPOSTI DEL CROMO

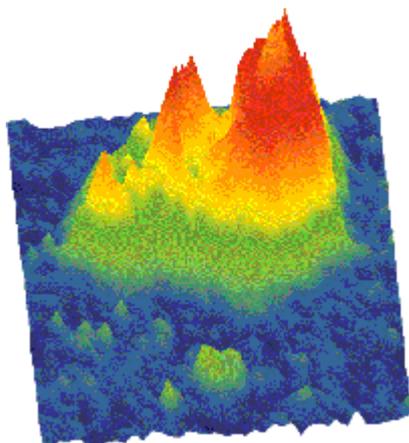


Immagine generata al computer sulla base dei dati ottenuti con una microsonda a fluorescenza di raggi X. Il blu indica dove non vi è cromo, mentre il rosso-arancio indica la concentrazione di un picogrammo per micrometro. Campione proveniente da paludi nella baia di San Francisco.

Il Cr^{3+} , data la carenza di elettroni, è un acido di Lewis. In soluzione acquosa si lega all'acqua (base di Lewis) con formazione dell'esaacquoione $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Bisogna sempre considerare infatti che lo ione libero non esiste in soluzione acquosa, quello che impropriamente viene chiamato ione libero, in realtà è un acquoione. L'acquoione è un acido secondo Bronsted ($\text{pK} = 4$):



Anche ammoniaca e ammine formano complessi con cromo(III); sono studiati i complessi con le sole ammine CrAm_6^{3+} e i complessi misti ammina-acqua. Questi complessi amminici forniscono praticamente tutti gli esempi dei possibili tipi di isomeria in composti ottaedrici. La preparazione di questi complessi presenta spesso delle difficoltà dovute, in parte, al fatto, che in soluzione basica si formano idrossi insolubili.

Sono solubili: acetati, bromuri, cloruri, nitrati, solfati. i composti cromatici anidri sono insolubili in acqua e nella maggior parte dei reagenti. Idrossido, ossalato e fosfato sono insolubili. Carbonato e solfuro in acqua danno idrossido cromico.

L'ammoniaca produce un precipitato gelatinoso verde di idrossido cromico:



L'idrossido cromico è poco solubile in un eccesso di ammoniaca e in soluzione acquista una colorazione violetta per formazione di esamminocromo(III), $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$. Gli idrossidi alcalini danno il medesimo precipitato dell'ammoniaca, solo che questo è facilmente solubile in un eccesso di base per formazione del complesso solubile:

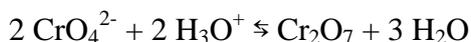


Anche i carbonati alcalini precipitano l'idrossido di cromo. L'idrossido di cromo può essere ossidato con acqua ossigenata in ambiente alcalino con formazione di cromato:



Lo ione fosfato dà un precipitato di fosfato di cromo (CrPO_4).

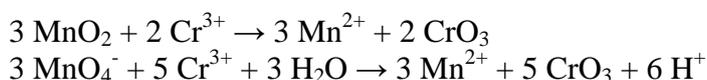
Ci sono due anioni in cui il numero di ossidazione del cromo è +6. Questi sono lo ione cromato (CrO_4^{2-}) e lo ione dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Ambedue questi ioni sono presenti in soluzione acquosa; tuttavia, se la soluzione è basica, predomina il cromato, mentre se è acida predomina il dicromato:



Ovviamente se la soluzione contiene un'alta concentrazione di ioni idronio, l'equilibrio di cui sopra viene spostato verso destra mentre l'aggiunta di una base elimina gli H_3O^+ e fa sì che l'equilibrio si sposti verso sinistra con formazione di cromato. Le soluzioni acide dello ione dicromato sono fortemente ossidanti.

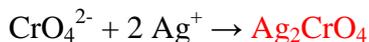


Il cromo(VI), come visto precedentemente, può essere ottenuto per ossidazione del Cr(III) con acqua ossigenata. L'ossidazione può anche essere eseguita con MnO_2 o con permanganato:

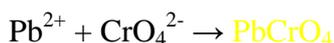


L'ossidazione in soluzione acida può essere effettuata con acido nitrico concentrato o acido perclorico concentrato (formazione di dicromato).

Il nitrato di argento produce nelle soluzioni neutre di cromato un precipitato rosso di cromato di argento, solubile in ammoniaca ma insolubile in acido acetico:

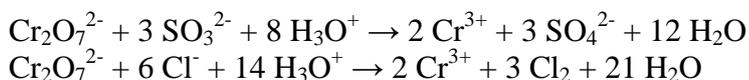


Anche il dicromato fornisce un precipitato rosso di dicromato di argento ($\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). L'acetato di piombo fornisce nelle soluzioni di cromati o dicromati un precipitato giallo solubile in acido nitrico e insolubile in acido acetico:

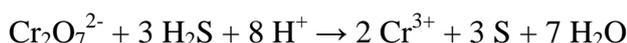


Il cloruro di bario fornisce un precipitato giallo di cromato di bario (BaCrO_4).

L'anione dicromato può essere ridotto con solfito o cloruro con formazione di Cr(III):



Anche l'acido solfidrico può eseguire la riduzione:



Il dicromato di ammonio può essere decomposto ad alta temperatura; la decomposizione avviene violentemente e con sviluppo di luce:



RICERCA ANALITICA DEL CROMO

Il cromo(III) viene ricercato nel terzo gruppo analitico. La soluzione proveniente dal secondo gruppo viene scaldata per eliminare l'acido solfidrico (controllo con cartina all'acetato di piombo). Si aggiunge ammoniaca e cloruro di ammonio fino a netta reazione basica, si centrifuga. La soluzione è destinata agli altri gruppi analitici. Il precipitato, che può contenere gli idrossidi del terzo gruppo (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) e tracce di MnO_2 , viene trattato con 10 gocce di NaOH 2 M all'ebollizione. La soluzione contiene tetraidrossoalluminato e il precipitato $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Su una aliquota si ricerca il Cr(III) trattando con PbO_2 e NaOH .

MANGANESE



Manganese metallico in polvere

Manganese (scoperto nel 1774) deriva dal greco bizantino magnésion (magnesia) dalla voce più antica (III-IV secolo) magnesia (della città di Magnesia) Dato che l'elemento si trova spesso unito con il ferro nei minerali, il nome richiama la proprietà del ferromagnetismo, osservata già nel periodo greco in alcune rocce estratte nei pressi della città di Magnesia in Asia Minore.

Nel sistema periodico il manganese è un elemento della prima serie dei metalli di transizione e appartiene al settimo gruppo; la sua configurazione elettronica è $[\text{Ar}]3d^64s^2$. Il manganese è un metallo discretamente abbondante sulla crosta terrestre (0.1%) e molto diffuso. E' sempre presente nei minerali di ferro e le ghise e gli acciai contengono sempre manganese. Tra i suoi minerali più importanti vi sono gli ossidi, come la pirolusite (MnO_2).

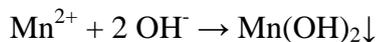
Il manganese può presentarsi in tutti gli stati di ossidazione da I a VII. Analiticamente importanti sono +2 e +7. Il manganese metallico è instabile all'aria e agli acidi che lo sciolgono trasformandolo in catione bivalente Mn^{2+} che è il più stabile come ione libero. Di Mn(III) sono noti alcuni complessi, tra i quali i più importanti sono i fosfati. Le valenze superiori sono stabili nei composti covalenti con l'ossigeno: permanganato (MnO_4^-) e manganato (MnO_4^{2-}). Il manganato è stabile solo in soluzione fortemente alcalina.

CHIMICA E COMPOSTI DEL MANGANESE

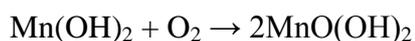


Un campione di rodocrosite (MnCO_3)

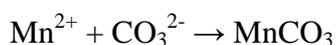
I composti manganosi hanno proprietà simili a quelli di Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} . Lo ione $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ è colorato in rosa pallido. Tra tutti i metalli del primo periodo di transizione il manganese bivalente è quello che ha meno attitudine a dare complessi. Ciò è dovuto al fatto che lo ione Mn^{2+} possiede cinque dei dieci elettroni 3d, e che un sottogruppo occupato per metà risulta particolarmente stabile. L'idrossido $\text{Mn}(\text{OH})_2$ precipita verso pH 8.5; si ridiscioglie soltanto in minima quantità in ambiente fortemente basico:



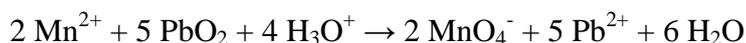
L'idrossido imbrunisce immediatamente all'aria per formazione di acido manganoso:



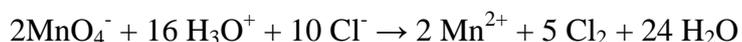
Non precipita completamente in presenza di ammoniaca per formazione di un complesso ammoniacale particolarmente stabile. Altri complessi stabili sono con il cianuro e il fluoruro. I composti poco solubili sono numerosi, ma pochi quelli veramente insolubili. Il meno solubile e analiticamente importante è MnS , rosa. I carbonati alcalini producono un precipitato bianco di carbonato di manganese:



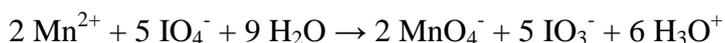
Trattando una soluzione che contenga anche soltanto tracce di manganese, con diossido di piombo, e acido nitrico concentrato, facendo bollire e diluendo con acqua, si nota che la soluzione assume una intensa colorazione violetta, dovuta alla formazione di permanganato:



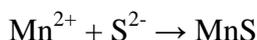
Questa reazione fallisce in presenza di cloruri perché il permanganato ossida il cloruro e si decolora per formazione di Mn^{2+} :



Anche il periodato ossida il manganese (II) a permanganato:



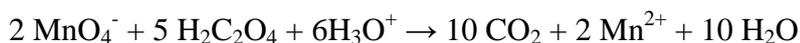
Il solfuro di ammonio produce nelle soluzioni manganose un precipitato rosa di solfuro manganoso:



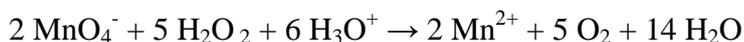
Aggiungendo a una soluzione di ioni Mn^{2+} cianuro di potassio, si forma un precipitato bruno, che si scioglie in eccesso di KCN per formazione di complesso:



I sali dei permanganati si ottengono per ossidazione dei sali di Mn^{2+} , come nella reazione di fusione alcalina. L' anione permanganato è un forte agente ossidante e la sua capacità ossidante si abbassa all'aumentare del pH ma resta comunque sempre molto ossidante. In ambiente acido ha un'azione ossidante rapida; generalmente viene ridotto a Mn^{2+} . Lo ione manganoso può reagire con permanganato per dare Mn(IV). L'acido permanganico, a differenza dell'acido manganico, può essere ottenuto libero in soluzione. Esso è un acido fortissimo, come l'acido perclorico, molto ossidante e caratteristico per la colorazione violetta. Ad esempio l'acido ossalico viene ossidato a CO_2 :



Anche l'acido tartarico, citrico e molti acidi organici vengono ossidati dal permanganato. Il permanganato ossida anche l'acqua ossigenata e si decolora per formazione di Mn^{2+} .



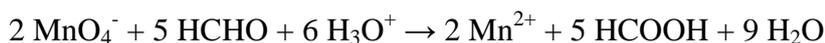
In soluzione molto alcalina il permanganato può essere ridotto a manganato:



La reazione avviene anche scaldando a secco il permanganato:



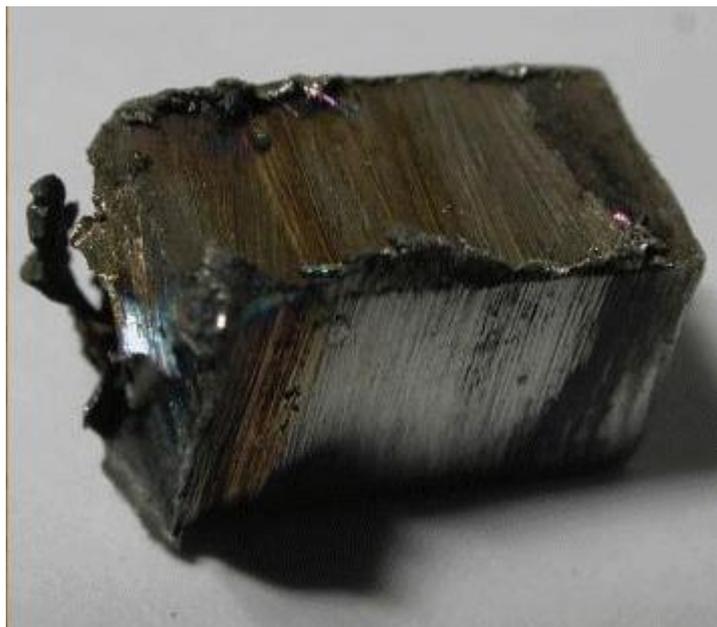
Il permanganato è utilizzato spesso in chimica organica come agente ossidante. E' riportata, a titolo di esempio, l'ossidazione della formaldeide ad acido formico:



RICERCA ANALITICA DEL MANGANESE

Il manganese si ricerca o con il saggio al coccio descritto in precedenza (pag. 21) o in soluzione come Mn^{2+} al quarto gruppo analitico, dove, con zinco, cobalto e nichel, viene separato come idrossido per mezzo di NaOH, ridisciolto con soluzione di HCl e riseparato con soluzione di ammoniaca sempre come idrossido. La miscela di $\text{Mn}(\text{OH})_2$ e $\text{MnO}(\text{OH})_2$, di colore bruno, viene trattata con acido nitrico e ossido di piombo(IV) che ossidano il manganese(II) a tetraossomanganato(VII) (permanganato).

COBALTO



Un campione di cobalto metallico

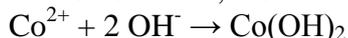
Elemento chimico di colore bianco argenteo, con spiccate proprietà magnetiche, di simbolo Co e numero atomico 27; appartiene agli elementi di transizione. Fu scoperto nel 1735 dal chimico svedese George Brandt. Cobalto deriva dal tedesco Kobald, da Kobold nome del genio o folletto della categoria degli elfi. Il nome deriva dal fatto che, secondo una leggenda, i minatori che cercavano l'argento si credevano burlati da un folletto trovando invece al suo posto il cobalto senza valore. A temperatura ambiente è un metallo poco resistente e scarsamente duttile, ma la duttilità aumenta a temperature elevate. Fonde a 1495°C e bolle a circa 2870°C. Tra i numerosi isotopi conosciuti, il più importante è il cobalto 60, un isotopo radioattivo, che decade con emissione di raggi gamma, e ha un tempo di dimezzamento di 5.7 anni. Esso trova applicazione in vari settori dell'industria ed è usato nelle terapie mediche radioisotopiche, in particolare per la cura dei tumori. Il cobalto è anche usato come pigmento per ceramica, come essiccativo per vernici e come catalizzatore.

CHIMICA E COMPOSTI DEL COBALTO

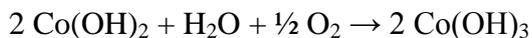


Coppetta di Murano, fine XV - inizi XVI secolo, Vetro azzurro e smalti.
Nella produzione muranese tra la fine del Quattrocento e gli inizi del Cinquecento, il vetro colorato aveva grande spazio. Si otteneva aggiungendo alla pasta vitrea ossidi metallici (per il vetro azzurro, ad esempio, cobalto e rame) e lo scopo era quello di imitare le sfumature e i riflessi di pietre preziose e pietre dure.

Le soluzioni acquose di Co^{2+} , di color rosa, sono stabili fino a pH 7.5; a questo pH dovrebbe precipitare l'idrossido, anch'esso rosa, ma generalmente precipitano dei sali basici e dei composti di adsorbimento, rosa o blu.



All'aria l'idrossido cobaltoso si colora lentamente in bruno trasformandosi in idrossido cobaltico:



L'ammoniaca precipita dalle soluzioni di Co^{2+} sali basici azzurri solubili in eccesso di reattivo per formazione del complesso $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$.

I carbonati producono un precipitato rosso di CoCO_3 . L'acido solfidrico non precipita le soluzioni acide; dalle soluzioni neutre viene precipitato tutto il Co^{2+} allo stato di solfuro nero:



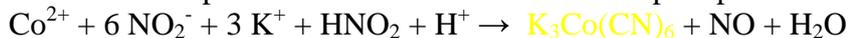
Il CoS è insolubile in acido acetico e assai difficilmente in acido cloridrico diluito, solubile invece in HCl concentrato o in acqua regia con separazione di zolfo:



Lo ione cianuro produce un precipitato bruno rosso solubile in un eccesso di precipitante con formazione del complesso esacianocobaltato:



Lo ione nitrito produce nelle soluzioni di Co^{2+} un precipitato di esanitrocobaltato (III):



Trattando una soluzione di Co^{2+} con ione SCN^- in soluzione neutra o leggermente acida la soluzione si colora di azzurro (reazione di Vogel) per la formazione del complesso:



RICERCA ANALITICA DEL COBALTO

Si basa sulla reazione del tiocianato (reazione di Vogel), interferiscono Fe^{2+} e Cu^{2+} che, con tiocianato di ammonio, formano complessi colorati rispettivamente in rosso intenso e bruno. Per questo motivo, prima del reattivo, si aggiunge alla soluzione in esame un complessante del ferro (acetato di ammonio o acido tartarico) e un complessante del rame (tiourea in soluzione acquosa al 10%). Lo ione $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ viene estratto con alcol amilico e la soluzione si colora in azzurro.

NICHEL



Un catodo di nichel

Nichel è una parola di origine Svedese (nickel) introdotta nel 1751 da A.F. Cronstadt e proveniente dal termine tedesco Kupfernickel, composto da Kupfer (rame) e Nickel (da Nicolaus) genio maligno

o folletto, nome dato dai minatori che dicevano fosse un genio maligno a non far trovare loro il rame nei minerali di questo elemento allora senza valore. Si segnala la voce italiana nichelio con suffisso -io proprio della grande maggioranza degli elementi chimici, tuttavia si deve preferire la voce nichel, adattamento di nickel alla grafia italiana e meglio corrispondente alla voce originaria svedese. Il nichel è un metallo bianco brillante e presenta analogie con il ferro. Fonde a 1423°C e bolle a 2730°C. ferromagnetico a freddo, perde questa proprietà a 370°C. Duttile, è più duro dei metalli comuni; si scioglie in acido cloridrico e in acido solforico. Quando è molto suddiviso, è usato come catalizzatore di idrogenazione.

Il nichel si trova sempre associato ad altri metalli, principalmente a ferro, magnesio, rame e antimonio, sotto forma di solfuro e di silicati di varia composizione.

La preparazione è piuttosto complessa e consiste nel trasformare il solfuro a ossido e quindi nella riduzione con carbone di quest'ultimo. Il nichel grezzo ottenuto deve essere purificato o per elettrolisi o mediante un singolare processo, dovuto al chimico Ludwig Mond; il processo consiste nel far passare CO sul metallo a modesta temperatura (circa 50°C). si forma un composto, Ni(CO)₄, detto nichel tetra carbonile, gassoso, che portato poi alla temperatura di circa 200°C si decompone in Ni e CO.

Per la sua inalterabilità all'aria, serve per rivestimenti metallici (nichelatura) e, finemente suddiviso, nei processi di idrogenazione delle sostanze organiche come catalizzatore. E' molto impiegato per la preparazione degli acciai inossidabili.



In Italia la prima moneta di nichel è del 1894; il suo valore è di 20 centesimi di lira e per questo viene detta anche ventino, o nichelino.

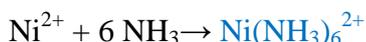
CHIMICA E COMPOSTI DEL NICHEL

Simile al cobalto, dal quale differisce per la minore importanza dello stato di ossidazione III. Le soluzioni acquose dello ione Ni²⁺ sono verdi; in teoria verso pH 7 dovrebbe precipitare Ni(OH)₂ ma in pratica si formano sali basici di colore verde pallido. Lo ione nichel II forma complessi stabili con ammoniaca, ione ossalato, ione tiocianato, cianuro.

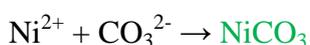
Gli idrossidi alcalini precipitano l'idrossido di nichel, di colore verde, insolubile in un eccesso di precipitante, facilmente solubile negli acidi:



L'ammoniaca precipita dalle soluzioni neutre, esenti da Sali ammoniacali, un sale basico verde, di composizione variabile. Esso è solubile con tinta azzurra in un eccesso di ammoniaca, con formazione di complessi di amminonichel:



I carbonati di sodio e potassio precipitano il carbonato di nichel di colore verde:

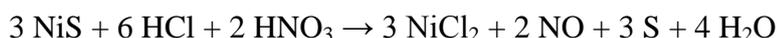


Il carbonato di ammonio si comporta analogamente, con la differenza che il precipitato risultante è solubile in un eccesso del reattivo, con formazione di complessi ammoniacali.

L'acido solfidrico non precipita il nichel dalle soluzioni contenenti acidi minerali o molto acido acetico; invece il nichel viene precipitato completamente dalle soluzioni leggermente acetiche in presenza di acetati alcalini, allo stato di solfuro nero:



Il solfuro di nichel è assai difficilmente solubile negli acidi minerali diluiti, facilmente invece nell'acido nitrico concentrato e nell'acqua regia con separazione di zolfo:

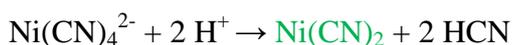


Lo zolfo si separa generalmente in queste condizioni sotto forma di una pellicola nera. Ciò deriva dal fatto che, in seguito al calore di reazione esso fonde e riveste piccole quantità del solfuro nero, proteggendole così dall'azione dell'acido.

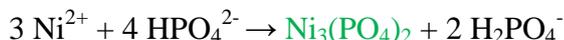
Il cianuro produce un precipitato verde chiaro di cianuro di nichel, facilmente solubile in eccesso di CN^- per formazione di tetracianonichelato (II):



Questo sale è facilmente decomponibile da parte di acidi minerali diluiti, con formazione di acido cianidrico e cianuro nicheloso:



Il fosfato di sodio precipita fosfato di nichel di colore verde:



Il nichel II forma complessi particolarmente stabili con la dimetilgliosima. Si tratta la soluzione contenente Ni^{2+} con ammoniaca fino a reazione leggermente alcalina e si aggiungono 1-2 ml di una soluzione alcolica all'1% di dimetilgliosima; si separa un precipitato rosso di bis dimetilgliosimato di nichel. La reazione è molto sensibile (limite di sensibilità 3 ppm).

RICERCA ANALITICA DEL NICHEL

Il saggio specifico è quello con la dimetilgliosima. Interferiscono gli ioni: Co^{2+} (composto solubile bruno) e ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} (complessi colorati in rosso). Si ossida Fe^{2+} e si complessa con acido tartarico. In presenza di Co^{2+} il saggio consiste nell'aggiungere alla soluzione in esame alcune gocce di NaOH 4 M e alcuni cristalli di persolfato che ossida nichel e cobalto, per ebollizione precipitano $\text{Ni}(\text{OH})_3$ e $\text{Co}(\text{OH})_3$ bruni. Si centrifuga e il precipitato viene trattato con ammoniaca concentrata e dimetilgliosima, si ha una colorazione rosso fragole solo se vi è presenza di nichel.

ZINCO



Anodi sacrificali per serbatoi interrati. Lo zinco è ossidato a preferenza del ferro, così queste palline di zinco (un pollice di diametro) vengono interrate vicino al manufatto di ferro e collegato ad esso con un conduttore.

Il termine zinco deriva dal tedesco Zink di etimologia incerta, se non si accetta la relazione con la parola Zinken = dente, rebbio, spiegata con il fatto che il metallo è posto nel forno in forme dentate. Con la voce Zinken era chiamato questo metallo in Carinzia fin dal 1526, nome poi latinizzato in zincum (da cui il simbolo chimico). La voce italiana è entrata per tramite della parola francese zinc.

Lo zinco è l'ultimo elemento della prima serie dei metalli di transizione, ha numero atomico 30 e appartiene al gruppo 12 (II B) con il cadmio e il mercurio.

Questi tre metalli non formano un gruppo di elementi simili fra loro né di proprietà regolarmente variabili. Sono accomunati solo dallo stato di ossidazione +2, e dalla eccezionale volatilità per dei metalli (lo zinco è il meno volatile dei 3 con una temperatura di ebollizione di 904 °C). L'alta volatilità viene spiegata attraverso la struttura elettronica esterna a 18 + 2 elettroni e dalla relativa inerzia del doppietto a dare legami metallici in fase vapore.

L'elevata tendenza a formare composti di coordinazione degli ioni bivalenti a 18 elettroni esterni la solubilità dello zinco in soluzione basica e ammoniacale con la formazione dei complessi "tetraidrossozincato(II)" e "tetraamminozinco(II)" ($[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$; $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$).

CHIMICA E COMPOSTI DELLO ZINCO

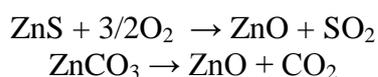


Un campione di smithsonite, $ZnCO_3$

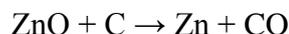
Lo zinco è un elemento di media abbondanza nella crosta terrestre (0,008%), è un metallo splendente dai riflessi azzurrognoli ed è noto allo stato puro dal medioevo e, in lega col rame (ottone) fin dall'antichità.

Si trova in natura come solfuro (ZnS , blenda), come carbonato ($ZnCO_3$, smithsonite) o come idrossosilicato (calamina).

Per la preparazione si utilizzano la blenda e la smithsonite che vengono calcinate all'aria e trasformate in ossido di zinco:



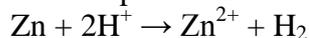
Il metallo può essere ottenuto con un processo termico mediante riduzione con coke, oppure da solfato di zinco per via elettrochimica.



Per il metodo elettrochimico l'ossido di zinco viene solubilizzato con acido solforico diluito, la soluzione viene purificata dagli altri ioni metallici presenti ed elettrolizzata con anodi di piombo e catodi di alluminio puro. È importante sottolineare che nonostante lo zinco abbia una tensione normale di -0,76 V, può essere depositato in soluzione debolmente acida a causa dell'elevata sovratensione (> di 1 V) che l'idrogeno presenta sullo zinco e sull'alluminio.

Lo zinco viene usato per rivestire e proteggere il ferro (zincatura) in quanto viene ossidato facilmente, ma solo superficialmente, dall'ossigeno atmosferico e l'ossido forma una patina protettiva sul metallo sottostante.

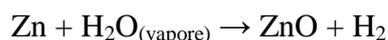
Viene corrosivo facilmente dagli acidi e tanto più facilmente quante più impurezze contiene:



Anche le basi forti sono in grado di corroderlo (comportamento anfotero) per formazione del complesso tetraidrossozinatto(II):

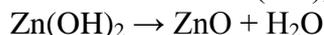
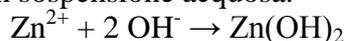


Viene corrosivo anche dalle acque saline e dal vapore acqueo:

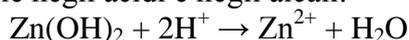


Tra i composti principali vi è l'ossido, polvere bianca a freddo e gialla a caldo, insolubile in acqua. Ad alta temperatura sublima senza fondere. È usato come intermedio per la preparazione dei sali di zinco e come pigmento bianco per la preparazione di smalti vetrosi.

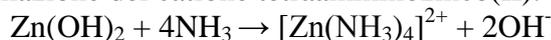
L'idrossido di zinco si ottiene trattando a freddo un sale solubile dello zinco con la quantità stechiometrica di un idrossido. Il precipitato è di colore bianco e poco solubile in acqua; a circa 50 °C viene trasformato in ossido, anche in sospensione acquosa.



L'idrossido è facilmente solubile negli acidi e negli alcali:

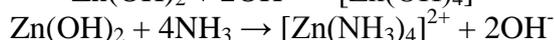
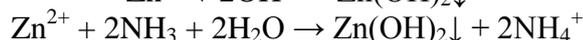
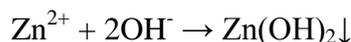


L'idrossido di zinco, come altri sali poco solubili (carbonato e fosfato) ma non il solfuro, è solubile in ammoniaca per formazione del catione tetraamminozinco(II):



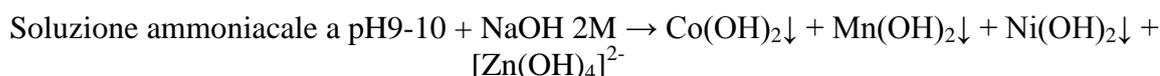
RICERCA ANALITICA DELLO ZINCO

Con NaOH o con NH₃ (in assenza di NH₄⁺) precipita l'idrossido di zinco, bianco, solubile in eccesso di reattivo.



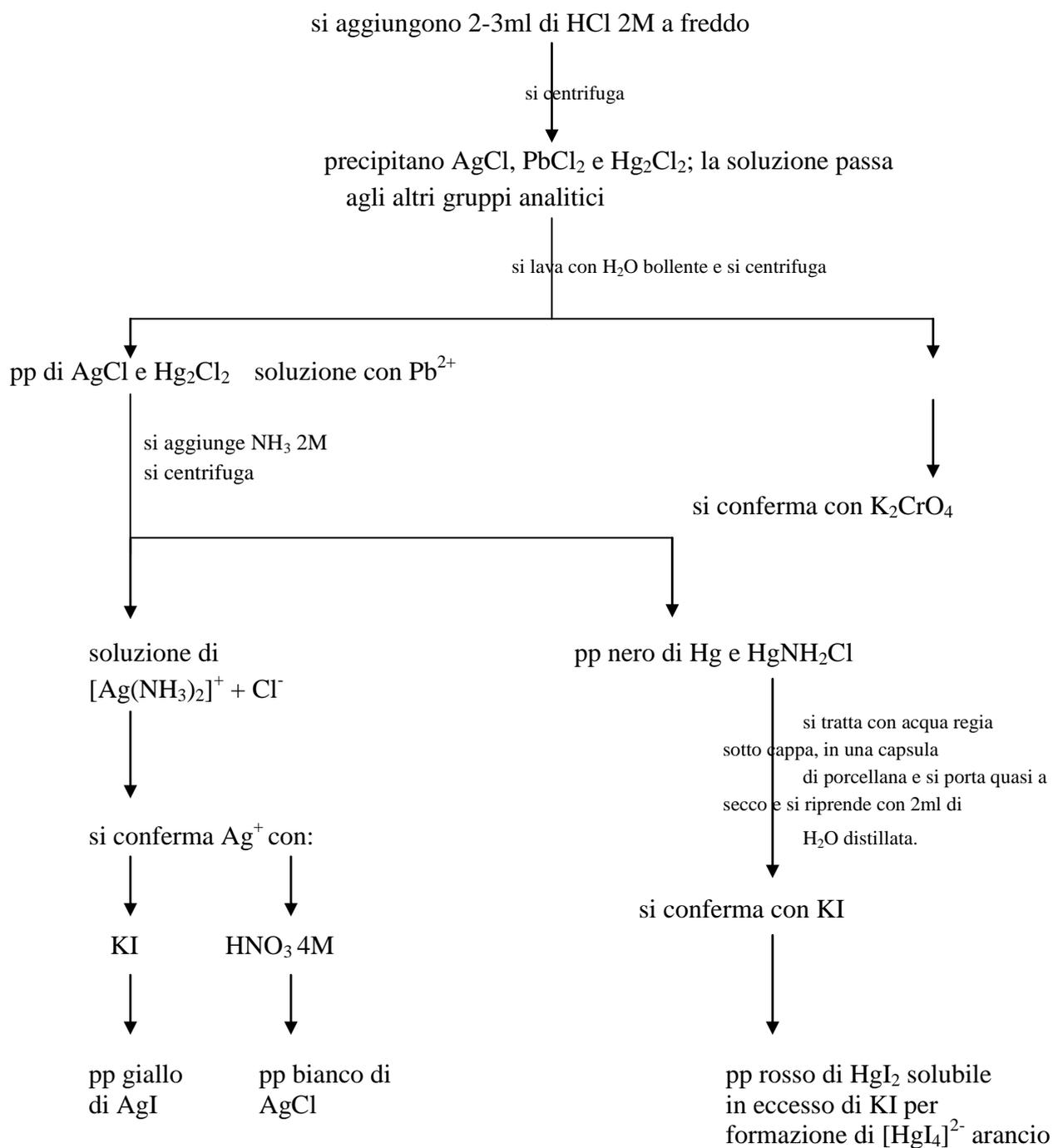
Nell'analisi sistematica si procede aggiungendo alla soluzione ammoniacale, proveniente dal terzo gruppo, NaOH 2 M in eccesso, fino alla scomparsa dell'ammoniaca controllabile con cartina indicatrice.

L'eventuale precipitato, contenente gli idrossidi di cobalto(II), nichel(II) e manganese(II) viene separato dalla soluzione che potrebbe contenere il tetraidrossozinco(II). Si conferma la presenza dello zinco aggiungendo alla soluzione del solfuro d'ammonio che distrugge il complesso e forma un precipitato bianco gelatinoso di zinco solfuro.

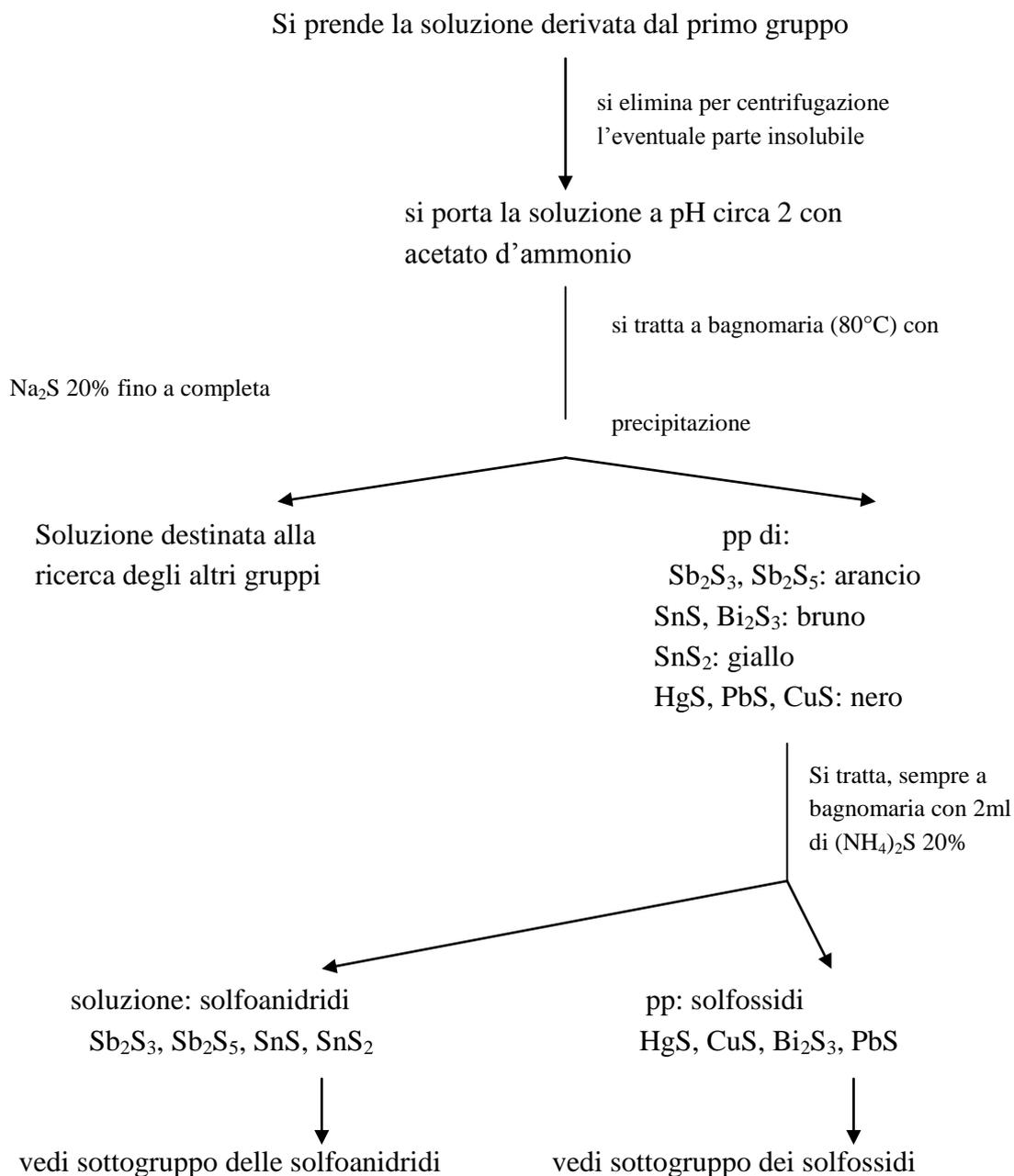


SCHEMA RIASSUNTIVO

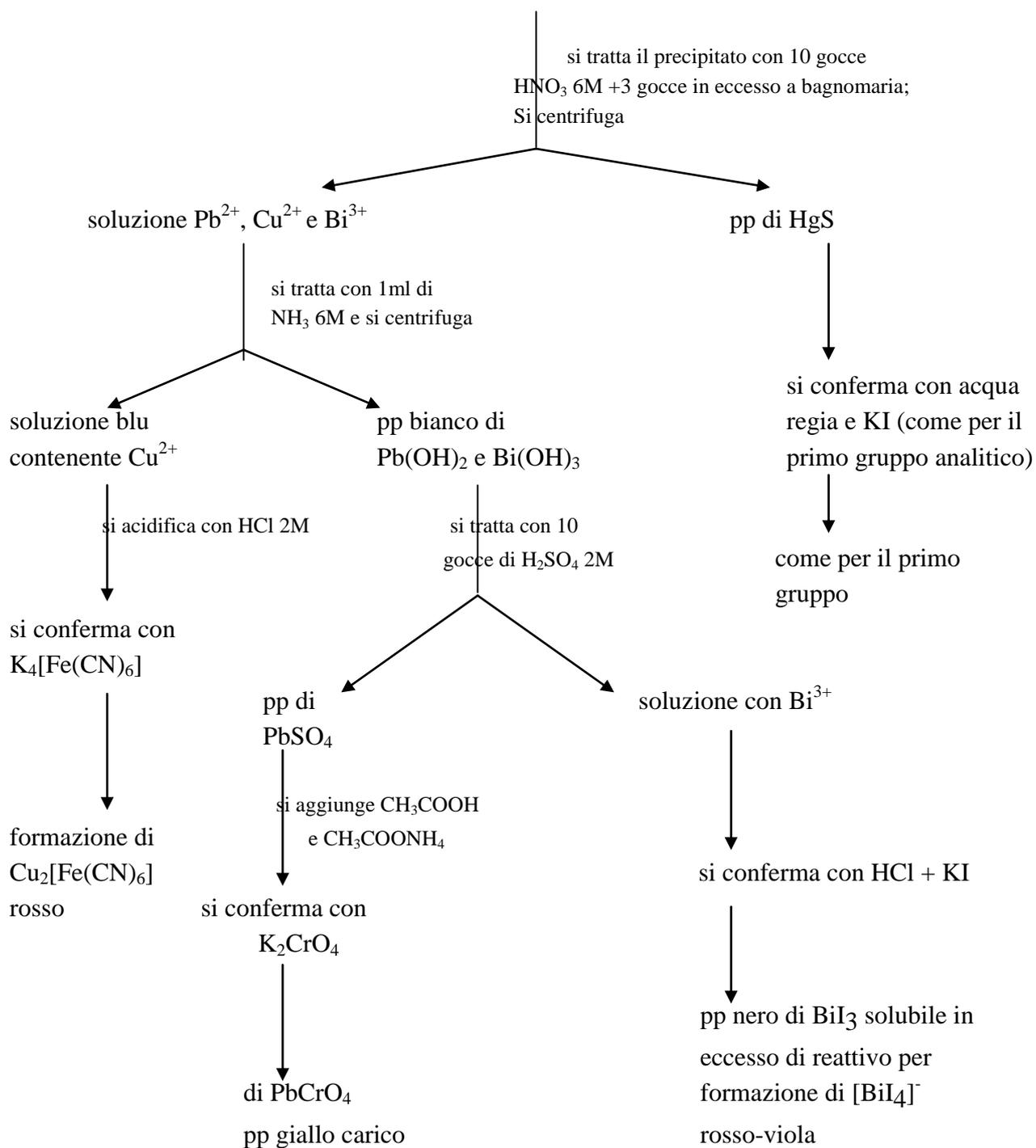
Primo gruppo



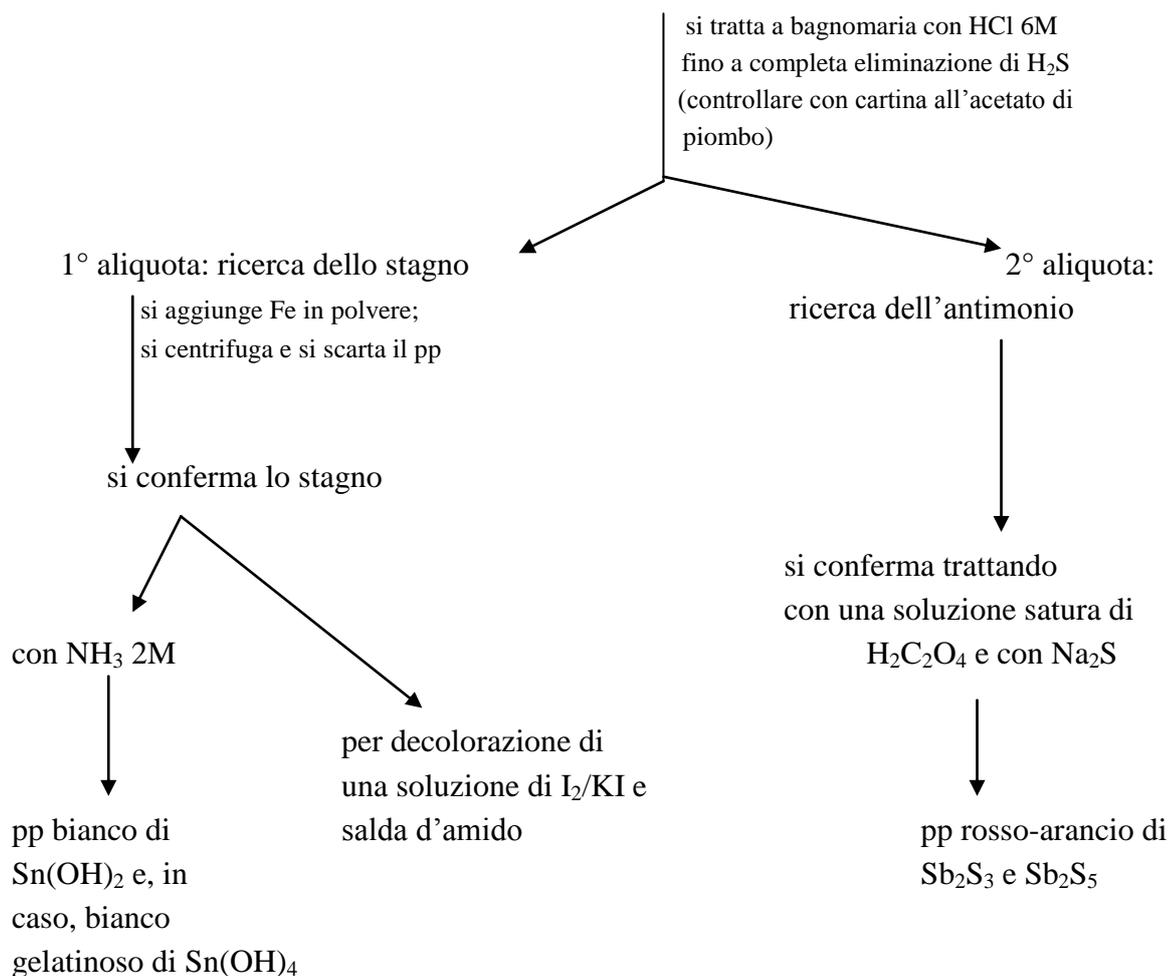
Secondo gruppo



sottogruppo dei solfossidi



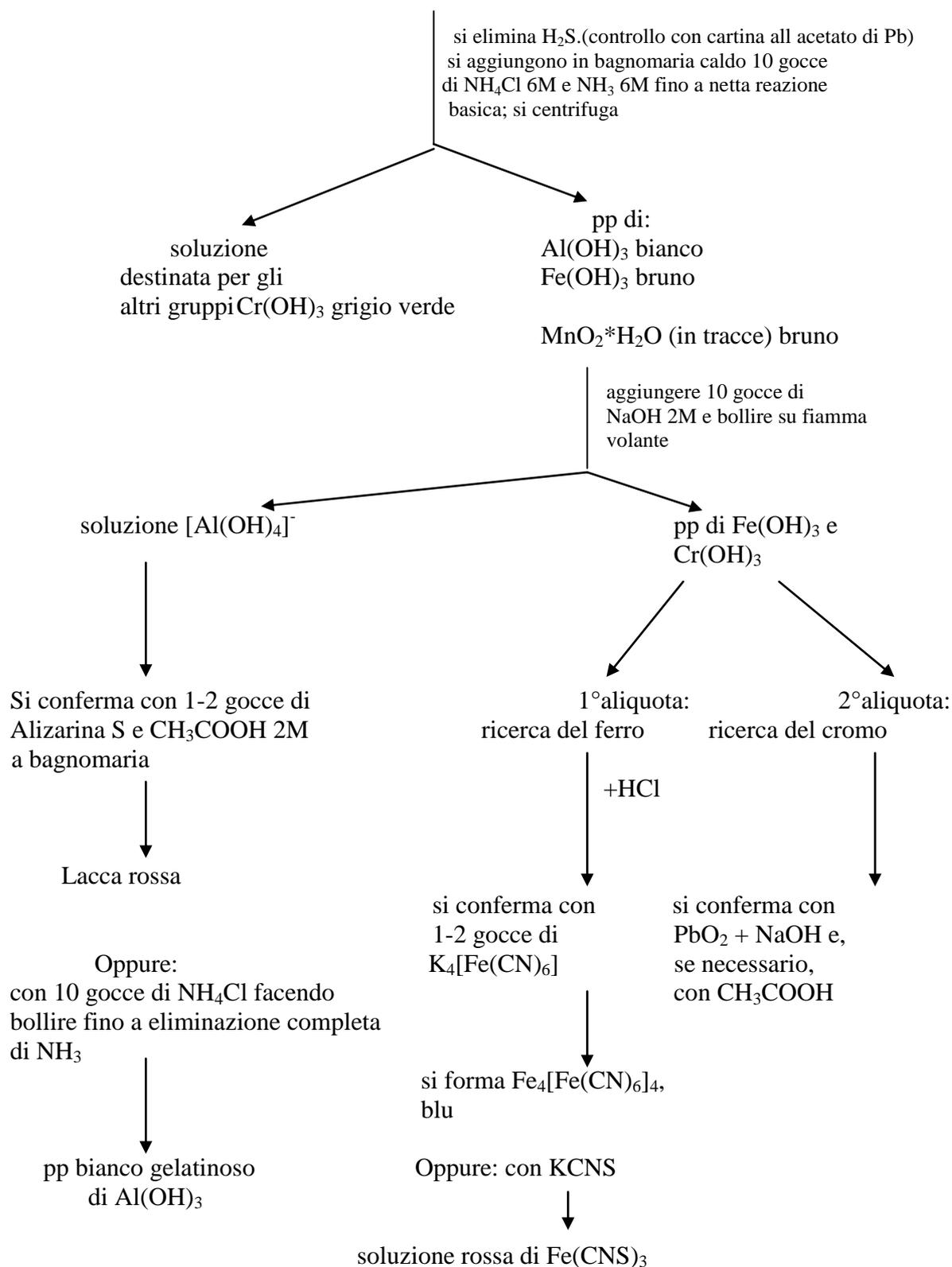
sottogruppo delle solfoanidridi



N.B. la salda d'amido si prepara sciogliendo a caldo 1g di amido solubile in una quantità di acqua tale che la soluzione sia satura.

Terzo gruppo

Soluzione proveniente dal secondo gruppo



N.B. prima di iniziare la precipitazione bisogna controllare se nella soluzione è presente Fe^{2+} aggiungendo ad una aliquota della soluzione 2 gocce di KCNS; se la soluzione si colora di blu è presente lo ione Fe^{2+} che va ossidato a Fe^{3+} con 3 gocce di HNO_3 .

Quarto gruppo

Soluzione proveniente dal terzo gruppo

si aggiunge alla soluzione ammoniacale NaOH 2 M in eccesso, fino alla scomparsa dell'ammoniaca controllabile con cartina indicatrice.

soluzione
contenente $[\text{Zn}(\text{OH})_4]$
conferma con soluzione di $(\text{NH}_4)_2\text{S}$:
pp di ZnS bianco

pp di:
 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ verdino
 $\text{Co}(\text{OH})_2$ rosa
 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ rosa chiaro
 $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (in tracce) bruno

aggiungere 10 gocce di
HCl 2M

soluzione
 Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}

si aggiunge soluzione
 NH_3 6 M in eccesso

soluzione
 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

conferma con:
 NH_4SCN per Co^{2+}
dimetilgliossima per Ni^{2+}

precipitato
 $\text{Mn}(\text{OH})_2$
 $\text{MnO}(\text{OH})_2$

conferma con:
 $\text{HNO}_3 + \text{PbO}_2$

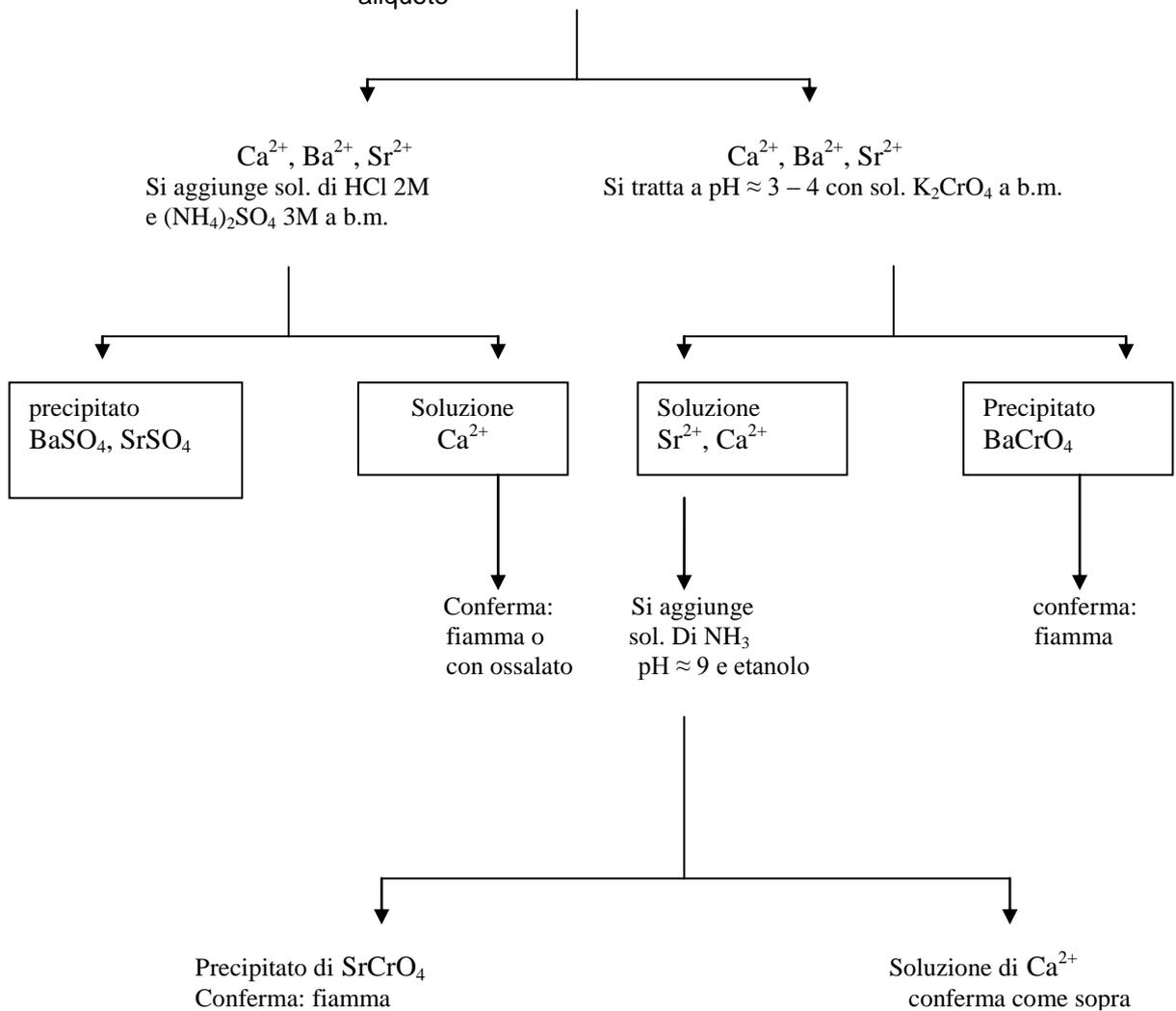
Quinto gruppo

Soluzione proveniente dal quarto gruppo

La soluzione con i metalli alcalino terrosi viene trattata con soluzione concentrata di $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a $\text{pH} \approx 9$

pp di: BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3

Si lava il precipitato con soluzione di $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, si tratta a bagno maria con soluzione diluita di AcOH e si divide la soluzione ottenuta in due aliquote



BIBLIOGRAFIA

<i>Adelaide Crea</i>	“Principi di chimica analitica”	ZANICHELLI
<i>G. Charlot</i>	“Analisi chimica qualitativa”	PICCIN EDITORE
<i>Lamberto Malatesta</i>	“Chimica inorganica	L. G. GUADAGNI
<i>Peter Atkins</i>	“Il Regno periodico”	ZANICHELLI
<i>Fernando Ghisotti</i>	“Dall'alchimia alla chimica”	FENICE 2000
<i>Manlio Cortellezzo</i> <i>Paolo Zolli</i>	“Dizionario etimologico”	ZANICHELLI
<i>Cotton Wilkinson</i>	“Chimica Inorganica “	CASA EDITRICE AMBROSIANA
<i>Antonino Zichichi</i>	“Perchè credo in colui che ha fatto il mondo”	IL SAGGIATORE

sito internet: Gargantini.net

sito internet Liceo Foscarini di Venezia (sezione TA KIMICA)