

# ANALISI DI GRUPPO DEI CATIONI

*di Vincenzo Iorio*

La chimica moderna fa uso oggi di strumenti di analisi all'avanguardia, l'assorbimento atomico, tecniche di analisi con il microscopio a raggi X (S.E.M.) , ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) e tante altre tecniche che sarebbe lungo enumerare e descrivere. Pochi di noi forse ricordano il vecchio e lungo procedimento chiamato "la marcia analitica dei cationi". Questa tecnica estremamente laboriosa e molto lenta permetteva un tempo di identificare qualitativamente i principali cationi eventualmente presenti in acqua. Questo tipo di analisi poteva anche praticarsi per qualsiasi altra sostanza, ovviamente dopo averla resa solubile in acqua utilizzando tecniche opportune. Quest'articolo, certamente non esaustivo vuole essere considerato un semplice compendio abbreviato che mostra in sintesi il procedimento da adottare in laboratorio per identificare i principali cationi dei gruppi analitici principali. L'articolo è quindi dedicato ad insegnanti o ad appassionati che desiderano effettuare un'analisi qualitativa di un campione acquoso senza la necessità di utilizzare strumenti analitici costosi quasi mai presenti in un istituto scolastico.

La marcia analitica è una tecnica che utilizza specifici reattivi di gruppo. Questi reattivi sono soluzioni di particolari sostanze chimiche che reagendo con la soluzione da analizzare producono un precipitato. A questo punto dopo aver lavato il precipitato in modo opportuno si devono ricercare nel precipitato specifici elementi del gruppo. La soluzione limpida rimanente sarà avviata invece avanti lungo la marcia analitica per farla reagire volta per volta con i reattivi dei successivi gruppi analitici. Ad ogni passo della marcia analitica, e questo fino all'ultimo gruppo analitico e cioè il gruppo 6, si ripeterà ogni volta la reazione di precipitazione con lo specifico reattivo di gruppo. Ovviamente se nella soluzione sono assenti gli elementi di quello specifico gruppo analitico non si riscontrerà alcun precipitato e il liquido trasparente sarà avviato allo stadio successivo.

La marcia analitica è una tecnica sconsigliata se si dispone di piccole quantità di acqua da analizzare e ovviamente anche nel caso si debba analizzare campioni costituiti da impurezze che sono troppo diluite.

Per iniziare la marcia analitica assicurarsi che nel campione non sono presenti CIANOCOMPLESSI e SILICATI.

Partiamo dall'assunto che il campione sia già in fase liquida e possa quindi trattarsi di acqua per la quale dobbiamo ricavarne la sua specifica composizione cationica.

Potremo anche supporre di avere un minerale oppure un sale in questo caso se il campione si scioglie perfettamente in acqua, aggiungere  $\text{HNO}_3$  per verificare se ci sono precipitati. Nel caso affermativo ci sono:

TIOSOLFATI, ACIDO BORICO, da borati, SOLFURI da tosali, o acido STANNICO.

Eliminare il precipitato.

## 1° GRUPPO ANALITICO

### $\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$

Reattivo HCl diluito 2N (se si usa il 6N si aggiunge a goccia a goccia agitando)

E' preferibile che la soluzione da trattare sia debolmente acida per  $\text{HNO}_3$

$$K_s(\text{AgCl}) = 1,77 \cdot 10^{-10} \quad K_s(\text{PbCl}_2) = 1,17 \cdot 10^{-5} \quad K_s(\text{HgCl}_2) = 1,45 \cdot 10^{-18}$$

I cloruri d'argento e piombo sono solubili in forte eccesso di HCl. Anche  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$  e  $\text{HgCl}_2$  sono solubili in acqua ma, poco in HCl concentrato. Precipitati bianchi sono anche formati da  $(\text{As}^{\text{III}}\text{O}_2^-)$   $(\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-})$   $(\text{Sn}^{2+/4+})$ .

Lavare i precipitati con acqua fredda acidulata da HCl.

Per solubilizzare il precipitato ottenuto al fine di procedere all'identificazione dei cationi utilizzare una soluzione di acido nitrico diluito.

**L'argento** può essere facilmente identificato a causa della sua reazione specifica con il cromato di potassio o con il bicromato di potassio. Questi due reattivi fanno precipitare l'argento sottoforma di cromato o di bicromato di argento di colore rosso. Questo precipitato diventa solubile in soluzioni di ammoniaca o di acido nitrico. Con il Piombo il cromato di potassio dà invece un precipitato di colore giallo. Il Mercurio non reagisce con il cromato.

**Il mercurio (II)** può essere identificato facilmente utilizzando una soluzione di ditizone sciolto in cloroformio 0.5 %. Ma, nella soluzione non devono essere presenti ioni  $\text{NO}_3$  per cui è resa necessaria un'operazione di evaporazione sotto cappa aggiungendo HCl diluito (Leggere in tal caso la letteratura relativa). Ad una porzione della soluzione in provetta si aggiunge E.D.T.A. per complessare eventualmente ioni interferenti e aggiungere ditizone in cloroformio. La presenza di mercurio (10 ppm) dà una colorazione gialla al

cloroformio presente alla base della provetta. In assenza di mercurio il cloroformio resta di colore verde.

**Il Piombo (II)** dà, nelle stesse analoghe condizioni una colorazione rossa. In quest'ultimo caso eventuali interferenze si complessano con cianuro, oppure tartarato. Per il rame si usa trietanolammina. È evidente che queste interferenze non dovrebbero esserci se la marcia analitica è effettuata regolarmente.

## **2° GRUPPO ANALITICO**



Reattivo  $\text{H}_2\text{S}$  in ambiente acido per HCl e caldo a bagnomaria (si può usare anche Tioacetammide – T.A.A.)

La tioacetammide  $\text{CH}_3\text{CS-NH}_2$  a caldo ( $70^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$ ) per idrolisi produce  $\text{H}_2\text{S}$ . È necessario preparare una soluzione acquosa al 7-8% di tioacetammide.

Poiché si opera in ambiente acido, precipitano soltanto i solfuri degli ioni sopra indicati. Quindi il precipitato può essere costituito da:

$\text{HgS}$  (nero),  $\text{PbS}$  (nero),  $\text{CuS}$  (nero),  $\text{CdS}$  (giallo),  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (bruno, scuro),  $\text{SnS}$  (bruno),  $\text{SnS}_2$  (giallo),  $\text{As}_2\text{S}_3$  e  $\text{As}_2\text{S}_5$  (gialli),  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  e  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  (arancio).

Questi solfuri si distinguono in:

Solfuri insolubili in solfuro ammonico:

$\text{HgS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$

Solfuri solubili in solfuro di ammonio:

$\text{SnS}$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$

Considerazioni sul 2° gruppo analitico:

Poiché la precipitazione del 2° gruppo analitico può verificarsi solo se viene raggiunto il prodotto di solubilità dei vari solfuri, e per essere completa bisogna che il catione non rimanga nella soluzione in concentrazione maggiore di  $10^{-5} - 10^{-6}$  moli/l è chiaro che la bassa concentrazione di ioni  $\text{S}^{2-}$  nella soluzione cloridrica consentirà la precipitazione solo di quei solfuri che hanno prodotto di solubilità molto basso. Cioè proprio il 2° gruppo.

$$K_{\text{Bi}_2\text{S}} = 1,6 \cdot 10^{-72}$$

$$K_{\text{HgS}} = 4 \cdot 10^{-53}$$

$$K_{\text{CuS}} = 8,5 \cdot 10^{-45}$$

$$K_{\text{SnS}} = 8,2 \cdot 10^{-29}$$

$$K_{\text{CdS}} = 6 \cdot 10^{-27}$$

$$K_{\text{PbS}} = 4,2 \cdot 10^{-28}$$

$$K_{\text{FeS}} = 1,5 \cdot 10^{-19}$$

$$K_{\text{ZnS}} = 3 \cdot 10^{-22}$$

$$K_{\text{MnS}} = 8 \cdot 10^{-14}$$

$$K_{\text{CoS}(\alpha)} = 5 \cdot 10^{-22}$$

$$K_{\text{CoS}(\beta)} = 4 \cdot 10^{-29}$$

$$K_{\text{NiS}(\alpha)} = 1 \cdot 10^{-22}$$

$$K_{\text{NiS}(\beta)} = 3 \cdot 10^{-28}$$

$$K_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = 10^{-75}$$

$$K_{\text{Sb}_2\text{S}_5} = 10^{-100}$$

Bisogna stare attenti alla forma beta dei solfuri di cobalto e di nichel che comunque si verificano molto raramente.

Un esempio:

### Costante di dissociazione dell'acido solfidrico $\text{H}_2\text{S}$

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = k_1 \cdot k_2 = 1,3 \cdot 10^{-20}$$

Supponendo che la soluzione cloridrica sia 0,3 M di HCl  
 posto  $K_{\text{MS}} = [\text{M}^{2+}] [\text{S}^{2-}]$  ove "M" è un generico catione del 2° gruppo, quindi per "MS" esprimiamo un generico solfuro avremo:  
 per  $[\text{H}^+] = 0,3$ ,  $[\text{S}^{2-}] = 10^{-20}$  sarà quindi:

$$K_{\text{MS}} = 10^{-6} \cdot 10^{-20} = 10^{-26} \text{ di conseguenza precipiteranno i solfuri con}$$

$$K_{\text{MS}} < 10^{-26}$$

Ricordarsi che in questo gruppo possono essere presenti Piombo e Mercurio per cui potrebbe essere necessario impiegare i reattivi di identificazioni studiati nel gruppo precedente.

**Il rame (II)** può essere identificato con Dietildiocarbammato di sodio (20 ppm) ed eventuali interferenze possono essere sequestrate utilizzando Citrato ammonico. La prova deve essere fatta da soluzioni neutre o debolmente basiche per NaOH il rame è reso evidente da una colorazione giallo bruna.

**Il rame** da con il reattivo Ditirossamide (acido rubeanico) una colorazione verde oliva ma interferiscono, zinco, bismuto, nichel e cobalto (se presente).

**Il rame** reagisce sensibilmente con la neocuproina (0,3 ppm) da soluzioni neutre o debolmente basiche.

**Il bismuto (III)** reagisce con il ioduro di potassio (10 ppm) generando un precipitato nero di ioduro di bismuto  $\text{BiI}_3$  solubile in eccesso di reattivo poiché si trasforma in  $\text{BiI}_4^-$  color arancio. Per evitare l'interferenza con l'antimonio (Sb) si usa aggiungere acido ossalico.

**Il cadmio (II)** reagisce con la difenilcarbazite (5 ppm) soluzione acquosa al 3% da soluzioni basiche per NaOH dando colorazione rossa. Interferisce lo zinco ma, quest'ultimo non dovrebbe essere presente in queste condizioni operative.

**L'Antimonio** reagisce con il reattivo Rodamina-B. Ad una soluzione da esaminare costituita da pochi millilitri di acqua in una provetta aggiungere 2 gocce di  $\text{HNO}_3$ , poi aggiungere 3 o 4 gocce di soluzione rossa di rodamina-B una colorazione violetta che in trasparenza appare blu segna la presenza di Antimonio. La sensibilità è pari a 10 ppm. Interferiscono gallio (40 ppm), tallio (10 ppm), oro (10 ppm) e ferro (250 ppm).

**Lo stagno (II)** può essere rilevato con la cacotelina. Una soluzione da analizzare si addizionano 5 gocce di HCl concentrato e si fa bollire per pochi minuti con un chiodo di ferro (attenzione nel chiodo deve essere ovviamente assente l'antimonio). Appena la soluzione è fredda si aggiungono alcune gocce di cacotelina, una colorazione violetta indica la presenza di stagno. Non interferiscono il rame, il nichel, il bismuto, l'alluminio, lo zinco, il piombo, e l'antimonio. Non interferisce l'eventuale presenza di ioni  $\text{NO}_3^-$ . Invece la colofonia deve essere assente poiché maschera la colorazione.

### **3° GRUPPO ANALITICO** **$\text{Al}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$**

Reattivo  $\text{NH}_4\text{OH}$  in presenza di  $\text{NH}_4\text{Cl}$

$\text{Al}(\text{OH})_3$  Bianco Gelatinoso

$\text{Fe}(\text{OH})_3$  Rosso Bruno

$\text{Cr}(\text{OH})_3$  Verde grigio

Il cloruro ammonico serve a far retrocedere la dissociazione ionica dell'idrossido d'ammonio.



$$K_b = \frac{[NH_4^+]^2 \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Quindi aggiungendo alla soluzione  $NH_4Cl$  (Sale quasi completamente disciolto) si prova un forte aumento di concentrazione degli ioni  $NH_4^+$  e quindi per la legge dell'equilibrio mobile, essendo  $K_b$  costante dovrà diminuire  $[OH^-]$  ed aumentare  $[NH_4OH]$ , cui compete una concentrazione di  $[OH^-]$  corrispondente a  $pH=9,2$

$$K_{Fe(OH)_3} = 1,1 \cdot 10^{-36}$$

$$K_{Al(OH)_3} = 1,9 \cdot 10^{-33}$$

$$K_{Cr(OH)_3} = 6,7 \cdot 10^{-31}$$

$$K_{Fe(OH)_2} = 1,6 \cdot 10^{-14}$$

$$K_{Mg(OH)_2} = 1,2 \cdot 10^{-11}$$

$$K_{Mn(OH)_2} = 4 \cdot 10^{-14}$$

$$K_{Ni(OH)_2} = 8,7 \cdot 10^{-19}$$

$$K_{Co(OH)_2} = 1,6 \cdot 10^{-18}$$

$$K_{Zn(OH)_2} = 1 \cdot 10^{-18}$$

Attenti al manganese che può precipitare

**Il ferro (III)** può essere identificato utilizzando il ferricianuro di potassio che determina un precipitato verde-blu (40 ppm)

**Il ferro (II)** è molto sensibile al reattivo O-Fenantrolina soluzione acquosa al 0,5%. Questo reattivo da soluzioni tamponate a  $pH$  3,5 – 5 (acido acetico + acetato di ammonio da una colorazione arancione appena il ferro supera di poco lo 0,05 ppm di concentrazione. Interferisce il rutenio. Poiché il reattivo è sensibile solo al ferro (II) bisogna aggiungere una soluzione di acido ascorbico levogiro (vit C) per ridurre il ferro (III) presente.

**L'alluminio** può essere rilevato da soluzioni rese alcaline per  $NaOH$  e contenute in un tubo di prova contenente 2 o 3 ml di soluzione. Si utilizza a tal fine una soluzione alcolica di morina e aggiungendo infine 2 gocce di acido acetico. Una fluorescenza verde giallo (vista sotto lampada) identifica alluminio iniziando da 3 – 4 ppm. Interferisce indio, gallio e la presenza di fluoruri.

La presenza di **Cromo** può essere rilevata fino allo 0,025 ppm di concentrazione utilizzando Persolfato di ammonio in ambiente basico.

Ad una soluzione di 3 – 4 ml si aggiungono pochi granelli di persolfato e si fa bollire per pochi minuti. In presenza di cromo appare una colorazione gialla. Interferisce il rame se è presente in forte quantità. Per confermare la presenza di cromo alla soluzione ottenuta dopo l'ossidazione con il persolfato si fa bollire ulteriormente per altri minuti poi si aggiungono 3 - 4 gocce di acido solforico 4,5 M si fa raffreddare e si aggiunge della difenilcarbazide. In presenza di cromo si ottiene una soluzione violetta.

## 4° GRUPPO ANALITICO

### $Mn^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Zn^{2+}$

Reattivo di gruppo  $(NH_4)_2S$  (Solfuro di Ammonio) – in ambiente ammoniacale in presenza di  $NH_4Cl$  – Anche con T.A.A: in ambiente ammoniacale.

ZnS Bianco	$K_s = 1,2 \cdot 10^{-23}$
MnS Rosa canarino	$K_s = 10^{-15} - 10^{-22}$
CoS e NiS nero	$K_s(NiS) = 10^{-21} \cdot 10^{-24}$ $K_s(CoS) = 10^{-21} \cdot 10^{-26}$

**Lo zinco** da soluzioni leggermente acide per HCl con il ferrocianuro di potassio un precipitato bianco verdastro, interferisce il nichel, il rame, il manganese, l'alluminio, il ferro e il piombo.

**Lo zinco** può essere rilevato anche utilizzando il reattivo Zinco-Ver 5 della Hach che da soluzioni neutre rileva lo zinco fino ad 1 ppm. La soluzione diventa azzurra.

**Lo zinco** reagisce con la difenilcarbazite (3%) da soluzioni leggermente basiche per NaOH con colorazione rossa. Interferisce il cadmio.

**Il cobalto** produce dei sali colorati normalmente in rosso. L'acido rubeanico – ditiossamide da soluzioni neutre debolmente basiche per  $NH_4OH$  produce una colorazione rosso bruno. Il test può essere effettuato ponendo la soluzione neutra nella quale si sospetta la presenza di cobalto su carta da filtro. Successivamente si espone questa carta a vapori di ammoniaca e si aggiunge qualche goccia del reattivo.

Un reattivo molto sensibile per il **cobalto (II)** è il reattivo di Montequi. Il reattivo si prepara in questo modo: 10 g di cloruro mercurico, 11 g di tiocianato d'ammonio in 33 mL di acqua distillata. Mescolare bene e lasciare a riposo. Si forma dopo circa 5 giorni il sale complesso mercuriotiocianato d'ammonio o meglio detto "tetratiocianomercurato di ammonio", solubile e incolore. In questo caso diventa specifico per il cobalto conferendo una colorazione bluastra ad una sua soluzione alla quale è stato aggiunto una quantità esattamente doppia di reattivo. Con il rame la soluzione dovrebbe essere verde bruna ed in alcuni casi questo precipitato può essere confuso con quello del cobalto, ma, il rame è precipitato al gruppo analitico precedente quindi almeno in questo caso non dovrebbero presentarsi problemi. Anche il ferro (III) da reazioni colorate (rosso) con il reattivo di Montequi, ma, anche in questo caso, per le stesse ragioni del rame, non dovrebbe essere presente.

## 5° GRUPPO ANALITICO

### $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$

Reattivo  $(\text{NH}_4)\text{CO}_3$  in ambiente ammoniacale.

Il reattivo farà precipitare tutti e tre (se presenti) i cationi di questo gruppo analitico. Per distinguere questi tre cationi si deve procedere al lavaggio del precipitato sempre tramite una soluzione di carbonato ammonico in ambiente ammoniacale. Infine si deve procedere a sciogliere di nuovo il precipitato facendolo reagire con una soluzione di acido acetico. In alcuni casi potrebbe essere necessario riscaldare tenuemente la soluzione per un po' di tempo.

A questo punto bisognerà ricordare che il Rondizonato sodico  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6\text{Na}_2$  determina la precipitazione dello **Sronzio** e del **Bario**. Questo reattivo dà, nelle soluzioni neutre di sali di stronzio, un precipitato rosso bruno di rondizonato di stronzio che risulta solubile in acido cloridrico diluito. Viceversa nel caso del Bario il precipitato di Rondizonato di bario non è solubile in acido cloridrico diluito.

Tuttavia per togliere ogni dubbio si può preparare un reattivo specifico per il bario chiamato reattivo di Caron Raquet:

Sciogliere 100g di bicromato di ammonio  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in acqua, aggiungere  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrato (circa 75 ml) e aggiungere cautamente 50 ml di acido acetico glaciale. Diluire ad 1 litro. Assicurarsi che la colorazione del reattivo sia nettamente gialla, altrimenti bisogna aggiungere altra ammoniaca. Il reattivo di **Caron Raquet** è pronto.

Il reattivo di **Caron-Raquet** è in grado di rilevare bario fino a 10 ppm facendolo precipitare come cromato di Bario ( $\text{BaCrO}_4$ ) giallo anche in presenza di forti quantità di calcio e stronzio.

Se si disponesse della possibilità di effettuare un saggio alla fiamma, ricordiamo che differenziare questi due cationi è molto semplice poiché il bario dà una colorazione verdastra mentre lo stronzio colora la fiamma di rosso. Vedi anche il manuale di divulgazione scientifica, modulo 3, pagina 140, laboratorio 7 che puoi trovare in questo stesso sito completamente gratuito.

Ricordiamo che il **Cacio** può essere identificato con il ferrocianuro di ammonio in soluzioni neutre o debolmente basiche in presenza di cloruro ammonico determinando un precipitato bianco. In questo metodo non interferiscono il bario e lo stronzio.

## 6° GRUPPO ANALITICO

Nella soluzione limpida restano Mg, Na, K, Rb, e Li, questi ultimi considerati cationi del **6° gruppo analitico**.

Per quanto riguarda il **potassio** il reattivo utilizzabile per la sua identificazione (10 – 20 ppm) e il tetrafenilborato di sodio che da soluzioni neutre o debolmente acide per acido acetico da un precipitato biancastro.

Anche il cobaltinitrito sodico fa precipitare da soluzioni contenenti potassio il cobaltinitrito di potassio giallo (70 ppm).

Per quanto riguarda il sodio si può usare la delicatissima reazione chimica con il pirossiantimoniato di potassio  $K[Sb(OH)_6]$  che in soluzioni neutre o debolmente alcaline per KOH dovrebbe far precipitare il pirossiantimoniato di sodio biancastro. Interferiscono tutti i metalli.

**Il magnesio** invece reagisce con il Magneson 4-(4-nitrophenylazo-resorcinol). Ad una soluzione debolmente acida aggiungere un po' di reattivo sciolto in acqua (0,1 g in 100 ml acqua) poi aggiungere goccia a goccia dell'idrossido di sodio o di potassio 2N. Una lacca blu trasparente indica la presenza di magnesio. Nichel, cobalto se presenti in forte quantità invalidano il saggio. Na, Zn, Li, Sr, K, Mn, Al non interferiscono. Il calcio se non è presente in forte quantità non dovrebbe invalidare il saggio.

I cationi del 6° gruppo analitico possono essere facilmente riconosciuti attraverso il saggio alla fiamma pertanto consiglio al lettore di esaminare la letteratura relativa oppure di esaminare il manuale di divulgazione scientifica, modulo 3, pagina 140, laboratorio 7 che puoi trovare in questo stesso sito completamente gratuito.

### NOTE

#### **Nota 1):**

Eliminazione della silice e degli esacianoferrati dal campione.

Per eliminare la silice si evapora a secchezza alcune volte la soluzione con HCl ma, si perdono i cloruri volatili  $AsCl_3$ ,  $SbCl_3$ , e  $HgCl_2$ . Il residuo a base di silicio deve essere eliminato.

Per l'eliminazione degli esacianoferrati si tratta la porzione di sostanza in capsula di porcellana con  $H_2SO_4$  concentrato sotto cappa per 15 minuti, si controlla la presenza e si ripete eventualmente (attenzione ai vapori). Poi si aggiunge poco HCl concentrato si riscalda e si diluisce con acqua. Si perde

piombo, stronzio e bario e ovviamente se ci sono molti cloruri si perde arsenico e mercurio.

**Nota 2):**

Il tallio è in grado di formare un cloruro con  $K_s$  pari a  $1,75 \cdot 10^{-4}$  quindi con molta probabilità già nel primo gruppo analitico, se la soluzione contiene tallio certamente quest'ultimo è contenuto nel precipitato.

**Nota 3):**

L'oro è un elemento veramente molto peculiare. La chimica lo considera un debolmente metallico. In realtà in base al valore della sua elettronegatività, da un punto di vista chimico, l'oro è per certi versi più un non metallo che un metallo. In alchimia l'oro viene considerato giustappunto ermafrodita poiché situato fra i due principi opposti. I composti dell'oro, infatti, sono estremamente diversificati e complessi che risulterebbe molto difficile inserirlo in una delle categorie che abbiamo studiato relative alla marcia analitica. Basti pensare che il cloruro auroso e il cloruro aurico sono solubili e lo sono anche i sali che si formano in ambiente basico. Tracce di oro presenti nel campione si trasformerebbero in acido tetracloroaurico  $\text{HAuCl}_4$  durante l'operazione di addizione dell'acido cloridrico al primo gruppo analitico. Neanche in ambiente basico l'oro riesce a precipitare poiché tipicamente forma, in quell'ambiente, complessi solubili. La chimica conosce un idrossido d'oro  $\text{Au}(\text{OH})_3$  con  $K_s = 5,5 \cdot 10^{-46}$  ma queste condizioni di precipitazione non avvengono con i reattivi normalmente impiegati nella marcia analitica. Un composto insolubile dell'oro è l'ossido auroso  $\text{Au}_2\text{O}$  solido di colore violetto. L'oro invece potrebbe precipitare come solfuro (solfuro aurico) e questo potrebbe accadere esattamente al secondo gruppo, ma, questa precipitazione dipende da diversi fattori fra i quali è importante anche la quantità di oro dissolto nella soluzione. Le soluzioni di oro sono invece molto instabili e facilmente a contatto con sali di ferro o di stagno l'oro contenuto nella soluzione si riduce e si trasforma in oro metallico.