Sapienza Università di Roma

Facoltà di Farmacia e Medicina

Anno Accademico 2017/2018

**Corso di Laurea in Farmacia**

**Corso di Analisi Chimico-Farmaceutica e Tossicologica I (A-L)**

**Dott. Sergio Valente**

Esercitazione di Laboratorio n.9 – 20 Dicembre 2018

**Analisi degli anioni**

*Premessa*

Sebbene esista un’analisi sistematica degli anioni mediante suddivisione in gruppi analogamentea quanto visto per i cationi nella pratica comune la ricerca degli anioni viene effettuatacon saggi specifici per ogni singolo anione o gruppo di anioni.

In sostanza, la ricerca prevede la solubilizzazione del campione in ambiente basico e la suddivisione della soluzione ottenuta, definita soluzione alcalina, in tante porzioni per quanti sono gli anioni da ricercare.

*Preparazione della soluzione anionica*

Porre in una beuta da 25 ml circa 200-250 mg del campione in esame, 300-350 mg di potassio

carbonato solido, K2CO3, e 10 ml di acqua distillata. Lasciare bollire per circa 25-30 minuti,

controllando l’ebollizione mediante l’impiego di una spatola disposta obliquamente nelle beuta. Qualora il volume della miscela si riduca eccessivamente, aggiungere qualche millilitro di acqua distillata con pipetta Pasteur. Al termine dell’ebollizione si dovranno ottenere circa 5 ml di soluzione alcalina. Dopo raffreddamento, si trasferisce il tutto in provetta da centrifuga, quindi si centrifuga per 2 min. a 3000 giri. Il carbonato di sodio provoca la precipitazione della maggior parte degli ioni metallici come carbonati o idrossidi e porta in soluzione gli anioni di molti sali poco solubili mediante reazioni metatetiche, ad esempio:

MgSO4 + 2Na+ + CO3= → MgCO3 + 2Na+ + SO4=

La soluzione rappresenta il liduido alcalino e verrà utilizzata per la ricerca degli anioni.

***Ricerca dell’acido solforico.***

Ad una aliquota della soluzione alcalina (4-5 gocce) si aggiunge HCl 2N fino a reazione acida. Si riscalda per eliminare l’anidride carbonica e si aggiungono alcune gocce di BaCl2. In presenza di solfati si ottiene un precipitato bianco finissimo di bario solfato, che permane dopo aggiunta di 4-5 gocce di HCl conc:

H2SO4 + BaCl2 → BaSO4 + 2HCl

***Ricerca dell’acido nitrico.***

Ad una aliquota della soluzione alcalina (4-5 gocce) si aggiunge una puntina di spatola di ferro (II) solfato tale da avere una soluzione quasi satura (dibattendo deve restare un po` di sale indisciolto). Si introduce quindi con molta attenzione 0.2-0.3 ml di H2SO4 conc. facendo in modo che esso scorra sulle pareti e si stratifichi nel fondo senza mescolarsi al liquido. In presenza di nitrati alla superficie di contatto tra l’acido solforico e la soluzione si forma un anello bruno dovuto alla formazione di Fe(NO)nSO4:

6FeSO4 + 3H2SO4 + 2HNO3 → 3Fe2(SO4)3 + 2NO + 4H2O

NB: La reazione è molto sensibile, ma viene data anche da ioduri, bromuri e nitriti.

***Ricerca dei cloruri.***

A 5 gocce della soluzione alcalina, acidificata con HNO3 6N, si addiziona un eccesso di AgNO3. Quindi si centrifuga e si lava il precipitato almeno due volte, si aggiunge allo stesso precipitato una soluzione di ammonio carbonato, (NH4)2CO3, o in alternativa NH3 conc. e si centrifuga. La soluzione alcalina cosi ottenuta si acidifica con HNO3: in presenza di cloruri si ha un precipitato di AgCl bianco caseoso.

AgCl + (NH4)2CO3 → Ag(NH3)2Cl + H2O + CO2

Ag(NH3)2Cl + 2HNO3 → AgCl +2NH4NO3

***Ricerca dei bromuri e ioduri.***

A 5 gocce della soluzione alcalina, acidificata con H2SO4 2N fino a pH 3, si addizionano 10 gocce di cloroformio e quindi, lentamente e goccia a goccia acqua di cloro (sodio ipoclorito, NaClO), agitando dopo ogni aggiunta e attendendo la separazione delle fasi. Se sono presenti ioduri il cloroformio sarà colorato di violetto. Quindi si trasferisce la soluzione di ipoclorito (sovrastante) in una seconda provetta, si addizionano 10 gocce di cloroformio puro, e si prosegue l’aggiunta di ipoclorito goccia a goccia agitando. In presenza di bromuri il cloroformio apparirà di colore arancione e per ulteriore aggiunta giallo pallido.

2I‾ + ClO‾ + 2H+ I2 + Cl‾ + H2O

***Ricerca degli ossalati.***

Si acidificano 4-5 gocce della soluzione alcalina con CH3COOH 2N e si elimina bene l’anidride carbonica, quindi si addizionano 2-3 gocce di sodio acetato e 3-4 gocce di calcio cloruro: se dopo circa 5 minuti di riscaldamento a bagnomaria si ottiene un fine precipitato bianco di calcio ossalato, lo si centrifuga ed il residuo si lava con H2O distillata seguito da centrifugazione. Il residuo finale si ridiscioglie in 4-5 gocce di H2SO4 2N, si addiziona di 1-2 gocce di una soluzione di KMnO4 e, se necessario, si scalda a 60°C a bagnomaria. In presenza di acido ossalico la soluzione violetta (presenza di permanganato) inizia a decolorarsi lentamente e la reazione potrà proseguire senza riscaldamento (effetto catalizzante del Mn2+).

5H2C2O4 + 2KMnO4 + 3H2SO4 2MnSO4 + K2SO4 + 10CO2 + 8H2O