Sapienza Università di Roma

Facoltà di Farmacia e Medicina

Anno Accademico 2018/2019

**Corso di Laurea in CTF**

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

**Dott. Sergio Valente**

Esercitazione di Laboratorio n.6 – 03 Dicembre 2018

**Analisi sistematica dei cationi: III gruppo**

***Premessa***

Precipitano al terzo gruppo gli ioni che danno idrossidi o ossidi idrati poco solubili in ambiente ammoniacale debolmente basico (pH= 8.5-9) quali Al3+, Cr3+, Fe3+ e Mn2+, i quali vengono precipitati come idrossidi: Al(OH)3 (bianco fioccoso), Cr(OH)3 (verde-mela), Fe(OH)3 (rosso-mattone) e Mn(OH)2 (bianco, relativamente solubile, che poi rapidamente viene ossidato dall’ossigeno atmosferico agli ossidi a stato di ossidazione più elevato, come MnO2, bruno).

***Precipitazione degli idrossidi***

Porre circa 100 mg del campione in esame in una provetta da centrifuga, aggiungere circa 1 ml di H2O ed agitare con una bacchettina fino a completa dissoluzione, quindi aggiungere 2 gocce di HNO3 conc. e scaldare in bagnomaria bollente per circa 5 minuti agitando con una bacchetta di vetro di tanto in tanto. Lasciare raffreddare ed aggiungere circa 10 gocce di NH4Cl 2N seguito da NH3 conc. fino a reazione alcalina (pH= 8.5-9). Si scalda a bagnomaria bollente per eliminare l’eccesso di NH3 (prestando attenzione a non abbassare il pH sotto il valore di 8). Il precipitato gelatinoso che si forma può contenere gli idrossidi di alluminio(III), cromo(III), ferro(III) e manganese(II). Quindi si centrifuga a freddo (3000 giri per 2 min.).

NB: il riscaldamento favorisce la digestione, quindi la precipitazione degli idrossidi, inoltre l’eliminazione della NH3 impedisce eventualmente la formazione dello ione complesso esaamminocromo(III) [Cr(NH3)6]+3. Inoltre un pH troppo alto potrebbe causare la precipitazione del Mg2+ come idrossido e la solubilizzazione di entrambi alluminio e cromo come idrosso complessi.

Dopo centrifugazione e separazione del precipitato dalla soluzione (che andrebbe analizzata al gruppo successivo) si aggiunge goccia a goccia HCl 6N fino a completa dissoluzione del precipitato, quindi la soluzione si tratta a freddo con NaOH 6N fino a reazione nettamente alcalina (pH= 13-14) e si scalda a bagnomaria bollente per 5 min. A caldo si centrifuga (3000 giri per 1 min.) e a caldo si separa la soluzione dal precipitato.

***Analisi sistematica dei cationi del III gruppo***

1. **Separazione e ricerca dell’alluminio.**
2. Aggiungere ad una aliquota della soluzione contenente tetraidrossialluminato, [Al(OH)4]‾, goccia a goccia NH4Cl 2N fino a pH 8 e si scalda a bagnomaria bollente per 5 min. Si ottiene un precipitato bianco di Al(OH)3:

[Al(OH)4]‾ + NH4+  Al(OH)3 + NH3 + H2O

1. Una seconda porzione della soluzione prelevata al punto precedente viene aggiunta di alcune gocce (2-3) di soluzione idroalcolica di Alizarina S: la presenza dell’alluminio verrà evidenziata da una colorazione viola della soluzione. Aggiungendo alcune gocce di CH3COOH 2N il colore della soluzione vira al rosa pallido e scaldando a bagnomaria per circa 10 min. si potrà notare la formazione di precipitato gelatinoso di colore rosso.



Alizarina S: 1-idrossiantrachinon-3-solfonato sodico

1. **Separazione e ricerca del ferro**

Disciogliere una porzione del precipitato degli idrossidi in 2 ml di HCl 2N. Dividere la soluzione così ottenuta in 2 porzioni, nelle quali si ricerca il ferro.

1. *Saggio con potassio tiocianato*.

Ad una porzione della soluzione cloridrica aggiungere 2 gocce di soluzione di *potassio tiocianato*. In presenza di ioni Fe3+ compare un’intensa colorazione rosso sangue, dovuta alla formazione dello ione complesso esatiocianoferrato (III):

Fe3+ + 6SCN‾  [Fe(SCN)6]3–

1. *Saggio con potassio esacianoferrato (II).*

Alla seconda porzione della soluzione cloridrica aggiungere 2 gocce di soluzione dipotassio esacianoferrato (II). In presenza di ioni Fe3+ si forma immediatamente un precipitato blu scuro, detto *blu di prussia,* del sale complesso KFe[Fe(CN)6], secondo la reazione:

K4[Fe(CN)6] + Fe3+  KFe[Fe(CN)6]

1. **Ricerca simultanea di manganese e cromo**
2. Una piccola quantità di precipitato contenente gli idrossidi è posto in capsulina di porcellana ed addizionata di una punta di spatola di KNO3 e della tripla quantità di NaKCO3. La miscela solida si porta sulla fiamma del bunsen e viene fusa, dopo raffreddamento appare una massa verde che indica presenza di manganato, la quale maschera il cromato giallo:

MnO + 2KNO3 MnO3 + 2KNO2

MnO3 + NaKCO3 NaKMnO4 + CO2

Cr2O3 + 3KNO3 2CrO3 + 3KNO2

CrO3 + NaKCO3 NaKCrO4 + CO2

1. Si scioglie la massa verde ottenuta con alcune gocce di CH3COOH 2N scaldando, la soluzione verde si decolora e, per aggiunta di 2-3 gocce di una soluzione di Pb(CH3COO)2 si ha formazione di un precipitato giallo di piombo cromato:

CrO42-+ Pb(CH3COO)2  PbCrO4 + 2CH3COO‾

1. **Saggi aggiuntivi per il riconoscimento del manganese (Mn+2)**

*Saggio con sodio bismutato o potassio periodato*

Il residuo solido si riprende con acido nitrico concentrato (1 ml) e si aggiunge sodio bismutato solido (oppure potassio periodato), la presenza di manganese da luogo alle seguenti reazioni con formazione di permanganato di colore violetto:

BiO3- + 2e- + 6H+  Bi3+ + 3H2O

Mn2+ + 4H2O MnO4- + 5e- + 8H+

Oppure

IO4- + 2e- + 2H+  IO3- + H2O

Mn2+ + 4H2O MnO4- + 5e- + 8H+