



Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche
Corso di Analisi Chimico Farmaceutica e Tossicologica I (M-Z)
Anno Accademico 2022/2023

Prof. Giuseppe La Regina

Analisi sistematica dei cationi: III gruppo analitico

Premessa

Il III gruppo analitico dei cationi comprende quegli elementi i cui idrossidi sono insolubili in tampone ammoniacale ($\text{pH} \approx 9$), quali Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} , i quali vengono precipitati come idrossidi: $\text{Al}(\text{OH})_3$ (bianco), $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (verde-grigio), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (rosso-bruno) e $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (bianco, poi rapidamente bruno per formazione di ossidi a stato di ossidazione più elevato).

L'esercitazione prevede il riconoscimento dei cationi $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{III})$ e $\text{Mn}(\text{II})$ ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Precauzioni e operazioni preliminari

Indossare camice, occhiali di protezione e guanti monouso. Eseguire tutte le operazioni descritte sotto cappa aspirante, incluso il prelievo delle polveri e dei liquidi quando necessario. Quando richiesto, indossare la maschera filtrante.

Attacco cloridrico

Porre 2-3 punte di spatola del campione in esame ($\approx 10\text{-}15$ mg) in una provetta da centrifuga, aggiungere circa 3-4 ml di acido cloridrico soluzione acquosa 2N, HCl , e scaldare a bagnomaria bollente per circa 10 minuti, agitando con una bacchetta di vetro di tanto in tanto. Lasciare raffreddare e centrifugare, quindi scartare l'eventuale precipitato P1 ed utilizzare la soluzione S1.

Precipitazione degli idrossidi

Alla soluzione S1 aggiungere ammonio(I) cloruro solido, NH_4Cl (da 1 a 3 punte di spatola a seconda del volume del liquido; $\approx 5\text{-}15$ mg) e porre a bagnomaria sino a dissoluzione completa del sale. Aggiungere goccia a goccia ammonio(I) idrossido soluzione acquosa concentrata, NH_4OH 30%, agitando con una bacchetta di vetro frequentemente, sino a pH 9-10 ($\approx 2\text{-}3$ ml). Il precipitato gelatinoso P2 che si forma contiene gli idrossidi di alluminio(III), $\text{Al}(\text{OH})_3$, ferro(III), $\text{Fe}(\text{OH})_3$, e manganese(II), $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

Far digerire il precipitato, ponendo la sospensione a bagnomaria per 5-10 minuti allo scopo di favorirne la coagulazione, e, quindi, raffreddare.

Dopo centrifugazione, scartare la soluzione S2 e lavare il precipitato P2 con tampone ammoniacale (1 ml di ammonio(I) cloruro soluzione acquosa 2M, NH_4Cl , ed una goccia ($\approx 0,1$ ml) di ammonio(I) idrossido soluzione acquosa concentrata, NH_4OH 30%). Centrifugare, separare il precipitato P2 e scartare la soluzione S3. Al precipitato P2 aggiungere alcune

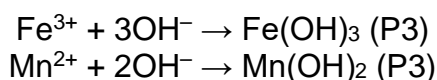
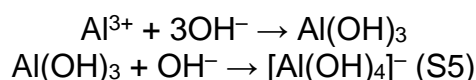


gocce ($\approx 0,5$ ml) di acido cloridrico soluzione acquosa concentrata, HCl 37%, e scaldare a bagnomaria sino a completa dissoluzione (soluzione S4).

Analisi sistematica dei cationi del III gruppo analitico

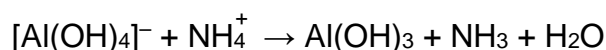
1. Separazione e ricerca dell'alluminio

Trattare la soluzione S4 con un eccesso di sodio(I) idrossido soluzione acquosa 2N, NaOH, sino a pH = 13-14 ($\approx 3-4$ ml) e scaldare a bagnomaria per 5-10 minuti, agitando con una bacchetta di vetro frequentemente. L'alluminio passa resta in soluzione come ione tetraidrossoalluminato, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (soluzione S5), mentre gli altri elementi precipitano nuovamente come idrossidi (precipitato P3).



Centrifugare e separare la soluzione contenente alluminio (S5) dal precipitato contenente ferro e manganese (P3). Dividere la soluzione S5 in 2 porzioni (S5A e S5B).

Porzione S5A: idrolisi dello ione tetraidrossoalluminato. Alla soluzione S5A aggiungere ammonio(I) cloruro solido, NH_4Cl (2 punte di spatola o più, a seconda del volume della soluzione; $\approx 5-20$ mg), e tenere a lungo a bagnomaria bollente. In presenza di alluminio si forma un precipitato bianco gelatinoso di idrossido di alluminio, $\text{Al}(\text{OH})_3$:

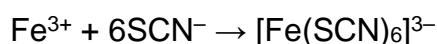


Porzione S5B: saggio con alizarina. Alla soluzione S5B aggiungere alcune 3-4 gocce ($\approx 0,3$ ml) di alizarina S soluzione acquosa 1%, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NaO}_7\text{S}$: si sviluppa un'intensa colorazione violetta. Aggiungere quindi goccia a goccia acido acetico soluzione acquosa 2N, CH_3COOH ($\approx 2-3$ ml), agitando con una bacchetta di vetro dopo ogni aggiunta, sino a che il colore della soluzione vira al rosa pallido (un eccesso di acido acetico potrebbe evitare l'idrolisi dello ione tetraidrossoalluminato). Portare la soluzione a bagnomaria bollente: entro 10 minuti ha luogo la formazione di un precipitato gelatinoso di colore rosso.

2. Ricerca del ferro

Dividere il precipitato P3 in 2 porzioni (P3A e P3B). Disciogliere la porzione P3A in 2 ml di acido cloridrico soluzione acquosa 2N, HCl, scaldando lievemente, se occorre. Dividere la soluzione così ottenuta in 2 porzioni (S6A e S6B), nelle quali si ricerca il ferro.

Porzione S6A: saggio con potassio(I) tiocianato, KSCN. Alla soluzione S6A aggiungere 2 gocce ($\approx 0,2$ ml) di soluzione di potassio(I) tiocianato soluzione acquosa 1M, KSCN. In presenza di ioni Fe^{3+} compare un'intensa colorazione rosso sangue, dovuta alla formazione dello ione complesso esatiocianatoferrato(III), $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$:





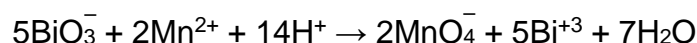
Porzione S6B: saggio con potassio(I) ferro(II)cianuro, $K_4Fe(CN)_6$. Su di un pezzo di carta da filtro depositare 1 goccia ($\approx 0,1$ ml) della soluzione S6B ed aggiungere 1-2 gocce ($\approx 0,2$ ml) di soluzione di potassio(I) ferro(II)cianuro soluzione acquosa $0,25M$, $K_4Fe(CN)_6$. In presenza di ioni Fe^{3+} si forma immediatamente una macchia blu scura del sale complesso $KFe[Fe(CN)_6]$, blu di Prussia, secondo la reazione:



3. Ricerca del manganese.

La ricerca del manganese si basa sull'ossidazione $Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^-$, il cui colore violetto è riconoscibile anche a grandi diluizioni.

In una provetta da centrifuga, aggiungere alla porzione P3B una punta di spatola ($\approx 2-5$ mg) di sodio(I) bismutato(V), $NaBiO_3$, e 3-4 gocce ($\approx 0,3$ ml) di acido nitrico soluzione acquosa concentrata, HNO_3 70%. In presenza di manganese appare subito un'intensa colorazione violetta, che può essere messa in risalto centrifugando la sospensione ottenuta:





Informazioni sulla sicurezza per le sostanze utilizzate durante l'esercitazione

Nella versione elettronica dell'esercitazione cliccando sulle voci sottolineate in azzurro si viene indirizzati ai corrispondenti dettagli. Per le schede di dati di sicurezza è necessaria una connessione internet.

Sostanza (Formula)	CAS Registry Number	Pittogramma (Regolamento CLP 1272/2008)	Indicazione di pericolo	Consiglio di prudenza	Scheda di dati di sicurezza
Acido acetico (CH ₃ COOH)	64-19-7		H226 H314	P210 P280 P301 + P330 + P331 P303 + P361 + P353 P305 + 351 + P338 + P310	Vai
Acido cloridrico (HCl)	7647-01-0		H290 H314 H335	P280 P303 + P361 + P353 P305 + P351 + P338 + P310	Vai
Acido nitrico (HNO ₃)	7697-37-2		H272 H390 H314 H331	P210 P220 P280 P303 + P361 + P353 P304 + P340 + P310 P305 + P351 + P338 EUH071	Vai
Alizarina S (C ₁₄ H ₇ NaO ₇ S)	130-22-3	-	-	-	Vai
Alluminio(III)solfato esadecaidrato (Al ₂ (SO ₄) ₃ ·16H ₂ O)	16828-11-8		H290 H318	P280 P310 P305 + P351 + P338	Vai
Ammonio(I) cloruro (NH ₄ Cl)	12125-02-9		H302 H319	P301 + P312 + P330 P305 + P351 + P338	Vai
Ammonio(I) idrossido (NH ₄ OH)	1336-21-6		H302 H314 H335 H400	P261 P273 P280 P301 + P312 P303 + P361 + P353 P305 + P351 + P338	Vai



Ferro(III) solfato idrato ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	15244-10-7		H290 H302 H315 H318	P234 P264 P280 P301 + P312 P302 + P352 P305 + P351 + P338	Vai
Manganese(II) carbonato idrato ($\text{MnCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	34156-69-9	-	-	-	Vai
Potassio(I) ferro(II)cianuro ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	14459-95-1	-	H412	P273	Vai
Potassio(I) tiocianato (KSCN)	333-20-0		H302 H312 H332 H412 EUH032	P280 P302 + P352 P273 P233 P301 + P312 P304 + P340	Vai
Sodio(I) bismutato(V) (NaBiO_3)	12232-99-4	-	-	-	Vai
Sodio(I) idrossido (NaOH)	1310-73-2		H290 H314	P234 P260 P280 P301 + P330 + P331 P303 + P361 + P353 P305 + P351 + P338	Vai



Elenco delle sostanze, delle soluzioni, delle attrezzature e del materiale a mettere a disposizione degli studenti

Sostanze solide: miscela cationi III gruppo analitico x6, sodio(I) bismutato(V) x2, ammonio(I) cloruro x6.

Sostanze liquide e soluzioni: acido acetico soluzione acquosa 2N x2, acido cloridrico soluzione acquosa 2N x6, acido cloridrico soluzione acquosa 37% x6, acido nitrico soluzione acquosa 70% x6, alizarina S soluzione acquosa 1% x2, ammonio(I) cloruro soluzione acquosa 2M x2, ammonio(I) idrossido soluzione acquosa 30% x6, potassio(I) ferro(II)cianuro soluzione acquosa 0,25 M x2, potassio(I) tiocianato soluzione acquosa 1M x2, sodio(I) idrossido soluzione acquosa 2N x6

Attrezzature e materiale laboratorio: bagnomaria x12, carta da filtro in strisce x2, centrifuga x6, pipette Pasteur x6.