



**Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche  
Corso di Analisi Chimico Farmaceutica e Tossicologica I (M-Z)  
Anno Accademico 2025/2026**

***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  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , 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 ( $\approx 10-15$  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 addizionare ammonio(I) cloruro solido,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (da 1 a 3 punte di spatola a seconda del volume del liquido;  $\approx 5-15$  mg) e porre a bagnomaria sino a dissoluzione completa del sale. Aggiungere goccia a goccia ammonio(I) idrossido soluzione acquosa concentrata,  $\text{NH}_4\text{OH}$  30%, agitando con una bacchetta di vetro frequentemente, sino a pH 9-10 ( $\approx 2-3$  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.

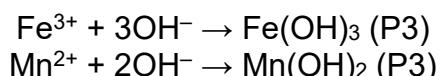
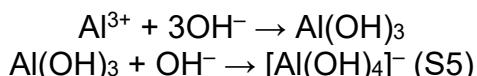
Dopo centrifugazione, scartare la soluzione S2 e lavare il precipitato P2 con tampone ammoniacale (1 ml di ammonio(I) cloruro soluzione acquosa 2M,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , ed una goccia ( $\approx 0,1$  ml) di ammonio(I) idrossido soluzione acquosa concentrata,  $\text{NH}_4\text{OH}$  30%). Centrifugare, 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*

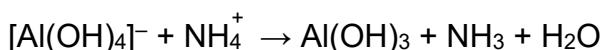
#### 1. Separazione e ricerca dell'alluminio

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 addizionare ammonio(I) cloruro solido, NH<sub>4</sub>Cl (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, Al(OH)<sub>3</sub>:

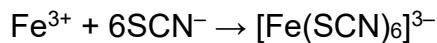


Porzione S5B: saggio con alizarina. Alla soluzione S5B aggiungere alcune 3-4 gocce ( $\approx$  0,3 ml) di alizarina S soluzione acquosa 1%, C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>NaO<sub>7</sub>S: si sviluppa un'intensa colorazione violetta. Aggiungere quindi goccia a goccia acido acetico soluzione acquosa 2N, CH<sub>3</sub>COOH ( $\approx$  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<sup>3+</sup> 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<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. 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<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. In



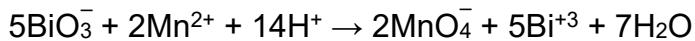
presenza di ioni  $\text{Fe}^{3+}$  si forma immediatamente una macchia blu scura del sale complesso  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , blu di Prussia, secondo la reazione:



### 3. Ricerca del manganese.

La ricerca del manganese si basa sull'ossidazione  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_4^-$ , il cui colore violetto è riconoscibile anche a grandi diluizioni.

In una provetta da centrifuga, aggiungere alla porzione P3B una punta di spatola ( $\approx 2\text{-}5$  mg) di sodio(I) bismutato(V),  $\text{NaBiO}_3$ , e 3-4 gocce ( $\approx 0,3$  ml) di acido nitrico soluzione acquosa concentrata,  $\text{HNO}_3$  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 <sub>3</sub> COOH)	64-19-7		H226 H314 H318	P210 P233 P240 P280 P303 + P361 + P353 P305 + P351 + P338	<a href="#">SDS</a>
Acido cloridrico (HCl)	7647-01-0		H290 H314 H318 H335	P234 P261 P271 P280 P303 + P361 +P353 P305 + P351 +P338	<a href="#">SDS</a>
Acido nitrico (HNO <sub>3</sub> )	7697-37-2		H272 H290 H331 H314 H318	P210 P220 P280 P303 + P361 +P353 P304 + P340 + P310 P305 + P351 + P338	<a href="#">SDS</a>
Alizarina S (C <sub>14</sub> H <sub>7</sub> NaO <sub>7</sub> S)	130-22-3	-	-	-	<a href="#">SDS</a>
Alluminio(III)solfato esadeca'idrato (Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O)	16828-11-8		H318	P280 P305 + P351 + P338	<a href="#">SDS</a>
Ammonio(I) cloruro (NH <sub>4</sub> Cl)	12125-02-9		H302 H319	P264 P280 P301 + P312 P305 + P351 + P338 P337 + P313 P501	<a href="#">SDS</a>



Ammonio(I) idrossido (NH <sub>4</sub> OH)	1336-21-6		H314 H335 H410	P261 P271 P273 P280 P301 + P361 + P353 P305 + P351 + P338	<a href="#">SDS</a>
Ferro(III) solfato idrato (Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O)	15244-10-7		H302 H315 H318	P264 P280 P301 + P312 P302 + P352 P305 + P351 + P338 P332 + P313	<a href="#">SDS</a>
Manganese(II) carbonato idrato (MnCO <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O)	34156-69-9	-	-	-	<a href="#">SDS</a>
Potassio(I) ferro(II)cianuro (K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O)	14459-95-1	-	H412	P273	<a href="#">SDS</a>
Potassio(I) tiocianato (KSCN)	333-20-0		H302 + H312 + H332 H318 H412	P273 P280 P301 + P312 P302 + P352 + P312 P304 + P340 + P312 P305 + P351 + P338	<a href="#">SDS</a>
Sodio(I) bismutato(V) (NaBiO <sub>3</sub> )	12232-99-4		H302	P264 P270 P301 + P312 P501	<a href="#">SDS</a>
Sodio(I) idrossido (NaOH)	1310-73-2		H290 H314	P234 P260 P280 P303 + P361 + P353 P304 + P340 + P310 P305 + P351 + P338	<a href="#">SDS</a>



## **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.