

Corso di Analisi Chimico-Farmaceutica e Tossicologica I (M-Z)

*Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche
Facoltà di Farmacia e Medicina
Anno Accademico 2014/2015*

Dott. Giuseppe La Regina



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

*“Tu, disperato pilota, frangi ora fra gli scogli la mia
barca già stanca e squassata per tante tempeste!
A te accanto, mio amore! Oh schietto farmacista!
Efficace è la tua droga. Con questo bacio io muoio.”
W. Shakespeare. Giulietta e Romeo, Atto 5, Scena 3.*

Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico

- Si ricercano al III gruppo analitico quegli elementi, non precipitati nei gruppi precedenti, i cui idrossidi sono insolubili in tampone ammoniacale ($\text{pH} \approx 9$): alluminio, cromo, ferro e manganese.
- L'uso del tampone ammoniacale come agente precipitante offre numerosi vantaggi.
- Innanzitutto, viene evitata la precipitazione degli idrossidi di zinco, nichel e cobalto, che con l'ammoniaca formano complessi solubili.

Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico

- Inoltre, l'alcalinità moderata dell'ambiente, dovuta all'effetto ione a comune di NH_4Cl su NH_3 , impedisce sia la precipitazione dell'idrossido di magnesio, sia la ridissoluzione degli idrossidi (anfoteri) di alluminio e cromo.
- E' tuttavia da notare che proprio in conseguenza dell'alcalinità moderata, la precipitazione del manganese è in genere soltanto parziale.

Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico: operazioni preliminari

- La soluzione dalla quale è stato precipitato il II gruppo analitico viene trasferita in un becher, addizionata di 1-2 ml di HCl concentrato, e fatta bollire a lungo per eliminare l'eccesso di tioacetammide.
- Il completo allontanamento di H_2S può essere controllato mediante l'uso di una cartina all'acetato di piombo.
- La completa eliminazione di H_2S si rende necessaria per evitare che la successiva aggiunta di NH_3 provochi la precipitazione dei solfuri degli elementi del IV gruppo.

Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico: operazioni preliminari

- Quando l'operazione è terminata si aggiungono 4-5 gocce di HNO_3 concentrato e si fa bollire per 1-2 minuti al fine di ossidare lo ione ferroso a ferrico.
- L'idrossido ferroso è, infatti, abbastanza solubile, a differenza di quello ferrico, per cui se non si effettuasse l'ossidazione, la precipitazione del ferro al III gruppo analitico sarebbe soltanto parziale.
- Lo ione ferrico presente al termine dell'attacco solfonitrico viene ridotto a ferroso da H_2S nel II secondo gruppo analitico.

Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico: eliminazione ioni fosfato

- Se nel campione sono presenti ioni fosfato è necessario eliminarli prima di precipitare il III gruppo analitico.
- I fosfati di calcio e di magnesio sono insolubili in ambiente ammoniacale, per cui in presenza di ione fosfato precipiterebbero anch'essi al III gruppo analitico.
- Lo ione fosfato può essere ricercato direttamente nella soluzione da cui si vuole precipitare il terzo gruppo.

Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico: eliminazione ioni fosfato

- A 4-5 gocce di tale soluzione, contenute in una provetta da centrifuga, si aggiungono 1 ml di HNO₃ concentrato, 1 goccia di soluzione di NH₄NO₃ e 1-2 ml di molibdato ammonico e si scalda a bagnomaria bollente.
- In presenza di ioni fosfato si forma lentamente un precipitato cristallino di fosfomolibdato ammonico di colore giallo:



Analisi Sistemática dei Cationi

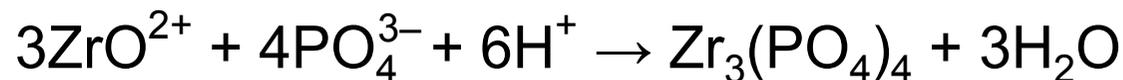
Terzo gruppo analitico: eliminazione ioni fosfato

- Si deve, tuttavia, fare attenzione a non confondere questo precipitato con un precipitato bianco o giallo pallido di anidride molibdica, MoO_3 , che può formarsi dal molibdato ammonico per lungo riscaldamento.
- Se i fosfati sono presenti si procede alla loro eliminazione portando la soluzione in esame a $\text{pH} = 2$ mediante aggiunta di NH_3 diluita e quindi aggiungendo 2-3 gocce di soluzione di ZrOCl_2 .

Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico: eliminazione ioni fosfato

- Si forma un precipitato bianco gelatinoso di fosfato di zirconio, estremamente insolubile:



- Si scalda a bagnomaria per alcuni minuti e si controlla la completezza della precipitazione aggiungendo un'altra goccia di reattivo.
- Quando la precipitazione è completa, si centrifuga e si scarta il precipitato; la soluzione sovrastante viene utilizzata per la precipitazione degli elementi del III gruppo analitico.

Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico: precipitazione degli idrossidi

- La soluzione da cui sono stati eliminati i fosfati viene addizionata di NH_4Cl solido e tenuta a bagnomaria sino a che la dissoluzione del sale non è completa.
- Si aggiunge, quindi, goccia a goccia ammoniacca concentrata, agitando frequentemente sino a $\text{pH} = 9-10$.
- Il precipitato gelatinoso che si forma può contenere gli idrossidi di alluminio(III) (bianco), cromo(III) (verde-grigio), ferro(III) (rosso-bruno) e manganese (II) (dapprima bianco, poi rapidamente bruno per formazione di ossidi a stato di ossidazione più elevato).

Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico: precipitazione degli idrossidi

- Si fa digerire il precipitato per 5-10 minuti allo scopo di favorire la coagulazione e di diminuire l'eccesso di NH_3 che potrebbe far rimanere in soluzione parte del cromo sotto forma di $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.
- Dopo centrifugazione la soluzione viene separata dal precipitato e conservata per l'analisi dei gruppi successivi.
- Il precipitato viene lavato 2-3 volte con una soluzione di NH_4Cl , in porzioni di 3-5 ml, cui sia stata aggiunta 1 goccia di NH_3 concentrata e quindi disciolto a caldo con poche gocce di HCl concentrato.

Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico: separazione dell'alluminio

- L'alluminio viene separato dagli altri elementi del III gruppo analitico sfruttando lo spiccato anfoterismo del suo idrossido.
- La soluzione ottenuta ridisciogliendo in HCl concentrato il precipitato degli idrossidi viene trattata con un eccesso di NaOH 2N e tenuta a bagnomaria per 5-10 minuti.
- L'alluminio, accompagnato eventualmente da tracce di cromo, resta in soluzione come $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, mentre gli altri elementi riprecipitano come idrossidi.

Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico: separazione dell'alluminio

- Si centrifuga e si separa la soluzione dal precipitato, nel quale andranno cercati i rimanenti cationi del gruppo.
- La soluzione viene filtrata, in modo da eliminare perfettamente le ultime particelle di precipitato gelatinoso non ben separabili per centrifugazione, e addizionata di 3-4 gocce di soluzione di H_2O_2 , facendola bollire per qualche minuto.
- Questo trattamento serve ad ossidare a ione cromato(VI) le tracce di cromo passate in soluzione:

Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico: separazione dell'alluminio



- La soluzione limpida così ottenuta viene divisa in 2 porzioni, nelle quali si ricerca l'alluminio con i seguenti saggi:
 1. idrolisi dello ione tetraidrossoalluminato;
 2. saggio con alizarina S.

Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico: ricerca dell'alluminio

- *1. Idrolisi dello ione tetraidrossoalluminato.* Ad una porzione della soluzione alcalina si addiziona NH_4Cl solido e si tiene a lungo a bagnomaria bollente.
- In presenza di alluminio si forma un precipitato bianco gelatinoso di idrossido:



- *2. Saggio con alizarina S.* Ad una porzione della soluzione alcalina si aggiungono alcune gocce di alizarina S: si sviluppa un'intensa colorazione violetta.

Analisi Sistemática dei Cationi

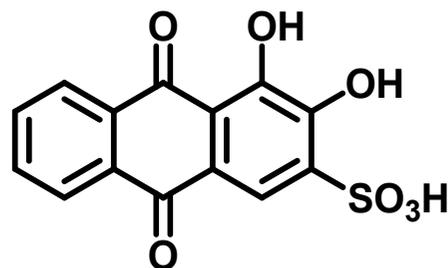
Terzo gruppo analitico: ricerca dell'alluminio

- Si aggiunge goccia a goccia CH_3COOH 2N, agitando con una bacchetta di vetro dopo ogni aggiunta, sino a che il colore della soluzione vira al rosa pallido.
- Si tenga presente che un eccesso di acido acetico potrebbe evitare l'idrolisi dello ione tetraidrossoalluminato.
- Si porta la soluzione a bagnomaria bollente: entro 10 minuti ha luogo la formazione di un precipitato gelatinoso di colore rosso.

Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico: ricerca dell'alluminio

- Sebbene l'alizarina S sia indubbiamente in grado di agire da agente complessante, la colorazione non è, tuttavia, dovuta alla formazione di un complesso di composizione chimica definita.
- Si tratta, piuttosto, dell'adsorbimento delle molecole del colorante sulla superficie delle particelle gelatinose di idrossido (lacca di alizarina).



Alizarina S

Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico: separazione e ricerca del cromo

- Si addiziona al precipitato precedentemente ottenuto 1 ml di NaOH 6N e 1 ml di H₂O₂ e si pone a bagnomaria per 5-10 minuti, agitando frequentemente.
- L'idrossido di cromo dapprima passa in soluzione come ione tetraidrossocromato(III), quindi viene ossidato a ione cromato(VI):



Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico: separazione e ricerca del cromo

- Si separa dopo centrifugazione la soluzione dal residuo; quest'ultimo verrà utilizzato per la ricerca dei rimanenti cationi del gruppo.
- La presenza dello ione cromato(VI) nella soluzione è indicata inequivocabilmente dall'intensa colorazione gialla.
- Un'ulteriore conferma può avvenire mediante il saggio con acqua ossigenata in ambiente acido.

Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico: separazione e ricerca del cromo

- Se la soluzione da esaminare è troppo diluita si porta a piccolo volume (1-2 ml) facendola bollire.
- Dopo raffreddamento, si aggiungono 3-5 gocce di H_2O_2 e 1 ml di etere dietilico; successivamente si acidifica, goccia a goccia e agitando ad ogni aggiunta, con H_2SO_4 2N.
- In presenza di ione cromato si forma, non appena si è raggiunta l'acidità, una colorazione azzurra poco persistente, che agitando passa nella fase eterica.

Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico: separazione e ricerca del cromo

- La colorazione è dovuta alla formazione della perossianidride cromica, CrO_5 , solubile in etere dietilico con formazione di un complesso molecolare, $[\text{CrO}_5(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)]$.

Analisi Sistemática dei Cationi

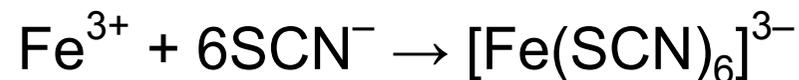
Terzo gruppo analitico: ricerca del ferro

- Si solubilizza una porzione del precipitato degli idrossidi proveniente dal trattamento con NaOH 6N in 2 ml di HCl 2N, scaldando lievemente, se occorre.
- Si divide la soluzione in 3 porzioni, nelle quali si ricerca il ferro, mediante i seguenti saggi:
 1. saggio con tiocianato potassico;
 2. saggio con esacianoferrato(II) potassico;
 3. saggio con 2,2'-bipiridile.

Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico: ricerca del ferro

- 1. *Saggio con tiocianato potassico.* Ad una porzione della soluzione cloridrica si aggiungono 2 gocce di soluzione di KSCN.
- In presenza di ioni Fe^{3+} compare un'intensa colorazione rosso sangue, dovuta alla formazione dello ione complesso esatiocianatoferrato(III):



- Aggiungendo 1 ml di etere dietilico e agitando con energia la colorazione si trasmette parzialmente allo strato etero.

Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico: ricerca del ferro

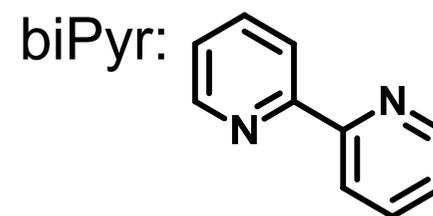
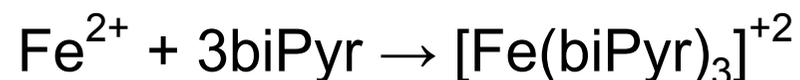
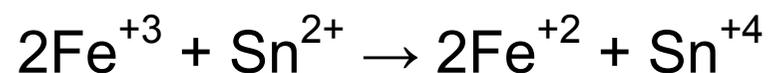
- 2. *Saggio con esacianatoferrato(II) potassico.* Su di una striscia di carta da filtro si deposita 1 goccia della soluzione cloridrica in esame ed 1 goccia di soluzione di esacianoferrato(II) potassico.
- In presenza di ioni Fe^{3+} si forma immediatamente una macchia blu scura del sale complesso $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, noto come blu di Prussia, secondo la reazione:



Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico: ricerca del ferro

- 3. *Saggio con 2,2'-bipiridile*. Si tratta una porzione della soluzione cloridrica con 2-3 gocce di SnCl₂ al fine di ridurre il ferro a Fe²⁺.
- Su di un pezzo di carta da filtro si deposita 1 goccia della soluzione così ottenuta ed una di soluzione di 2,2'-bipiridile.
- La formazione di una macchia rosa o rossa confermerà la presenza del ferro:



Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico: 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, si aggiunge ad una porzione del precipitato degli idrossidi proveniente dal trattamento con NaOH 6N una punta di spatola di NaBiO_3 e 4-5 gocce di HNO_3 concentrato.

Analisi Sistemática dei Cationi

Terzo gruppo analitico: ricerca del manganese

- In presenza di manganese appare subito un'intensa colorazione violetta, che all'occorrenza può essere evidenziata centrifugando la soluzione:

