

# 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

## *Quinto gruppo analitico*

- Si ricercano al quinto gruppo analitico quegli elementi i cui carbonati sono insolubili in ambiente debolmente alcalino (pH = 9), quali calcio, stronzio ed il bario.
- Se però la dissoluzione del campione è stata effettuata con la tecnica dell'attacco solfonitrico, lo stronzio ed il bario precipitano sotto forma di solfati e vanno pertanto cercati nel residuo insolubile anziché al quinto gruppo analitico.
- Tracce di stronzio e bario, possono, tuttavia, essere ancora presenti.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico*

- Come reattivo precipitante del gruppo viene usato  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in ambiente ammoniacale, tamponato con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  per evitare la precipitazione del magnesio.
- Il precipitato sarà costituito da carbonato di calcio, con eventuali tracce di carbonato di stronzio e di bario, entrambi di colore bianco.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico: operazioni preliminari*

- La soluzione dalla quale è stato precipitato il quarto gruppo analitico viene centrifugata allo scopo di eliminare le ultime particelle di precipitato.
- La soluzione viene trasferita in crogiuolo ed evaporata fino quasi a secchezza.
- Dopo raffreddamento si aggiungono 1-2 gocce di  $\text{HNO}_3$  concentrato e si evapora a secchezza.
- Successivamente si calcina sino ad eliminazione completa dei sali di ammonio.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico: operazioni preliminari*

- L'eliminazione dei sali di ammonio è necessaria in quanto un loro eccesso farebbe retrocedere la dissociazione di  $\text{NH}_3$ .
- La concentrazione degli ioni  $\text{CO}_3^{2-}$ , che dipende dall'alcalinità dell'ambiente, diminuirebbe sino a rendere incompleta la precipitazione dei carbonati.
- Dopo raffreddamento, si riprende il contenuto del crogiuolo con 1-2 ml di  $\text{HCl}$  2N, scaldando dolcemente per favorire la dissoluzione del residuo.

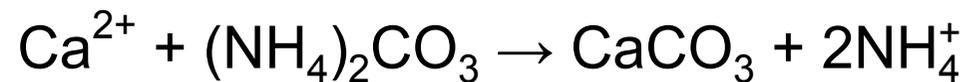
# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico: precipitazione dei carbonati*

- Alla soluzione cloridrica così ottenuta si aggiunge goccia a goccia ammoniaca concentrata sino a  $\text{pH} = 9-10$ .
- Si aggiungono quindi 1-2 punte di spatole di  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  solido e si lascia reagire per 10-15 minuti.
- Se  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  stenta a sciogliersi si tenga a bagnomaria appena tiepido (un bagnomaria bollente decompone il reattivo).
- Si formerà lentamente un precipitato bianco cristallino di  $\text{CaCO}_3$ , eventualmente contaminato da tracce di  $\text{SrCO}_3$  (bianco) e  $\text{BaCO}_3$  (bianco).

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico: precipitazione dei carbonati*

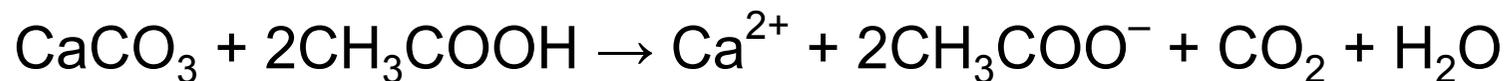


- Dopo centrifugazione e verifica della completezza della precipitazione sulla soluzione (su cui si cercheranno i cationi del VI gruppo), il precipitato viene lavato con una soluzione di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  cui stata aggiunta 1 goccia di  $\text{NH}_3$  concentrata.
- Preventivamente, il precipitato dei carbonati può essere saggiato alla fiamma.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico: separazione di Ca, Sr e Ba*

- Prima di procedere alla ricerca del calcio, occorre eliminare lo stronzio ed il bario eventualmente presenti nel precipitato.
- Stronzio e bario sono sicuramente presenti se si è disciolto il campione in esame in acido cloridrico.
- A tale scopo, il precipitato dei carbonati viene disciolto in CH<sub>3</sub>COOH 2N tenendolo in bagnomaria bollente per 10 minuti, in modo da eliminare completamente l'anidride carbonica che si sviluppa:



# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico: separazione di Ca, Sr e Ba*

- Dopo raffreddamento, si divide la soluzione acetica limpida in 2 porzioni: in una si cercherà il calcio e nell'altra lo stronzio ed il bario.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico: ricerca del calcio*

- Ad una porzione della soluzione acetica si aggiungono circa 10 gocce di una soluzione di  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , e si scalda a bagnomaria per 5 minuti.
- Dopo raffreddamento, si centrifuga la sospensione e si scarta il precipitato, costituito dai solfati di stronzio e bario oltre ad una piccola quantità di quello di calcio.
- La concentrazione di  $\text{Ca}^{2+}$  che resta in soluzione è, tuttavia, sufficiente a consentirne l'identificazione.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico: ricerca del calcio*

- Alla soluzione limpida si aggiungono 3-4 gocce di una soluzione di  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , e si scalda a bagnomaria per qualche minuto.
- In presenza di calcio si forma un precipitato bianco cristallino, finemente suddiviso, di ossalato di calcio:

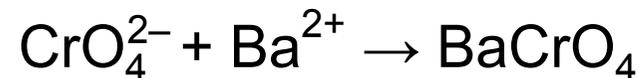


- Dopo raffreddamento, si centrifuga la sospensione ottenuta, si scarta la soluzione e si conferma la presenza del calcio mediante saggio alla fiamma sul precipitato.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico: ricerca stronzio e bario*

- A 10 gocce di una porzione della soluzione acetica poste in una provetta da centrifuga si aggiungono altrettante gocce di reattivo di Caron ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e NH<sub>3</sub> concentrata in CH<sub>3</sub>COOH).
- In presenza di bario, si ha la formazione di un precipitato giallo di BaCrO<sub>4</sub>:

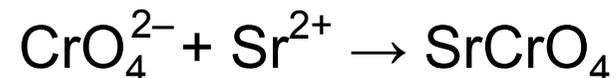


- Si centrifuga la sospensione ottenuta, si separa la soluzione e si conferma la presenza del bario mediante saggio alla fiamma sul precipitato.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Quinto gruppo analitico: ricerca stronzio e bario*

- Si aggiunge alla soluzione  $\text{NH}_4\text{OH}$  2N fino a colorazione gialla e 10-15 gocce di  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , e si scalda a bagnomaria.
- In presenza di stronzio, si ha la formazione di un precipitato giallo di  $\text{SrCrO}_4$ :



- Dopo raffreddamento, si centrifuga la sospensione ottenuta, si scarta la soluzione e si conferma la presenza dello stronzio mediante saggio alla fiamma sul precipitato.