

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

Quarto gruppo analitico

- Si ricercano al IV gruppo analitico quegli elementi, non precipitati nei gruppi precedenti, i cui solfuri sono insolubili in tampone ammoniacale ($\text{pH} \approx 9$): nichel, cobalto, zinco e manganese.
- Come agente precipitante si usa H_2S , prodotto a caldo nello stesso ambiente di reazione per idrolisi della tioacetammide.

Analisi Sistemática dei Cationi

Quarto gruppo analitico: precipitazione dei solfuri

- La soluzione dalla quale è stato precipitato il terzo gruppo analitico viene addizionata di 1-2 gocce di NH_3 concentrata.
- Per filtrazione si eliminano le ultime particelle del precipitato gelatinoso degli idrossidi.
- Questa operazione è particolarmente necessaria se è stata riscontrata la presenza del ferro, in quanto tracce di esso potrebbero simulare il nichel.

Analisi Sistemática dei Cationi

Quarto gruppo analitico: precipitazione dei solfuri

- Si aggiungono 10-15 gocce di una soluzione di tioacetammide e si tiene a bagnomaria per 10-20 minuti.
- Precipitano i solfuri di zinco (bianco), manganese (rosa), nichel (nero) e cobalto (nero).
- Dopo aver controllato la completezza della precipitazione, la soluzione viene separata dal precipitato e conservata per l'analisi dei gruppi successivi.
- Il precipitato viene lavato con una soluzione di NH_4Cl ed analizzato per la ricerca dei cationi del IV gruppo.

Analisi Sistemática dei Cationi

Quarto gruppo analitico: separazione manganese e zinco

- La separazione del manganese e dello zinco dal precipitato dei solfuri viene effettuata sfruttando l'insolubilità dei solfuri di nichel e di cobalto negli acidi forti.
- Questo fatto, apparentemente in contraddizione con la mancata precipitazione del nichel e del cobalto al II gruppo analitico, trova la sua spiegazione nella rapida ossidazione all'aria di NiS e CoS, con formazione dei composti meno solubili Ni(OH)S e Co(OH)S.

Analisi Sistemática dei Cationi

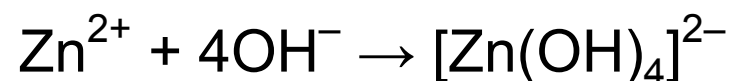
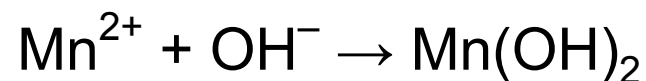
Quarto gruppo analitico: separazione manganese e zinco

- Per effettuare la separazione si tratta a freddo il precipitato dei solfuri con 2 ml di HCl 2N.
- Dopo pochi minuti si centrifuga e si separa la soluzione dal precipitato.
- Quest'ultimo verrà analizzato per la ricerca del nichel e del cobalto.
- La soluzione sovrastante viene fatta bollire per alcuni minuti allo scopo di eliminare H_2S formatosi durante la dissoluzione dei solfuri di manganese e zinco.

Analisi Sistemática dei Cationi

Quarto gruppo analitico: separazione manganese e zinco

- L'eliminazione di H_2S è necessaria per evitare che lo zinco precipiti come solfuro all'aggiunta di NaOH 2N.
- Si alcalinizza quindi a freddo la soluzione con NaOH 2N sino a $\text{pH} = 13-14$.
- In tali condizioni, il manganese precipita come idrossido, mentre lo zinco, a causa del suo anfoterismo, resta in soluzione:



Analisi Sistemática dei Cationi

Quarto gruppo analitico: ricerca dello zinco

- Lo zinco può essere ricercato con i seguenti saggi:
 1. saggio con tioacetammide;
 2. saggio con difeniltiocarbazone.
- *1. Saggio con tioacetammide.* Ad una porzione della soluzione alcalina si aggiungono alcune gocce di soluzione di tioacetammide e si scalda a bagnomaria per qualche minuto.
- La presenza dello zinco è indicata dalla formazione di un precipitato bianco gelatinoso di solfuro.

Analisi Sistemática dei Cationi

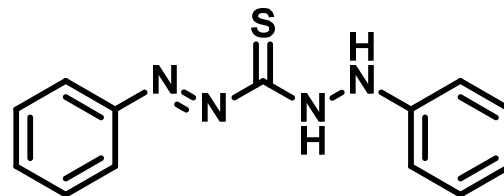
Quarto gruppo analitico: ricerca dello zinco

- Tracce di cobalto, presenti nella soluzione alcalina come $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$, possono impartire al precipitato una colorazione grigio-nerastra.
- Una colorazione giallastra può essere dovuta al cadmio, non completamente precipitato al II gruppo analitico.
- 2. *Saggio con difeniltiocarbazone.* Ad una porzione della soluzione alcalina in esame si aggiunge 1 ml di una soluzione di difeniltiocarbazone in CCl_4 .

Analisi Sistemática dei Cationi

Quarto gruppo analitico: ricerca dello zinco

- In presenza di zinco, il colore verde cupo del reattivo passa al rosa sia nella fase acquosa che in quella organica.
- Il saggio è specifico per lo zinco solo quando effettuato in ambiente alcalino; nessuna indicazione può essere tratta da questo saggio quando, a causa della presenza di tracce di altri cationi, lo strato acquoso appaia di colore aranciato.



Difeniltiocarbazono

Analisi Sistemática dei Cationi

Quarto gruppo analitico: dissoluzione solfuri di Ni e Co

- Il residuo rimasto indisciolto dopo il trattamento con HCl 2N può contenere i solfuri di nichel e cobalto, entrambi di colore nero.
- Dopo lavaggio con una soluzione di NH_4Cl , si aggiunge acqua regia e si scalda a bagnomaria per qualche minuto.
- I solfuri vengono disciolti dall'acqua regia, in quanto all'azione ossidante di HNO_3 si associa quella complessante degli ioni Cl^- .
- Lo zolfo elementare che si forma va allontanato per centrifugazione o, se presente in superficie, mediante una bacchetta di vetro.

Analisi Sistemática dei Cationi

Quarto gruppo analitico: dissoluzione solfuri di Ni e Co

- La comparsa di un'intensa colorazione verde-azzurra, dovuta a $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, è indizio della presenza di cobalto.
- Il colore cambia bruscamente per diluizione, in quanto ciò porta alla formazione del complesso $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, che è di colore rosa pallido.
- Al fine di eliminare il forte potere ossidante dell'eccesso di acqua regia, si porta la soluzione a $\text{pH} = 13-14$ con $\text{NaOH } 2\text{N}$: precipitano gli idrossidi di nichel e cobalto (massa di colore verdastro).

Analisi Sistemática dei Cationi

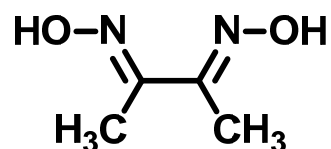
Quarto gruppo analitico: dissoluzione solfuri di Ni e Co

- Dopo digestione a bagnomaria, il precipitato viene separato per centrifugazione, lavato con una soluzione di NH_4Cl e disciolto con 1-2 ml di HCl 2N.
- La soluzione così ottenuta viene divisa in 3 porzioni nella quali si ricercano il nichel ed il cobalto.

Analisi Sistemática dei Cationi

Quarto gruppo analitico: ricerca del nichel

- Una porzione della soluzione cloridrica viene trattata con NH_3 concentrata sino a $\text{pH} = 9-10$.
- Su di un disco di carta si lasciano cadere 1 goccia della soluzione così ottenuta e 2 gocce di una soluzione di diacetildiossima.
- In presenza di nichel si forma una macchia rossa di bis(diacetildiossimato)nichel(II).



Diacetildiossima

Analisi Sistemática dei Cationi

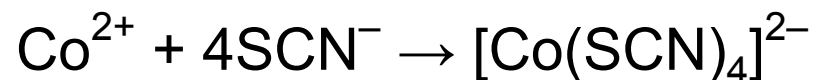
Quarto gruppo analitico: ricerca del nichel

- Si deve, tuttavia, tener presente che anche lo ione Fe^{2+} dà con la diacetildiossima un composto di colore rosso.
- Tracce di ferro, non precipitate al III gruppo analitico, possono così simulare il nichel.

Analisi Sistemática dei Cationi

Quarto gruppo analitico: ricerca del cobalto

- Il cobalto può essere ricercato con i seguenti saggi:
 1. saggio con tiocianato potassico;
 2. saggio con tetracianatomercurato ammonico.
- *1. Saggio con tiocianato potassico.* In una provetta da centrifuga si introducono 4-5 gocce della soluzione in esame, 3-4 gocce di alcol etilico e 3-4 punte di spatola di KSCN solido.
- In presenza di cobalto, si sviluppa immediatamente un'intensa colorazione azzurra:



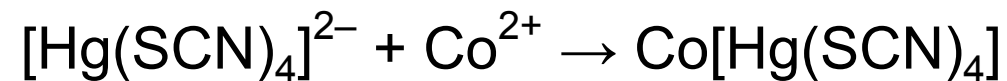
Analisi Sistemática dei Cationi

Quarto gruppo analitico: ricerca del cobalto

- Aggiungendo etere dietilico ed agitando con energia la colorazione passa nello strato etero.
- 2. *Saggio con tetratiocianatomercurato ammonico.* Ad una porzione della soluzione cloridrica in esame si aggiungono 3-4 gocce di soluzione di $ZnSO_4$ e 3-4 gocce di soluzione di $(NH_4)_2[Hg(SCN)_2]$.
- In presenza di cobalto il precipitato di tetratiocianatomercurato di zinco che si forma (bianco) apparirà colorato in azzurro, a causa della precipitazione di tetratiocianatomercurato di cobalto:

Analisi Sistemática dei Cationi

Quarto gruppo analitico: ricerca del cobalto



- Se non vengono aggiunti preventivamente ioni Zn^{2+} in eccesso il tetratiocianatomercurato di cobalto precipita solo dopo un certo tempo.

Analisi Sistemática dei Cationi

Sesto gruppo analitico

- Si ricercano al sesto gruppo analitico tutti gli elementi i cui cationi non sono stati precipitati nei gruppi precedenti: magnesio, litio, potassio.
- Non esiste per questo gruppo un reattivo precipitante: la ricerca dei vari cationi va fatta direttamente sulla soluzione da cui è stato precipitato il quinto gruppo.

Analisi Sistemática dei Cationi

Sesto gruppo analitico: ricerca del magnesio

- Il magnesio viene ricercato con i seguenti saggi:
 1. saggio con fosfato bisodico;
 2. saggio con chinalizarina.
- *1. Saggio con fosfato bisodico.* Una porzione della soluzione in esame viene addizionata di 2-3 gocce di NH₃ concentrata e di 0,5 ml di una soluzione di Na₂HPO₄.
- In presenza di magnesio si forma lentamente un precipitato bianco di fosfato ammonico-magnesiaco:



Analisi Sistemática dei Cationi

Sesto gruppo analitico: ricerca del magnesio

- 2. *Saggio con chinalizarina.* Ad una porzione della soluzione in esame si aggiungono 3-4 gocce di soluzione di chinalizarina e 0,5 ml di NaOH 6N.
- In presenza di magnesio si forma un precipitato gelatinoso di colore blu, sospeso nella soluzione dello stesso colore, ma nettamente visibile se si guarda la provetta contro uno sfondo bianco.

Analisi Sistemática dei Cationi

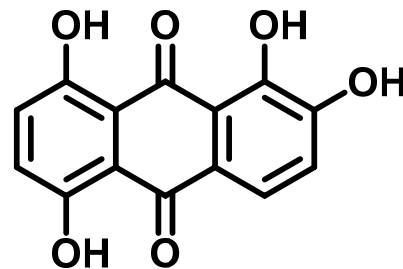
Sesto gruppo analitico: ricerca del magnesio

- Scaldando per qualche minuto a bagnomaria il precipitato coagula, mentre la soluzione si decolora per effetto della decomposizione del colorante.
- Poiché questo saggio è molto sensibile è consigliabile effettuare una prova in bianco su acqua distillata.
- L'aggiunta di NaOH 6N deve provocare il viraggio della chinalizarina dal rosso cupo al blu violetto, senza che abbia luogo la formazione del precipitato blu.

Analisi Sistemática dei Cationi

Sesto gruppo analitico: ricerca del magnesio

- L'intensa colorazione in blu è dovuta ad un fenomeno di adsorbimento simile a quello dell'idrossido di alluminio con l'alizarina S.



Chinalizarina

Analisi Sistemática dei Cationi

Sesto gruppo analitico: ricerca litio, sodio e potassio

- Una porzione della soluzione in esame viene portata a secco in crogiuolo e successivamente calcinata sino ad eliminazione completa dei sali di ammonio.
- Dopo raffreddamento si inumidisce il fondo del crogiuolo con 2-3 gocce di acido cloridrico 2N e si scalda lievemente.
- Sulla soluzione così ottenuta si ricercano litio, sodio e potassio mediante saggio alla fiamma.
- Risultati più sicuri possono essere ottenuti con l'esame spettroscopico della fiamma.

Prove Incognite

Schema generale dell'analisi

- La sequenza delle operazioni da effettuare nella conduzione dell'analisi qualitativa durante le prove incognite è la seguente:
 - esame del campione;
 - saggi preliminari;
 - analisi sistematica dei cationi (I, III e V gruppo);
 - analisi degli anioni (procedimento semplificato).

Prove Incognite

Esame del campione

- Relativamente all'esame del campione, fare attenzione a:
 - colore ed odore del campione;
 - solubilità in acqua;
 - pH della soluzione acquosa.

Prove Incognite

Saggi preliminari

- I saggi preliminari comprendono:
 - saggi alla fiamma;
 - saggi alla perla;
 - saggi al tubicino;
 - saggi speciali.