

Sapienza Università di Roma
Facoltà di Farmacia e Medicina
Anno Accademico 2014/2015

Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche
Corso di Analisi Chimico-Farmaceutica e Tossicologica I (M-Z)
Dott. Giuseppe La Regina

Esercitazione di Laboratorio n.8 – Turno A: mercoledì 19 novembre 2014
Esercitazione di Laboratorio n.8 – Turno B: giovedì 20 novembre 2014

Analisi degli anioni

Premessa

Sebbene esista un'analisi sistematica degli anioni mediante suddivisione in gruppi analogamente a quanto visto per i cationi, nella pratica comune, tuttavia, la ricerca degli anioni viene effettuata con saggi specifici per ogni singolo anione o gruppo di anioni.

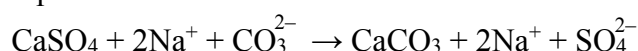
In sostanza, la ricerca prevede la solubilizzazione del campione in ambiente basico e la suddivisione della soluzione ottenuta, definita soluzione anionica, in tante porzioni per quanti sono gli anioni da ricercare, oltre da un'eventuale quota di riserva.

Preparazione della soluzione anionica

Porre in una beuta da 25 ml circa 200-250 mg del campione in esame, 300-350 mg di sodio(I) carbonato solido, Na₂CO₃, e 10 ml di acqua distillata. Lasciare bollire per circa 20-25 minuti, controllando l'ebollizione mediante l'impiego di una spatola disposta obliquamente nelle beuta. Qualora il volume della miscela si riduca eccessivamente, aggiungere qualche millilitro di acqua distillata con pipetta Pasteur.

Al termine dell'ebollizione si dovranno ottenere circa 5 ml di soluzione alcalina. Dopo raffreddamento, filtrare la sospensione su filtro di carta a pieghe e lavare delicatamente il precipitato con 1-2 ml di sodio(I) carbonato soluzione acquosa 2M, Na₂CO₃.

Il sodio(I) carbonato, Na₂CO₃, provoca la precipitazione della maggior parte degli ioni metallici come carbonati, o idrossidi, e porta in soluzione gli anioni di molti sali poco solubili mediante reazioni metatetiche; ad esempio:

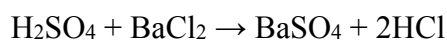


Analisi degli anioni

Suddividere la soluzione anionica in 4 aliquote (più eventualmente una di riserva), ciascuna delle quali verrà utilizzata per il riconoscimento dell'anione di interesse.

1. Ricerca dei solfati

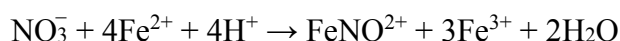
Acidificare 1 ml della soluzione anionica con acido cloridrico soluzione acquosa concentrata, HCl 37%. Aggiungere, quindi, alcune gocce di bario(II) cloruro soluzione acquosa 0,5M, BaCl₂. In presenza di solfati, si ottiene un precipitato bianco di bario(II) solfato, BaSO₄:



Se la soluzione non è stata acidificata a sufficienza, il precipitato bianco ottenuto può essere costituito da bario(II) carbonato, BaCO₃. Per verificare tale eventualità, centrifugare la soluzione e trattare il precipitato con alcune gocce di acido cloridrico soluzione acquosa 2N, HCl. Se il precipitato è costituito solo da bario(II) carbonato, BaCO₃, si scioglie completamente, mettendo in evidenza la non corretta esecuzione del saggio.

2. Ricerca dei nitrati

All'interno di una provetta da batteriologia, acidificare 0,5 ml della soluzione anionica con acido solforico soluzione acquosa 2M, H₂SO₄ quindi aggiungere 1 ml di una soluzione acquosa satura di ferro(II) solfato, FeSO₄. Aggiungere alla soluzione risultante con molta cautela alcune gocce di acido solforico concentrato, H₂SO₄ 98%, avendo cura che questo scorra lungo le pareti della provetta ed entri nella soluzione senza provocare rimescolamenti. In presenza di nitrati, all'interfase tra l'acido solforico concentrato, H₂SO₄ 98%, depositatosi sul fondo della provetta e la soluzione si apprezza un anello bruno dovuto alla formazione di ferro nitrosile, FeNO²⁺:



3. Ricerca dei cloruri, bromuri e ioduri

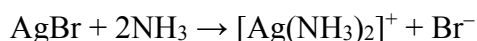
Acidificare con acido nitrico soluzione acquosa concentrata, HNO₃ 70%, 1 ml della soluzione anionica e portare all'ebollizione per qualche minuto. Aggiungere 0,5 ml di argento(I) nitrato soluzione acquosa 0,5M, AgNO₃; se presenti, precipitano gli alogenuri come sali di argento(I) (argento(I) cloruro, AgCl, bianco; argento(I) bromuro, AgBr, giallo pallido; argento(I) ioduro, AgI, giallo). Centrifugare la sospensione e scartare il liquido sovrastante.

Trattare il precipitato con 3-4 ml di ammonio carbonato 1M, (NH₄)₂CO₃, e scaldare a bagnomaria bollente per 3-5 minuti. Dopo raffreddamento, centrifugare e conservare il precipitato (contenente bromuri e ioduri).

Dopo averlo separato, acidificare il liquido sovrastante (contenente i cloruri) con acido nitrico soluzione acquosa concentrata, HNO₃ 70%: in presenza di cloruri, si ottiene un precipitato bianco di argento(I) cloruro, AgCl.

Lavare il precipitato contenente bromuri e ioduri con ammonio carbonato soluzione acquosa 1M, (NH₄)₂CO₃, trattarlo con 2 ml di ammonio idrossido soluzione acquosa 6M, NH₄OH, e lasciare bollire a bagnomaria per 2 minuti.

Dopo raffreddamento, centrifugare la sospensione e conservare l'eventuale residuo (contenente gli ioduri). Il liquido surnatante contiene i bromuri, passati in soluzione grazie alla formazione del complesso diamminoargento(I), [Ag(NH₃)₂]⁺:

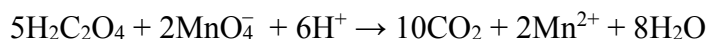


Acidificare il liquido con acido nitrico concentrato soluzione acquosa, HNO₃ 70%: in presenza di bromuri, si ottiene un precipitato giallo pallido di argento(I) bromuro, AgBr.

Trasferire il precipitato contenente gli ioduri in un tubicino da saggio, aggiungere 1-2 gocce di acido solforico concentrato, H₂SO₄ 98%, e scaldare al calor rosso: ha luogo la formazione di vapori violetti di iodio molecolare, I₂.

4. Ricerca degli ossalati

Acidificare con acido acetico soluzione acquosa 2N, CH₃COOH, 1 ml della soluzione anionica ed aggiungere 1 ml di una soluzione di calcio(II) nitrato soluzione acquosa 0,2M, Ca(NO₃)₂. In presenza di ossalati si ottiene un precipitato bianco di calcio(II) ossalato, CaC₂O₄. Centrifugare e scartare il liquido. Trattare il precipitato con acido solforico soluzione acquosa 2M, H₂SO₄, scaldare la soluzione e aggiungere lentamente una soluzione di potassio(I) permanganato soluzione acquosa 0,01M, KMnO₄. In presenza di ossalati, il permanganato viene ridotto a Mn(II) e di conseguenza la colorazione violetta da esso impartita inizialmente alla soluzione sparisce:



L'anidride carbonica, CO₂, che si sviluppa dalla reazione, può essere messa in evidenza mediante gorgogliamento in acqua di barite.

Elenco sostanze da utilizzare: miscela anioni n.6, Na_2CO_3 x6, HCl soluzione acquosa 37% x10, H_2SO_4 98% x10, HNO_3 soluzione acquosa 70% x10, H_2SO_4 soluzione acquosa 2M x2, Na_2CO_3 soluzione acquosa 2M x2, BaCl_2 soluzione acquosa 0,5M x2, FeSO_4 soluzione acquosa satura x2, AgNO_3 soluzione acquosa 0,5M x2, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ soluzione acquosa 1M x2, NH_4OH soluzione acquosa 6M x2, CH_3COOH soluzione acquosa 2N x2, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ soluzione acquosa 0,1M x2, KMnO_4 soluzione acquosa 0,01M x2, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ soluzione acquosa 5% x2.

Elenco attrezzature e materiale laboratorio da mettere a disposizione: bagnomaria x6, pipette pasteur x6, centrifuga x6.