

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 2011/2012

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.

Saggi Preliminari

Saggi speciali

- I saggi speciali comprendono:
 - saggi del mantello blu per la ricerca dello stagno;
 - saggio per la ricerca dell'acido borico;
 - saggio dell'acido carbonico;
 - saggio dell'acido acetico;
 - saggio per la ricerca dello ione ammonio.

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dello stagno

- E' questo un saggio assai sensibile ed estremamente specifico, dato da tutti i composti dello stagno.
- Nessun elemento eventualmente presente può interferire, salvo al più l'arsenico, in presenza del quale la sensibilità può diminuire notevolmente.
- Si effettua versando in un becher 4-5 ml di acido cloridrico concentrato ed una punta di spatola della sostanza in esame.

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dello stagno

- Si riempie con acqua fredda una provetta cilindrica ben pulita all'esterno e, tenendola con le pinze di legno, la si usa per agitare il contenuto del becher.
- Mentre si agita, si aggiunge un granulo di zinco metallico (avrà luogo un abbondante sviluppo di idrogeno) e si continua ad agitare per qualche secondo.
- Si porta il fondo della provetta sulla fiamma del becco Bunsen.

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dello stagno

- In presenza di stagno il fondo della provetta appare avvolto da un caratteristico mantello aderente di fiamma blu, visibilissimo in ambiente poco illuminato.
- Non si conoscono né l'origine della colorazione né il ruolo svolto dall'idrogeno nascente nella reazione.

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dell'acido borico

- L'acido borico, H_3BO_3 , così come numerosi altri composti del boro, impartiscono alla fiamma del becco Bunsen una caratteristica colorazione verde.
- Lo ione borato come tale non dà però questa colorazione: per ottenerla occorre trattare preventivamente il campione con acido solforico concentrato, il quale libera l'acido borico, assai più debole.

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dell'acido borico

- Il saggio può essere effettuato con il filo di platino umettando una piccola quantità della sostanza in esame con acido solforico concentrato su di un vetrino ad orologio.
- Questa tecnica, tuttavia, non è consigliabile, in quanto i sali di rame e di bario possono interferire.
- Ogni interferenza può essere evitata procedendo nel modo descritto di seguito.
- Si pone sul fondo di una provetta cilindrica una punta della sostanza in esame.

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dell'acido borico

- Si aggiunge, quindi, circa 1 ml di alcool metilico (o etilico) e 7-8 gocce di acido solforico concentrato.
- Si scalda cautamente la provetta sulla fiamma del becco Bunsen.
- Quando il liquido prende a bollire si infiammano i vapori accostando alla fiamma la bocca della provetta e si prosegue cautamente il riscaldamento.
- In presenza di borati i vapori bruceranno con una caratteristica fiamma orlata di verde, dovuta alla combustione del borato di metile (o etile), formatosi attraverso la reazione:

Saggi Preliminari

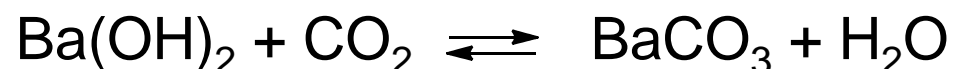
Saggi speciali: ricerca dell'acido borico



Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dell'acido carbonico

- Il riconoscimento si basa sull'intorbidimento dell'acqua di barite (Ba(OH)_2 5% soluzione acquosa) ad opera dell'anidride carbonica, per formazione di carbonato di bario.



- Il saggio viene effettuato mettendo una punta di spatola di sostanza da esaminare nel fondo di provetta e aggiungendo circa 10-15 gocce di HCl diluito (o H_2SO_4).

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dell'acido carbonico

- In presenza di carbonato si vedrà una effervescenza più o meno vivace (può essere talvolta necessario scaldare leggermente alla fiamma del becco Bunsen o a bagnomaria).
- Con una pipetta pasteur asciutta dotata di tettarella si aspira l'aria (tenendo la punta verso la metà della provetta e facendo in modo di non toccare il liquido e le pareti) e la si fa gorgogliare, immergendo la punta della pipetta, in una soluzione di acqua di barite.

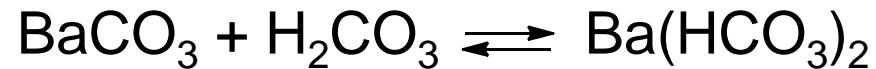
Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dell'acido carbonico

- In presenza di anidride carbonica si ha intorbidimento bianco evidente.
- Il precipitato e l'intorbidimento dell'acqua di barite deve scomparire per acidificazione con HCl (presenza di carbonato e non di solfato).
- Se l'acqua di barite è poco diluita e la quantità di CO₂ introdotta molto alta, il precipitato che in un primo momento si forma di BaCO₃ si può ridisciogliere per formazione di bicarbonato solubile:

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dell'acido carbonico

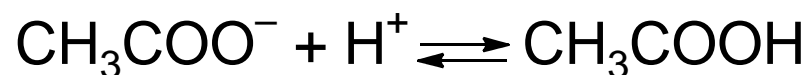


- Riscaldando, tuttavia, la provetta il bicarbonato si decompone e precipita il carbonato.

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca degli acetati

- Il saggio si basa sulla formazione di acido acetico, di odore caratteristicamente pungente, a partire da sali contenenti lo ione acetato per effetto dell'aggiunta di bisolfato di potassio, secondo la reazione:



- Il saggio si effettua triturando una punta di spatola di sostanza in mortaio con pestello insieme a 3-4 volte il proprio peso di bisolfato potassico (KHSO_4).

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca degli acetati

- In presenza dello ione acetato si svolge odore di acido acetico, riconoscibile attraverso il caratteristico odore.

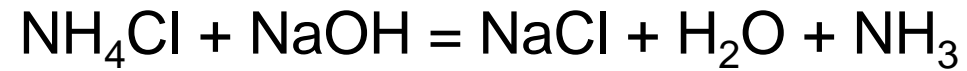
Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dello ione ammonio

- Il saggio si basa sulla formazione di ammoniaca a partire da sali di ammonio in presenza di una base.
- L'ammoniaca può essere riconosciuta attraverso il caratteristico odore oppure per colorazione basica di una cartina indicatrice di pH bagnata con alcune gocce di acqua.
- Si tratta una piccola porzione della sostanza in esame con alcune gocce di NaOH 2N in un tubicino da saggio e si scalda il contenuto del tubicino sulla fiamma del becco Bunsen.

Saggi Preliminari

Saggi speciali: ricerca dello ione ammonio



Analisi Sistemática dei Cationi

Introduzione

- Il problema analitico di individuare i componenti di una miscela non esisterebbe se potessimo disporre di una serie di reagenti ognuno dei quali fosse reattivo verso una particolare specie chimica.
- La difficoltà di disporre di un tale campionario di reagenti specifici rende preferibile, se non indispensabile, condurre l'analisi mediante una serie di operazioni che permettono di separare i vari componenti della miscela in gruppi, ciascuno dei quali contenente un numero esiguo di specie chimiche da identificare.

Analisi Sistemática dei Cationi

Introduzione

- In questo modo, è più facile trovare reattivi capaci di reagire con un definito componente contenuto in quel gruppo.
- Talora è opportuno suddividere anche le specie presenti in uno stesso gruppo in più sottogruppi in modo da ottenere sistemi ancora più semplici.
- La separazione in gruppi viene eseguita ponendo in soluzione il campione da analizzare e trattandolo con un reagente, detto reagente di gruppo, che permetta di isolare solo alcuni degli ioni portati in soluzione.

Analisi Sistemática dei Cationi

Introduzione

- Sono note diverse tecniche utili al raggiungimento di questo di questo risultato finale, come ad esempio estrazioni con solventi, eluizioni su resine scambiatrici di ioni, ecc.
- La tecnica che si è meglio affermata è quella che fa uso di reazioni di precipitazione, che sono di semplice esecuzione.
- In considerazione del fatto che le sostanze inorganiche in soluzione sono di norma sotto forma ionica, una prima semplificazione viene fatta analizzando separatamente i componenti cationici da quelli anionici.

Analisi Sistemática dei Cationi

Introduzione

- Nello schema classico di analisi dei cationi, il campione viene portato in soluzione mediante una tecnica appropriata.
- Dalla soluzione così ottenuta i differenti cationi vengono separati progressivamente in gruppi analitici, attraverso reazioni di precipitazione che sfruttano le differenze di solubilità dei loro cloruri, solfuri, idrossidi e carbonati.
- Il riconoscimento dei singoli cationi può così venire effettuato, attraverso saggi appropriati, nell'ambito di ciascun gruppo analitico, riducendo la possibilità di interferenze.

Analisi Sistemática dei Cationi

Introduzione

Gruppi Analitici dei Cationi

Gruppo Analitico	Reattivo Precipitante	Cationi identificabili
Primo	HCl 2N	Ag^+ , Pb^{2+} , $(\text{Hg-Hg})^{2+}$
Secondo	H_2S in ambiente acido	a) As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} b) Hg^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}
Terzo	NH_3 in presenza di NH_4Cl	Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+}
Quarto	H_2S in ambiente ammoniacale	Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}
Quinto	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}
Sesto	–	Mg^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+

Analisi Sistemática dei Cationi

Dissoluzione del campione: attacco solfonitrico

- Una delle tecniche più utilizzate per la dissoluzione del campione è quella dell'*attacco solfonitrico*, consistente in un trattamento con acidi solforico e nitrico concentrati all'ebollizione.
- Questa tecnica quando sia correttamente eseguita assicura la distruzione delle sostanze organiche e di numerosi anioni (nitrati, nitriti, solfuri, tiosolfati, tiocianati, bromuri, ioduri) che potrebbero interferire in vario modo nel corso dell'analisi sistematica.

Analisi Sistemática dei Cationi

Dissoluzione del campione: attacco solfonitrico

- Ad esempio, gli ioduri, i tiocianti ed alcune sostanze organiche possono complessare numerosi cationi; i nitrati ossidano l'acido solfidrico usato come reattivo precipitante del secondo gruppo, ecc.
- Degli anioni capaci di interferire restano inalterati i cromati e i fosfati, la cui eliminazione verrà effettuata a parte.
- L'acido solforico usato nell'attacco solfonitrico trasforma in solfati insolubili i sali di bario e di stronzio.

Analisi Sistemática dei Cationi

Dissoluzione del campione: attacco solfonitrico

- Questi 2 elementi andranno, pertanto, ricercati nel residuo insolubile che si ottiene al termine dell'attacco, e non al quinto gruppo analitico.
- Inoltre, l'acido nitrico ossida quantitativamente i sali mercuriosi a mercurici.
- Pertanto, la ricerca del mercurio andrà effettuata esclusivamente al secondo gruppo analitico.

Analisi Sistemática dei Cationi

Dissoluzione del campione: attacco solfonitrico

- Alcuni ossidi metallici (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , TiO_2) non vengono solubilizzati dall'attacco solfonitrico quando siano stati calcinati.
- Per effettuare l'attacco solfonitrico si pongono in una capsula di porcellana 2 punte di spatola di campione, e si aggiungono cautamente circa 10 gocce di H_2SO_4 concentrato e altrettante di HNO_3 concentrato.
- Si scalda la capsula alla fiamma del Bunsen e si agita di frequente con una bacchetta di vetro, operando sotto cappa.

Analisi Sistemática dei Cationi

Dissoluzione del campione: attacco solfonitrico

- Il riscaldamento va proseguito sino a che si svolgono abbondanti fumi bianchi di anidride solforica.
- Si lascia raffreddare la capsula e si aggiungono con cautela altre 10 gocce di HNO_3 concentrato, avendo cura di spingere verso il fondo con la bacchetta le particelle di campione rimaste aderenti alle pareti.
- Si scalda quindi nuovamente e si lasciano sviluppare i fumi bianchi, evitando, tuttavia, di calcinare.

Analisi Sistemática dei Cationi

Dissoluzione del campione: attacco solfonitrico

- Al termine dell'operazione il contenuto della capsula dovrà essere appena umido.
- In assenza di sostanze organiche, questo trattamento è di solito sufficiente; ove siano presenti, può essere talvolta necessario ripetere il trattamento con HNO_3 , in modo da assicurarne la completa distruzione.

Analisi Sistemática dei Cationi

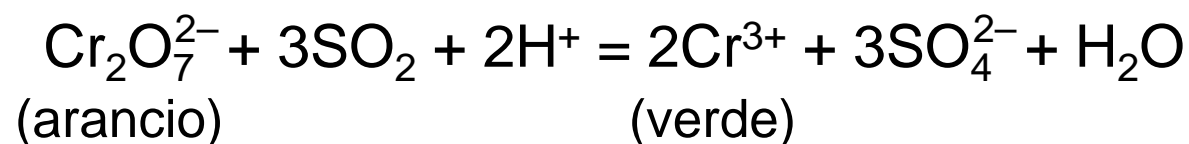
Eliminazione dello ione cromato

- Se al termine dell'attacco solfonitrico il contenuto della capsula è fortemente colorato in giallo-arancio è probabile che sia presente lo ione cromato.
- Quest'ultimo può interferire nella precipitazione del secondo gruppo analitico in quanto ossida il reattivo precipitante H_2S .
- Il colore giallo-arancio dello ione cromato può, tuttavia, essere mascherato dalla presenza di cationi fortemente colorati, quali Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} .

Analisi Sistemática dei Cationi

Eliminazione dello ione cromato

- Se lo ione cromato è presente occorre procedere alla sua riduzione a ione cromatico.
- A tale scopo si versano nella capsula circa 3 ml di una soluzione satura di anidride solforosa e si scalda dolcemente per circa 15 minuti.
- Ha luogo la seguente reazione:



Analisi Sistemática dei Cationi

Eliminazione dello ione cromato

- Si concentra quindi la soluzione e si lascia svolgere i fumi bianchi di anidride solforica sino a che il contenuto della capsula è appena umido.

Analisi Sistemática dei Cationi

Preparazione della soluzione cloridrica

- Dal momento che molti cationi sono più solubili come cloruri che come solfati è opportuno iniziare l'analisi partendo da una soluzione cloridrica.
- Per prepararla si riprende il contenuto della capsula con 3-4 gocce di HCl 2N, si trasferisce con un contagocce la soluzione – unitamente all'eventuale residuo – in una provetta da centrifuga e la si porta a bagnomaria bollente per 10 minuti.
- Per favorire il recupero del residuo può essere utile lavare la capsula con alcune gocce di HCl 2N.

Analisi Sistemática dei Cationi

Preparazione della soluzione cloridrica

- Si noti come il trattamento con HCl 2N provochi la precipitazione del primo gruppo analitico prima ancora che sia stato separato il residuo insolubile dell'attacco solfonitrico.
- Ciò porta alla necessità di esaminare insieme residuo insolubile e primo gruppo analitico.
- Dopo raffreddamento, indispensabile per favorire la precipitazione del cloruro di piombo, si centrifuga e si separa la soluzione dall'eventuale residuo.

Analisi Sistemática dei Cationi

Preparazione della soluzione cloridrica

- Il residuo va trattato a freddo con 1-2 ml di HCl 2N, agitando per qualche minuto.
- Dopo centrifugazione, la soluzione va unita a quella precedente.
- La soluzione cloridrica verrà utilizzata per ricercare i gruppi analitici dal secondo al sesto, mentre l'eventuale residuo costituisce il primo gruppo ed il residuo insolubile.

Analisi Sistemática dei Cationi

Primo gruppo analitico e residuo insolubile

- Il I gruppo analitico comprende Ag^+ , Pb^{2+} e $^+\text{Hg}-\text{Hg}^+$, i quali vengono precipitati come cloruri insolubili:
 - AgCl , $K_{\text{ps}} = 2,1 \cdot 10^{-11}$;
 - PbCl_2 , $K_{\text{ps}} = 1 \cdot 10^{-4}$;
 - Hg_2Cl_2 , $K_{\text{ps}} = 2 \cdot 10^{-18}$.

Analisi Sistemática dei Cationi

Primo gruppo analitico e residuo insolubile

- Se la dissoluzione del campione e la preparazione della soluzione sono state effettuate secondo le modalità descritte (attacco solfonitrico e soluzione cloridrica), l'eventuale residuo insolubile potrà contenere AgCl (bianco), PbCl_2 (bianco), BaSO_4 (bianco), SrSO_4 (bianco), Cr_2O_3 (verde), Fe_2O_3 (rosso sangue) e SnSO_2 (bianco).

Analisi Sistemática dei Cationi

Primo gruppo analitico: ricerca dell'argento

- Si lava il residuo insolubile con acqua distillata a freddo, in porzioni da circa 3-4 ml.
- Si aggiunge 1 ml di ammoniaca concentrata e 1 ml di acqua distillata ed si agita a lungo con una bacchetta di vetro.
- L'argento, se presente, passa in soluzione sotto forma di ione complesso diamminoargento(I):



Analisi Sistemática dei Cationi

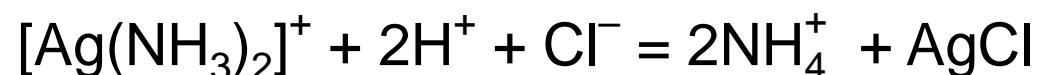
Primo gruppo analitico: ricerca dell'argento

- Dopo centrifugazione, si decanta la soluzione (l'eventuale residuo verrà utilizzato per la ricerca degli altri componenti del gruppo) e la si divide in 3 porzioni.
- *Porzione A: saggio con acido nitrico concentrato.* Su di una porzione di soluzione ammoniacale si aggiunge goccia a goccia, con cautela, acido nitrico concentrato, sino a che l'ambiente è nettamente acido.

Analisi Sistemática dei Cationi

Primo gruppo analitico: ricerca dell'argento

- In tali condizioni, lo ione diamminoargento(I) viene distrutto e l'argento, se presente, precipita nuovamente sotto forma di cloruro (precipitato bianco caseoso):

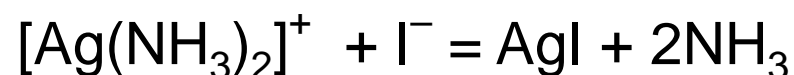


- *Porzione B: saggio con ioduro potassico.* Ad un'altra porzione di soluzione ammoniacale si aggiungono 2-3 gocce di soluzione di ioduro potassico.

Analisi Sistemática dei Cationi

Primo gruppo analitico: ricerca dell'argento

- In presenza di argento ha luogo la formazione di un precipitato bianco di ioduro di argento, che per diluizione della soluzione sovrastante con acqua distillata si colora in giallo pallido:

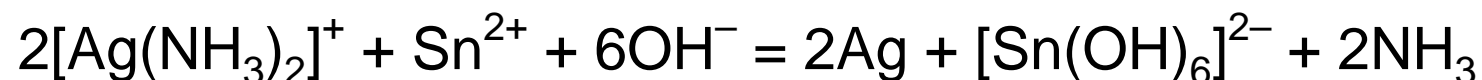


- *Porzione C: saggio con cloruro stannoso.* Ad una terza porzione di soluzione ammoniacale si aggiungono 2-3 gocce di soluzione di cloruro stannoso.

Analisi Sistemática dei Cationi

Primo gruppo analitico: ricerca dell'argento

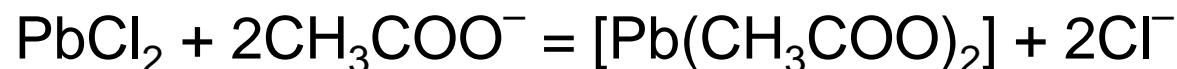
- In presenza di argento ha luogo la formazione di un precipitato nero di argento metallico (mescolato ad un precipitato bianco gelatinoso di idrossido stannoso):



Analisi Sistemática dei Cationi

Primo gruppo analitico: ricerca del piombo

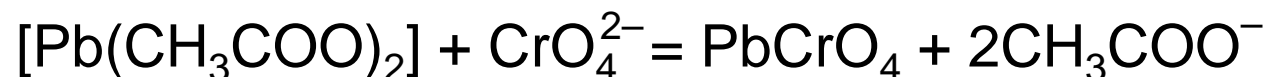
- Si lava con acqua distillata il residuo proveniente dal trattamento con ammoniaca, avendo cura di decantare il liquido dopo ogni lavaggio.
- Si aggiungono 2-3 ml di soluzione di acetato di ammonio, e si tiene a bagnomaria per circa 10 minuti, agitando di frequente.
- Il piombo, presente come cloruro, viene solubilizzato sottoforma di acetato, sale poco dissociato:



Analisi Sistemática dei Cationi

Primo gruppo analitico: ricerca del piombo

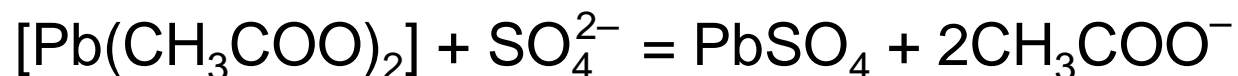
- Dopo centrifugazione, si decanta la soluzione e la si divide in 2 porzioni.
- *Porzione A': saggio con cromato potassico.* Si aggiunge ad una porzione della soluzione una goccia di soluzione di cromato potassico.
- In presenza di piombo si forma un precipitato giallo pulverulento di cromato di piombo:



Analisi Sistemática dei Cationi

Primo gruppo analitico: ricerca del piombo

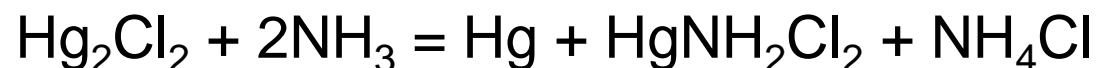
- *Porzione B': saggio con acido solforico.* Si addiziona all'altra porzione alcune gocce di acido solforico 2N.
- In presenza di piombo si forma un precipitato bianco pulverulento di solfato di piombo:



Analisi Sistemática dei Cationi

Primo gruppo analitico: ricerca del mercurio

- Se nel residuo è presente mercurio(I) questo ha reagito con l'ammoniaca concentrata aggiunta durante la ricerca dell'argento formando un prodotto nero, costituito da cloroammidomercurio(II) (bianco) e mercurio elementare (nero), che conferma la presenza di mercurio:



- Ciò avviene soltanto se, nella solubilizzazione del campione, è stato effettuato l'attacco cloridrico (dissoluzione a caldo con HCl 2N) e non solfonitrico.

Analisi Sistemática dei Cationi

Residuo insolubile: ricerca del bario e dello stronzio

- Si lava il residuo proveniente dal trattamento con acetato ammonico con altro acetato ammonico, avendo cura di decantare accuratamente il liquido dopo ogni lavaggio.
- Si effettuano quindi almeno altri 3 lavaggi, sempre a caldo, con abbondante acqua distillata.
- Sul residuo così lavato si ricercano alla fiamma il bario e lo stronzio.

Analisi Sistemática dei Cationi

Residuo insolubile: ricerca del bario e dello stronzio

- Poiché questi elementi sono presenti come solfati, assai poco solubili, è opportuno portare l'estremità del filo di platino nella zona di riduzione della fiamma, in modo da ridurre il solfato a solfuro.
- Umettando successivamente il filo con HCl 2N la colorazione della fiamma apparirà assai più netta.

Analisi Sistemática dei Cationi

Residuo insolubile: ricerca degli ossidi di cromo e ferro

- La presenza di tali ossidi nel residuo insolubile è immediatamente segnalata dal colore, verde per Cr_2O_3 , rosso sangue per Fe_2O_3 ; tutti gli altri componenti sono, infatti, bianchi.
- La conferma degli ossidi di cromo e di ferro potrà essere effettuata con un saggio alla perla o saggio al tubicino.
- La presenza degli ossidi di cromo e di ferro nel residuo insolubile è in molti casi associata alla presenza dei cationi Cr^{3+} e Fe^{3+} al terzo gruppo analitico.

Analisi Sistemática dei Cationi

Residuo insolubile: ricerca degli ossidi di cromo e ferro

- Si deve, inoltre, tener presente che l'eliminazione dello ione cromato al termine dell'attacco solfonitrico può comportare la formazione dell'ossido Cr_2O_3 .

Analisi Sistemática dei Cationi

Residuo insolubile: ricerca dello stagno

- La ricerca dello stagno può essere effettuata mediante saggio del mantello blu.
- La presenza del biossido di stagno nel residuo insolubile, inoltre, può essere associata alla presenza del catione Sn^{2+} al secondo gruppo analitico.