

-Sapienza Università di Roma
Facoltà di Farmacia e Medicina
Anno Accademico 2012/2013

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 – 14 novembre 2012

Analisi sistematica dei cationi: III gruppo

Premessa

Il III gruppo comprende quegli elementi i cui idrossidi sono insolubili in tampone ammoniacale ($\text{pH} \approx 9$), quali Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} , i quali vengono precipitati come idrossidi: $\text{Al}(\text{OH})_3$ (bianco), $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (verde-grigio), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (rosso-bruno) e $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (bianco, poi rapidamente bruno per formazione di ossidi a stato di ossidazione più elevato).

Attacco cloridrico

Porre circa 100 mg del campione in esame in una provetta da centrifuga, aggiungere circa 3-4 ml di acido cloridrico 2N e scaldare a bagnomaria bollente per circa 10 minuti agitando con una bacchetta di vetro di tanto in tanto. Lasciare raffreddare e centrifugare, quindi scartare l'eventuale precipitato dopo averlo lavato almeno 2 volte con acqua distillata. Unire le acque di lavaggio alla soluzione cloridrica.

Precipitazione degli idrossidi

Alla soluzione cloridrica così ottenuta aggiungere ammonio cloruro solido (da 1 a 3 punte di spatola a seconda del volume del liquido) e porre a bagnomaria sino a dissoluzione completa del sale. Aggiungere goccia a goccia ammoniacca concentrata, agitando con una bacchetta di vetro frequentemente, sino a pH 9-10. Il precipitato gelatinoso che si forma può contenere gli idrossidi di alluminio(III), cromo(III), ferro(III) e manganese(II).

Far digerire il precipitato a bagnomaria per 5-10 minuti allo scopo di favorirne la coagulazione, ed anche per diminuire l'eccesso di ammoniacca, che potrebbe far rimanere in soluzione parte del cromo come ione complesso esaamminocromo(III) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$.

Dopo centrifugazione lavare il precipitato con una soluzione 2M di ammonio cloruro, in porzioni di 3-5 ml, cui sia stata aggiunta qualche goccia di ammoniacca concentrata; disciogliere ancora a caldo il precipitato aggiungendo poche gocce di acido cloridrico concentrato.

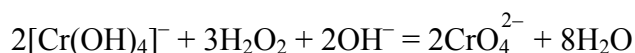
Analisi sistematica dei cationi del III gruppo

1. Separazione e ricerca dell'alluminio

T trattare la soluzione così ottenuta con un eccesso di sodio idrossido 2N sino a $\text{pH} = 13-14$ e scaldare a bagnomaria per 5-10 minuti, agitando con una bacchetta di vetro frequentemente. L'alluminio, accompagnato da piccole tracce di cromo, resta in soluzione come ione tetraidrossoalluminato, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, mentre gli altri elementi precipitano nuovamente come idrossidi.

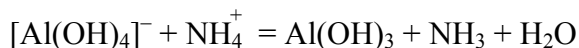
Centrifugare e separare la soluzione dal precipitato, nel quale andranno cercati i rimanenti cationi del gruppo.

T trattare la soluzione con alcune gocce di acqua ossigenata 3%, facendola bollire per qualche minuto al fine di eliminare le tracce di cromo:



e quindi dividerla in 2 porzioni.

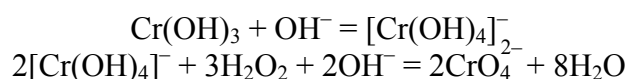
Porzione A: idrolisi dello ione tetraidrossoalluminato. Ad una porzione della soluzione alcalina aggiungere ammonio cloruro solido (2 punte di spatola o più, a seconda del volume della soluzione) e tenere a lungo a bagnomaria bollente. In presenza di alluminio si forma un precipitato bianco gelatinoso di idrossido:



Porzione B: saggio dell'alizarina. Ad una porzione della soluzione alcalina aggiungere alcune gocce di alizarina: si sviluppa un'intensa colorazione violetta. Aggiungere quindi goccia a goccia acido acetico 2N, agitando con una bacchetta di vetro dopo ogni aggiunta, sino a che il colore della soluzione vira al rosa pallido (un eccesso di acido acetico potrebbe evitare l'idrolisi dello ione tetraidrossoalluminato). Portare la soluzione a bagnomaria bollente: entro 10 minuti ha luogo la formazione di un precipitato gelatinoso di colore rosso.

2. Separazione e ricerca del cromo

Aggiungere al precipitato precedentemente ottenuto 1 ml di sodio idrossido 6N e 1 ml di acqua ossigenata 3% e porre 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):



Separare dopo centrifugazione la soluzione dal residuo; quest'ultimo verrà utilizzato per la ricerca dei rimanenti cationi del gruppo.

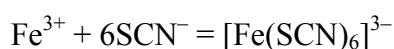
La presenza dello ione cromato (VI) nella soluzione è indicata inequivocabilmente dall'intensa colorazione gialla.

Un'ulteriore conferma può avvenire mediante il saggio con acqua ossigenata in ambiente acido. Se la soluzione da esaminare è troppo diluita portarla a piccolo volume (1-2 ml) facendola bollire. Dopo raffreddamento, aggiungere 3-5 gocce di acqua ossigenata 3% e 1 ml di etere dietilico; successivamente acidificare, goccia a goccia e agitando ad ogni aggiunta, con acido solforico 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. La colorazione è dovuta alla formazione della perossocromato cromica, CrO_5 , solubile in etere dietilico con formazione di un complesso molecolare, $[\text{CrO}_5(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)]$.

3. Separazione e ricerca del ferro

Disciogliere una porzione del precipitato degli idrossidi proveniente dal trattamento con sodio idrossido 6N in 2 ml di acido cloridrico 2N, scaldando lievemente, se occorre. Dividere la soluzione così ottenuta in 3 porzioni, nelle quali si ricerca il ferro.

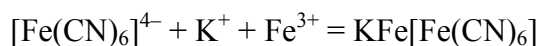
Porzione A': saggio con tiocianato potassico. Ad una porzione della soluzione cloridrica aggiungere 2 gocce di soluzione di tiocianato potassico. In presenza di ioni Fe^{3+} compare un'intensa colorazione rosso sangue, dovuta alla formazione dello ione complesso esatiocianatoferato(III):



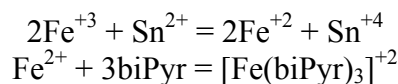
Aggiungendo 1 ml di etere dietilico e agitando con energia la colorazione si trasmette parzialmente allo strato eterico.

Porzione B': saggio con esatiocianatoferato(II) potassico. Su di un pezzo di carta da filtro depositare 1 goccia della soluzione cloridrica in esame ed una di soluzione di esatiocianatoferato(II)

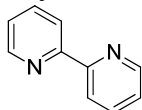
potassico. In presenza di ioni Fe^{3+} si forma immediatamente una macchia blu scura del sale complesso $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, secondo la reazione:



Porzione C': saggio con 2,2'-bipiridile. Trattare una porzione della soluzione cloridrica con 2-3 gocce di cloruro stannoso al fine di ridurre il ferro a Fe^{2+} . Su di un pezzo di carta da filtro depositare 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:



biPyr:



4. Separazione e 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, aggiungere ad una porzione del precipitato degli idrossidi proveniente dal trattamento con sodio idrossido 6N una punta di spatola di bismutato sodico e 4-5 gocce di acido nitrico concentrato. In presenza di manganese appare subito un'intensa colorazione violetta, che all'occorrenza può essere evidenziata centrifugando la soluzione:

