

# 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 2013/2014*

**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:
  - saggio 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,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 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

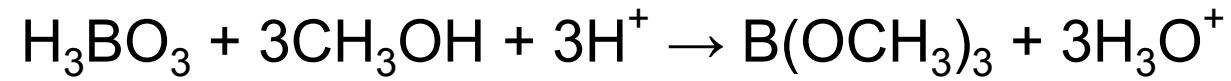
## *Saggi speciali: ricerca dell'acido borico*

- 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

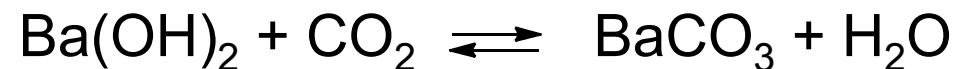
## *Saggi speciali: ricerca dell'acido borico*



## Saggi Preliminari

### *Saggi speciali: ricerca dell'acido carbonico*

- Il riconoscimento si basa sull'intorbidimento dell'acqua di barite ( $\text{Ba(OH)}_2$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

# 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.

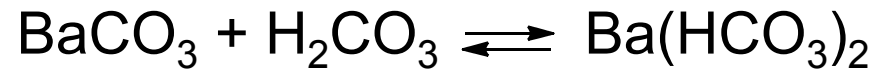
# Saggi Preliminari

## *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 CO<sub>2</sub> introdotta molto alta, il precipitato che in un primo momento si forma di BaCO<sub>3</sub> si può ridisciogliere per formazione di bicarbonato solubile:

## Saggi Preliminari

### *Saggi speciali: ricerca dell'acido carbonico*

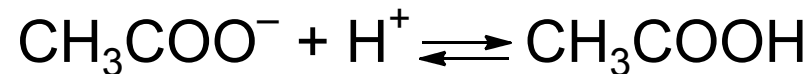


- Riscaldando, tuttavia, la provetta il bicarbonato si decompone e precipita il carbonato.

# 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 tritutando una punta di spatola di sostanza in mortaio con pestello insieme a 3-4 volte il proprio peso di bisolfato potassico ( $\text{KHSO}_4$ ).

# 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

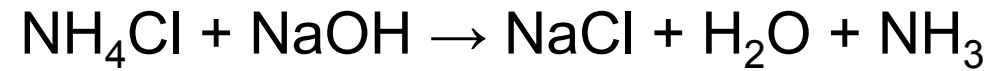
## *Saggi speciali: ricerca dello ione ammonio*

- 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 <sup>+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , (Hg-Hg) <sup>2+</sup>
Secondo	H <sub>2</sub> S in ambiente acido	a) As <sup>3+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Sn <sup>2+</sup> b) Hg <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>
Terzo	NH <sub>3</sub> in presenza di NH <sub>4</sub> Cl	Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>
Quarto	H <sub>2</sub> S in ambiente ammoniacale	Mn <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>
Quinto	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup>
Sesto	–	Mg <sup>2+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>

# 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 sistemática.

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Dissoluzione del campione: attacco solfonitrico*

- Ad esempio, gli ioduri, i tiocianati 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 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato e altrettante di  $\text{HNO}_3$  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  $\text{HNO}_3$  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  $\text{HNO}_3$ , in modo da assicurarne la completa distruzione.

# Analisi Sistemática dei Cationi

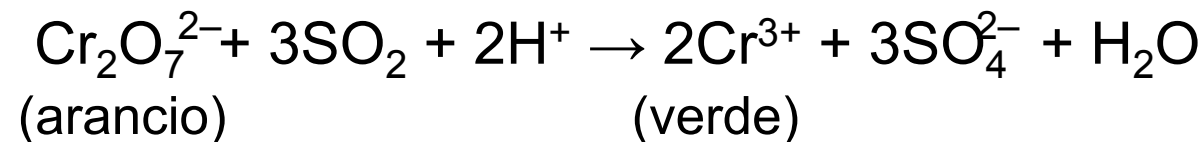
## *Eliminazione dello ione cromato*

- 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  $\text{H}_2\text{S}$ .
- Il colore giallo-arancio dello ione cromato può, tuttavia, essere mascherato dalla presenza di cationi fortemente colorati, quali  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ .

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Eliminazione dello ione cromato*

- Se lo ione cromato è presente occorre procedere alla sua riduzione a ione cromico.
- 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  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $^+\text{Hg}-\text{Hg}^+$ , i quali vengono precipitati come cloruri insolubili:
  - $\text{AgCl}$ ,  $K_{ps} = 2,1 \cdot 10^{-11}$ ;
  - $\text{PbCl}_2$ ,  $K_{ps} = 1 \cdot 10^{-4}$ ;
  - $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .  $K_{ps} = 2 \cdot 10^{-18}$ .

# Analisi Sistemática dei Cationi

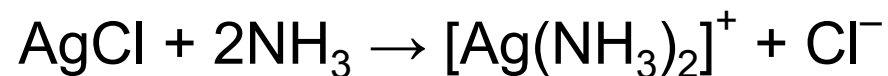
## *Primo gruppo analitico e residuo insolubile*

- 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  $\text{AgCl}$  (bianco),  $\text{PbCl}_2$  (bianco),  $\text{BaSO}_4$  (bianco),  $\text{SrSO}_4$  (bianco),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (verde),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (rosso sangue) e  $\text{SnO}_2$  (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

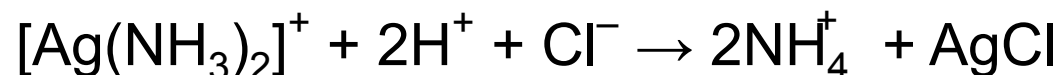
## *Primo gruppo analitico: ricerca dell'argento*

- 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):

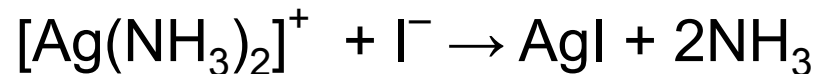


- *Porzione B: saggio con ioduro potassico.* Ad un'altra porzione di soluzione ammoniacale si aggiungono 2-3 gocce di soluzione di ioduro potassico.

# 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:



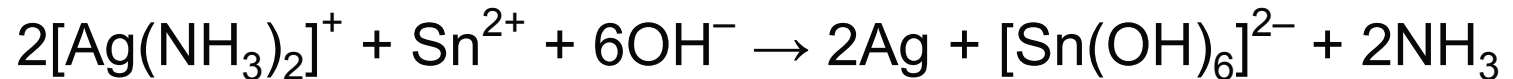
- *Porzione C: saggio con cloruro stannoso.* Ad una terza porzione di soluzione ammoniacale si aggiungono 2-3 gocce di soluzione di cloruro stannoso.



# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Primo gruppo analitico: ricerca dell'argento*

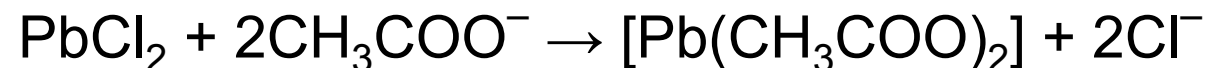
- In presenza di argento ha luogo la formazione di un precipitato nero di argento metallico (mescolato ad un precipitato bianco gelatinoso di idrossido stannoso):



# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Primo gruppo analitico: ricerca del piombo*

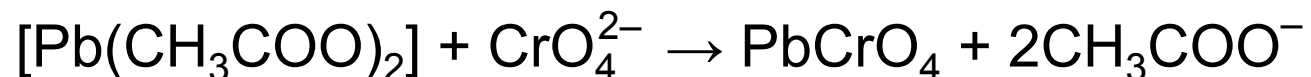
- Si lava con acqua distillata il residuo proveniente dal trattamento con ammoniaca, avendo cura di decantare il liquido dopo ogni lavaggio.
- Si aggiungono 2-3 ml di soluzione di acetato di ammonio, e si tiene a bagnomaria per circa 10 minuti, agitando di frequente.
- Il piombo, presente come cloruro,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



# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Primo gruppo analitico: ricerca del piombo*

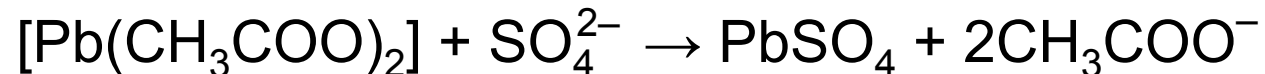
- Dopo centrifugazione, si decanta la soluzione e la si divide in 2 porzioni.
- *Porzione A': saggio con cromato potassico.* Si aggiunge ad una porzione della soluzione una goccia di soluzione di cromato potassico.
- In presenza di piombo si forma un precipitato giallo pulverulento di cromato di piombo:



# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Primo gruppo analitico: ricerca del piombo*

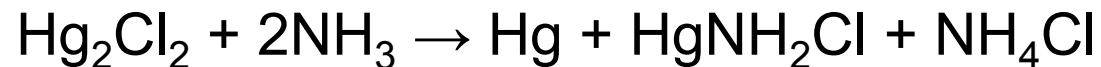
- *Porzione B': saggio con acido solforico.* Si addiziona all'altra porzione alcune gocce di acido solforico 2N.
- In presenza di piombo si forma un precipitato bianco pulverulento di solfato di piombo:



# 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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , rosso sangue per  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 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  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

# Analisi Sistemática dei Cationi

## *Residuo insolubile: ricerca del biossido di stagno*

- La ricerca dello stagno può essere effettuata mediante saggio del mantello blu.
- La presenza del biossido di stagno ( $\text{SnO}_2$ ) nel residuo insolubile, inoltre, può essere associata alla presenza del catione  $\text{Sn}^{2+}$  al secondo gruppo analitico.