

Sapienza Università di Roma
Facoltà di Farmacia e Medicina
Anno Accademico 2013/2014

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 – 11 novembre 2013

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 2-3 punte di spatola del campione in esame in una provetta da centrifuga, aggiungere circa 3-4 ml di acido cloridrico soluzione acquosa 2N, HCl, 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, NH_4Cl (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 ammonio idrossido soluzione acquosa concentrata, NH_4OH 30%, 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), $\text{Al}(\text{OH})_3$, cromo(III), $\text{Cr}(\text{OH})_3$, ferro(III), $\text{Fe}(\text{OH})_3$, e manganese(II), $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

Far digerire il precipitato a bagnomaria per 5-10 minuti allo scopo di favorirne la coagulazione, ed anche per diminuire l'eccesso di ammoniaca, NH_3 , 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 tampone ammoniacale (1 ml di ammonio cloruro soluzione acquosa 2M, NH_4Cl , ed una goccia di ammonio idrossido soluzione acquosa concentrata, NH_4OH 30%). Centrifugare, aggiungere alcune gocce di acido cloridrico soluzione acquosa concentrata, HCl 37%, e scaldare a bagnomaria sino a completa dissoluzione del precipitato.

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 soluzione acquosa 2N, NaOH, 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.

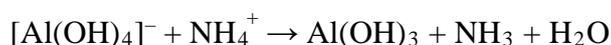
Centrifugare e separare la soluzione (contenente alluminio e cromo in tracce) dal precipitato (contenente cromo, ferro e manganese), nel quale andranno cercati i rimanenti cationi del gruppo. Dividere il precipitato in 3 porzioni, su cui cercare cromo (vedi punto 2), ferro (vedi punto 3) e manganese (vedi punto 4).

Trattare la soluzione (contenente alluminio e cromo in tracce) con alcune gocce di acqua ossigenata soluzione acquosa 3%, H₂O₂, facendola bollire per qualche minuto al fine di eliminare le tracce di cromo:



e quindi dividerla in 2 porzioni (A e B).

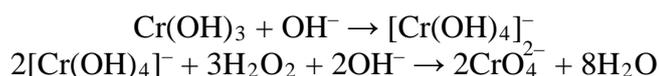
Porzione A: idrolisi dello ione tetraidrossoalluminato. Ad una porzione della soluzione alcalina aggiungere ammonio cloruro solido, NH₄Cl (2 punte di spatola o più, a seconda del volume della soluzione) e tenere a lungo a bagnomaria bollente. In presenza di alluminio si forma un precipitato bianco gelatinoso di idrossido di alluminio, Al(OH)₃:



Porzione B: saggio con alizarina. Ad una porzione della soluzione alcalina aggiungere alcune gocce di alizarina S soluzione acquosa 1%: si sviluppa un'intensa colorazione violetta. Aggiungere quindi goccia a goccia acido acetico soluzione acquosa 2N, CH₃COOH, 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 ad una porzione del precipitato precedentemente ottenuto 1 ml di sodio idrossido soluzione acquosa 6N, NaOH, e 1 ml di acqua ossigenata soluzione acquosa 3%, H₂O₂, e porre a bagnomaria per 5-10 minuti, agitando frequentemente. L'idrossido di cromo dapprima passa in soluzione come ione tetraidrossocromato(III), [Cr(OH)₄]⁻, quindi viene ossidato a ione cromato (VI), CrO₄²⁻:



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.

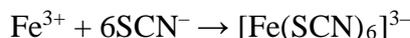
Un'ulteriore conferma può avvenire mediante il saggio con acqua ossigenata, H₂O₂, in ambiente acido. Se la soluzione da esaminare è troppo diluita portarla a piccolo volume (1-2 ml) facendola bollire. Dopo raffreddamento, aggiungere 3-5 gocce di acqua ossigenata soluzione acquosa 3%, H₂O₂, e 1 ml di etere dietilico, CH₃CH₂OCH₂CH₃; successivamente acidificare, goccia a goccia e agitando ad ogni aggiunta, con acido solforico soluzione acquosa 2N, H₂SO₄. In presenza di ione cromato, CrO₄²⁻, si forma, non appena si è raggiunta l'acidità, una colorazione azzurra poco persistente, che agitando passa nella fase etera. La colorazione è dovuta alla formazione della perossianidride cromica, CrO₅, solubile in etere dietilico con formazione di un complesso molecolare, [CrO₅(CH₃CH₂OCH₂CH₃)].

3. Separazione e ricerca del ferro

Disciogliere una porzione del precipitato degli idrossidi proveniente dal trattamento con sodio idrossido soluzione acquosa 6N, NaOH, in 2 ml di acido cloridrico soluzione acquosa 2N, HCl,

scaldando lievemente, se occorre. Dividere la soluzione così ottenuta in 3 porzioni, nelle quali si ricerca il ferro.

Porzione A': saggio con tiocianato potassico, KSCN. Ad una porzione della soluzione cloridrica aggiungere 2 gocce di soluzione di potassio tiocianato soluzione acquosa 1M, KSCN. In presenza di ioni Fe^{3+} compare un'intensa colorazione rosso sangue, dovuta alla formazione dello ione complesso esatiocianatoferato(III), $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$:

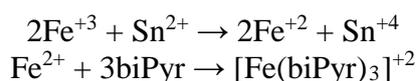


Aggiungendo 1 ml di etere dietilico, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, e agitando con energia la colorazione si trasmette parzialmente allo strato eterico.

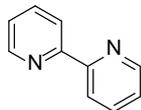
Porzione B': saggio con esacianatoferato(II) potassico, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Su di un pezzo di carta da filtro depositare 1 goccia della soluzione cloridrica in esame ed una di soluzione di esacianatoferato(II) potassico soluzione acquosa 0,25 M, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. In presenza di ioni Fe^{3+} si forma immediatamente una macchia blu scura del sale complesso $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, blu di Prussia, secondo la reazione:



Porzione C': saggio con 2,2'-bipiridile. Trattare una porzione della soluzione cloridrica con 2-3 gocce di cloruro stannoso soluzione acquosa 0,3 M, SnCl_2 , 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 una soluzione alcolica al 2% 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 soluzione acquosa 6N, NaOH, una punta di spatola di bismutato sodico, NaBiO_3 , e 4-5 gocce di acido nitrico soluzione acquosa concentrata, HNO_3 70%. In presenza di manganese appare subito un'intensa colorazione violetta, che all'occorrenza può essere evidenziata centrifugando la soluzione:



Elenco sostanze: HCl soluzione acquosa 2N x7, miscela cationi III gruppo x7, NH_4Cl x7, NH_4OH soluzione acquosa concentrata 30%, NH_4Cl soluzione acquosa 2M, HCl soluzione acquosa 37%, NaOH soluzione acquosa 2N, H_2O_2 soluzione acquosa 3%, alizarina S soluzione acquosa 1%, CH_3COOH soluzione acquosa 2N, NaOH soluzione acquosa 6N, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, H_2SO_4 soluzione acquosa 2N, KSCN soluzione acquosa 1M, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ soluzione acquosa 0,25 M, SnCl_2 soluzione acquosa 0,3M, 2,2'-bipiridile soluzione alcolica 2%, NaBiO_3 , HNO_3 soluzione acquosa 70%.

Elenco attrezzature e materiale laboratorio da mettere a disposizione: bagnomaria, pipette pasteur, tettarelle lattice.