



---

**Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche**  
**Corso di Analisi Chimico Farmaceutica e Tossicologica I (M-Z)**  
**Anno Accademico 2019/2020**

***Prof. Giuseppe La Regina***

**Analisi sistematica dei cationi: III gruppo analitico**

*Premessa*

Il III gruppo analitico dei cationi comprende quegli elementi i cui idrossidi sono insolubili in tampone ammoniacale ( $\text{pH} \approx 9$ ), quali  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , 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).

L'esercitazione prevede il riconoscimento dei cationi  $\text{Al}(\text{III})$ ,  $\text{Fe}(\text{III})$  e  $\text{Mn}(\text{II})$  ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ).

*Precauzioni e operazioni preliminari*

Indossare camice, occhiali di protezione e guanti monouso. Eseguire tutte le operazioni descritte sotto cappa aspirante, incluso il prelievo delle polveri e dei liquidi quando necessario. Quando richiesto, indossare la maschera filtrante.

*Attacco cloridrico*

Porre 2-3 punte di spatola del campione in esame ( $\approx 10\text{-}15$  mg) in una provetta da centrifuga, aggiungere circa 3-4 ml di acido cloridrico soluzione acquosa 2N,  $\text{HCl}$ , 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 P1 ed utilizzare la soluzione S1.

*Precipitazione degli idrossidi*

Alla soluzione S1 aggiungere ammonio(I) cloruro solido,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (da 1 a 3 punte di spatola a seconda del volume del liquido;  $\approx 5\text{-}15$  mg) e porre a bagnomaria sino a dissoluzione completa del sale. Aggiungere goccia a goccia ammonio(I) idrossido soluzione acquosa concentrata,  $\text{NH}_4\text{OH}$  30%, agitando con una bacchetta di vetro frequentemente, sino a  $\text{pH}$  9-10 ( $\approx 2\text{-}3$  ml). Il precipitato gelatinoso P2 che si forma contiene gli idrossidi di alluminio(III),  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , ferro(III),  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , e manganese(II),  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ .

Far digerire il precipitato, ponendo la sospensione a bagnomaria per 5-10 minuti allo scopo di favorirne la coagulazione, e, quindi, raffreddare.

Dopo centrifugazione, scartare la soluzione S2 e lavare il precipitato P2 con tampone ammoniacale (1 ml di ammonio(I) cloruro soluzione acquosa 2M,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , ed una goccia ( $\approx 0,1$  ml) di ammonio(I) idrossido soluzione acquosa concentrata,  $\text{NH}_4\text{OH}$  30%). Centrifugare, separare il precipitato P2 e scartare la soluzione S3. Al precipitato P2 aggiungere alcune

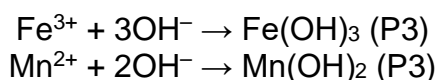
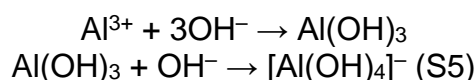


gocce ( $\approx 0,5$  ml) di acido cloridrico soluzione acquosa concentrata, HCl 37%, e scaldare a bagnomaria sino a completa dissoluzione (soluzione S4).

### *Analisi sistematica dei cationi del III gruppo analitico*

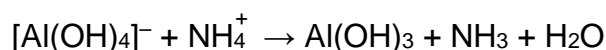
#### 1. Separazione e ricerca dell'alluminio

Trattare la soluzione S4 con un eccesso di sodio(I) idrossido soluzione acquosa 2N, NaOH, sino a pH = 13-14 ( $\approx 3-4$  ml) e scaldare a bagnomaria per 5-10 minuti, agitando con una bacchetta di vetro frequentemente. L'alluminio passa resta in soluzione come ione tetraidrossoalluminato,  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  (soluzione S5), mentre gli altri elementi precipitano nuovamente come idrossidi (precipitato P3).



Centrifugare e separare la soluzione contenente alluminio (S5) dal precipitato contenente ferro e manganese (P3). Dividere la soluzione S5 in 2 porzioni (S5A e S5B).

Porzione S5A: idrolisi dello ione tetraidrossoalluminato. Alla soluzione S5A aggiungere ammonio(I) cloruro solido,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (2 punte di spatola o più, a seconda del volume della soluzione;  $\approx 5-20$  mg), e tenere a lungo a bagnomaria bollente. In presenza di alluminio si forma un precipitato bianco gelatinoso di idrossido di alluminio,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ :

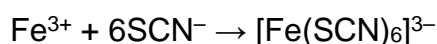


Porzione S5B: saggio con alizarina. Alla soluzione S5B aggiungere alcune 3-4 gocce ( $\approx 0,3$  ml) di alizarina S soluzione acquosa 1%,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NaO}_7\text{S}$ : si sviluppa un'intensa colorazione violetta. Aggiungere quindi goccia a goccia acido acetico soluzione acquosa 2N,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\approx 2-3$  ml), 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. Ricerca del ferro

Dividere il precipitato P3 in 2 porzioni (P3A e P3B). Disciogliere la porzione P3A in 2 ml di acido cloridrico soluzione acquosa 2N, HCl, scaldando lievemente, se occorre. Dividere la soluzione così ottenuta in 2 porzioni (S6A e S6B), nelle quali si ricerca il ferro.

Porzione S6A: saggio con potassio(I) tiocianato, KSCN. Alla soluzione S6A aggiungere 2 gocce ( $\approx 0,2$  ml) di soluzione di potassio(I) tiocianato soluzione acquosa 1M, KSCN. In presenza di ioni  $\text{Fe}^{3+}$  compare un'intensa colorazione rosso sangue, dovuta alla formazione dello ione complesso esatiocianatoferato(III),  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ :





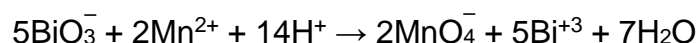
Porzione S6B: saggio con potassio(I) ferro(II)cianuro,  $K_4Fe(CN)_6$ . Su di un pezzo di carta da filtro depositare 1 goccia ( $\approx 0,1$  ml) della soluzione S6B ed aggiungere 1-2 gocce ( $\approx 0,2$  ml) di soluzione di potassio(I) ferro(II)cianuro soluzione acquosa  $0,25M$ ,  $K_4Fe(CN)_6$ . In presenza di ioni  $Fe^{3+}$  si forma immediatamente una macchia blu scura del sale complesso  $KFe[Fe(CN)_6]$ , blu di Prussia, secondo la reazione:



### 3. Ricerca del manganese.

La ricerca del manganese si basa sull'ossidazione  $Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^-$ , il cui colore violetto è riconoscibile anche a grandi diluizioni.

In una provetta da centrifuga, aggiungere alla porzione P3B una punta di spatola ( $\approx 2-5$  mg) di sodio(I) bismutato(V),  $NaBiO_3$ , e 3-4 gocce ( $\approx 0,3$  ml) di acido nitrico soluzione acquosa concentrata,  $HNO_3$  70%. In presenza di manganese appare subito un'intensa colorazione violetta, che può essere messa in risalto centrifugando la sospensione ottenuta:










## Informazioni sulla sicurezza per le sostanze utilizzate durante l'esercitazione

*Nella versione elettronica dell'esercitazione cliccando sulle voci sottolineate in azzurro si viene indirizzati ai corrispondenti dettagli. Per le schede di dati di sicurezza è necessaria una connessione internet.*

Sostanza (Formula)	CAS Registry Number	Pittogramma (Regolamento CLP 1272/2008)	Indicazione di pericolo	Consiglio di prudenza	Scheda di dati di sicurezza
Acido acetico (CH <sub>3</sub> COOH)	64-19-7		H226 H314	P210 P280 P301 + P330 + P331 P303 + P361 + P353 P305 + 351 + P338 + P310	<a href="#">Vai</a>
Acido cloridrico (HCl)	7647-01-0		H290 H314 H335	P260 P280 P303 + P361 + P353 P304 + P340 + P310 P305 + P351 + P338	<a href="#">Vai</a>
Acido nitrico (HNO <sub>3</sub> )	7697-37-2		H272 H390 H314 H331	P210 P220 P261 P280 P370 + P378 P403 + P233 EUH071	<a href="#">Vai</a>
Alizarina S (C <sub>14</sub> H <sub>7</sub> NaO <sub>7</sub> S)	130-22-3	-	-	-	<a href="#">Vai</a>
Alluminio(III)solfato esadecaidrato (Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O)	16828-11-8		H290 H318	P280 P305 + P351 + P338 P310	<a href="#">Vai</a>
Ammonio(I) cloruro (NH <sub>4</sub> Cl)	12125-02-9		H302 H319	P301 + P312 + P330 P305 + P351 + P338	<a href="#">Vai</a>
Ammonio(I) idrossido (NH <sub>4</sub> OH)	1336-21-6		H290 H302 H314 H335 H410	P273 P280 P301 + P312 + P330 P301 + P330 + P331 P303 + P361 + P353	<a href="#">Vai</a>



					P305 + P351 + P338 + P310	
Ferro(III) solfato idrato ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )	15244-10-7	 	H290 H302 H315 H318	P280 P301 + P312 + P330 P302 + P352 P305 + P351 + P338 + P310		<a href="#">Vai</a>
Manganese(II) carbonato idrato ( $\text{MnCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )	34156-69-9	-	-	-		<a href="#">Vai</a>
Potassio(I) ferro(II)cianuro ( $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	14459-95-1	-	H412	P273		<a href="#">Vai</a>
Potassio(I) tiocianato (KSCN)	333-20-0		H302 + H312 + H332 H412	P273 P280		<a href="#">Vai</a>
Sodio(I) bismutato(V) ( $\text{NaBiO}_3$ )	12232-99-4		H302 H315 H319 H335	P264 P270 P301 + P330 + P331 P337 + P313		<a href="#">Vai</a>
Sodio(I) idrossido (NaOH)	1310-73-2		H290 H314	P260 P280 P301 + P330 + P331 P303 + P361 + P353 P305 + P351 + P338		<a href="#">Vai</a>



## **Elenco delle sostanze, delle soluzioni, delle attrezzature e del materiale a mettere a disposizione degli studenti**

Sostanze solide: miscela cationi III gruppo analitico x6, sodio(I) bismutato(V) x2, ammonio(I) cloruro x6.

Sostanze liquide e soluzioni: acido acetico soluzione acquosa 2N x2, acido cloridrico soluzione acquosa 2N x6, acido cloridrico soluzione acquosa 37% x6, acido nitrico soluzione acquosa 70% x6, alizarina S soluzione acquosa 1% x2, ammonio(I) cloruro soluzione acquosa 2M x2, ammonio(I) idrossido soluzione acquosa 30% x6, potassio(I) ferro(II)cianuro soluzione acquosa 0,25 M x2, potassio(I) tiocianato soluzione acquosa 1M x2, sodio(I) idrossido soluzione acquosa 2N x6

Attrezzature e materiale laboratorio: bagnomaria x12, carta da filtro in strisce x2, centrifuga x6, pipette Pasteur x6.