



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 semplificata degli anioni

Premessa

Sebbene esista un'analisi sistematica degli anioni mediante suddivisione in gruppi analogamente a quanto visto per i cationi, nella pratica comune, tuttavia, la ricerca degli anioni viene effettuata con saggi specifici per ogni singolo anione o gruppo di anioni.

In sostanza, la ricerca prevede la solubilizzazione del campione in ambiente basico e la suddivisione della soluzione ottenuta, definita soluzione anionica, in tante porzioni per quanti sono gli anioni da ricercare, oltre da un'eventuale quota di riserva. L'esercitazione prevede il riconoscimento degli anioni SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Br^- , I^- e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (Na_2SO_4 , NaNO_3 , NaCl , KBr , NaI , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

Precauzioni e operazioni preliminari

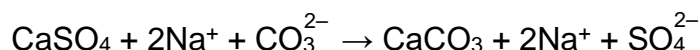
Indossare camice, occhiali di protezione e guanti monouso. Eseguire tutte le operazioni descritte sotto cappa aspirante, incluso il prelievo delle polveri e dei liquidi quando necessario. Quando richiesto, indossare la maschera filtrante.

Preparazione della soluzione anionica

Porre in una beuta da 25 ml circa 2-3 punte di spatola (≈ 20 mg) del campione in esame in 10 ml di acqua distillata e aggiungere sodio(I) carbonato solido, Na_2CO_3 , fino a saturazione (≈ 200 - 300 mg). Lasciare bollire per circa 20-25 minuti, controllando l'ebollizione mediante l'impiego di una spatola disposta obliquamente nella beuta. Qualora il volume della miscela si riduca eccessivamente, aggiungere qualche millilitro di acqua distillata con pipetta Pasteur. Nel caso in cui la soluzione diventi limpida, raffreddare, aggiungere sodio(I) carbonato solido, Na_2CO_3 , sino a saturazione e portare nuovamente all'ebollizione.

Al termine dell'ebollizione si dovranno ottenere circa 5 ml di soluzione alcalina. Dopo raffreddamento, filtrare la sospensione su filtro di carta a pieghe e lavare delicatamente il precipitato con 1-2 ml di sodio(I) carbonato soluzione acquosa 1M, Na_2CO_3 .

Il sodio(I) carbonato, Na_2CO_3 , provoca la precipitazione della maggior parte degli ioni metallici come carbonati, o idrossidi, e porta in soluzione gli anioni di molti sali poco solubili mediante reazioni metatetiche; ad esempio:



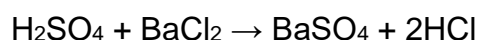
Analisi degli anioni



Suddividere la soluzione anionica in 4 aliquote (più eventualmente una di riserva), ciascuna delle quali verrà utilizzata per il riconoscimento dell'anione di interesse.

1. Ricerca dei solfati

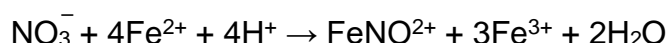
Acidificare 1 ml della soluzione anionica fino a pH = 3-4 con acido cloridrico soluzione acquosa concentrata, HCl 37% (\approx 1 ml). Nel caso in cui si formi un precipitato, centrifugare la sospensione e scartare il precipitato. Aggiungere alla soluzione 2-3 gocce (\approx 0,2 ml) di bario(II) cloruro soluzione acquosa 0,5M, BaCl₂. In presenza di solfati, si ottiene un precipitato bianco di bario(II) solfato, BaSO₄:



Se la soluzione non è stata acidificata a sufficienza, il precipitato bianco ottenuto può essere costituito da bario(II) carbonato, BaCO₃. Per verificare tale eventualità, centrifugare la soluzione e trattare il precipitato con alcune gocce (\approx 0,2 ml) di acido cloridrico soluzione acquosa 2N, HCl. Se il precipitato è costituito solo da bario(II) carbonato, BaCO₃, si scioglie completamente, mettendo in evidenza la non corretta esecuzione del saggio.

2. Ricerca dei nitrati

All'interno di una provetta da batteriologia, acidificare 0,5 ml della soluzione anionica sino a pH = 3-4 con acido solforico soluzione acquosa 2M, H₂SO₄, (\approx 1 ml), e, quindi, aggiungere 1-2 ml di una soluzione acquosa satura di ferro(II) solfato, FeSO₄. Aggiungere alla soluzione risultante con molta cautela alcune gocce (\approx 0,2 ml) di acido solforico concentrato, H₂SO₄ 98%, avendo cura che questo scorra lungo le pareti della provetta ed entri nella soluzione senza provocare rimescolamenti. In presenza di nitrati, all'interfase tra l'acido solforico concentrato, H₂SO₄ 98%, depositatosi sul fondo della provetta e la soluzione si apprezza un anello bruno dovuto alla formazione di ferro(II) nitrosile, FeNO²⁺:



3. Ricerca dei cloruri, bromuri e ioduri

Acidificare con alcune gocce (\approx 0,5 ml) di acido nitrico soluzione acquosa concentrata, HNO₃ 70%, 1 ml della soluzione anionica fino a pH = 3-4 e portare all'ebollizione in bagno maria per qualche minuto. Aggiungere 0,5 ml di argento(I) nitrato soluzione acquosa 0,5M, AgNO₃; se presenti, precipitano gli alogenuri come sali di argento(I) (argento(I) cloruro, AgCl, bianco; argento(I) bromuro, AgBr, giallo pallido; argento(I) ioduro, AgI, giallo). Centrifugare la sospensione e scartare il liquido sovrastante.

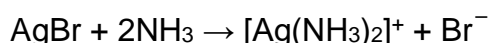
Trattare il precipitato con 3-4 ml di ammonio(I) carbonato 1M, (NH₄)₂CO₃, e scaldare a bagnomaria bollente per 3-5 minuti. Dopo raffreddamento, centrifugare e conservare il precipitato (contenente bromuri e ioduri).

Dopo averlo separato, acidificare il liquido sovrastante (contenente i cloruri) fino a pH = 3-4 con acido nitrico soluzione acquosa concentrata, HNO₃ 70%, (\approx 1-2 ml): in presenza di cloruri, si ottiene un precipitato bianco di argento(I) cloruro, AgCl.



Lavare il precipitato contenente bromuri e ioduri con 1 ml di ammonio(I) carbonato soluzione acquosa 1M, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, trattarlo con 2 ml di ammonio(I) idrossido soluzione acquosa 6M, NH_4OH , e lasciare bollire a bagnomaria per 2 minuti.

Dopo raffreddamento, centrifugare la sospensione e conservare l'eventuale residuo (contenente gli ioduri). Il liquido sovrastante contiene i bromuri, passati in soluzione grazie alla formazione del complesso diamminoargento(I), $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:

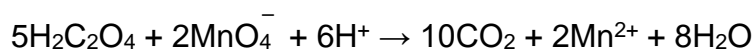


Acidificare fino a $\text{pH} = 3-4$ la soluzione con alcune gocce ($\approx 0,5$ ml) di acido nitrico concentrato soluzione acquosa, HNO_3 70%: in presenza di bromuri, si ottiene un precipitato giallo pallido di argento(I) bromuro, AgBr .

Trasferire il precipitato contenente gli ioduri in un tubicino da saggio con l'aiuto di una spatola, aggiungere 1-2 gocce ($\approx 0,3$ ml) di acido solforico concentrato, H_2SO_4 98%, e scaldare al calor rosso: ha luogo la formazione di vapori violetti di iodio molecolare, I_2 .

4. Ricerca degli ossalati

Acidificare fino a $\text{pH} = 5$ con alcune gocce ($\approx 0,3$ ml) di acido acetico soluzione acquosa 2N, CH_3COOH , 1 ml della soluzione anionica ed aggiungere 1 ml di una soluzione di calcio(II) nitrato soluzione acquosa 0,2M, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. In presenza di ossalati si ottiene un precipitato bianco di calcio(II) ossalato, CaC_2O_4 . Centrifugare e scartare il liquido sovrastante. Trattare il precipitato con alcune gocce ($\approx 0,3$ ml) di acido solforico soluzione acquosa 2M, H_2SO_4 , scaldare la soluzione e aggiungere lentamente alcune gocce ($\approx 0,3$ ml) di una soluzione di potassio(I) permanganato soluzione acquosa 0,01M, KMnO_4 . In presenza di ossalati, il permanganato viene ridotto a Mn^{2+} e di conseguenza la colorazione violetta da esso impartita inizialmente alla soluzione sparisce:



L'anidride carbonica, CO_2 , che si sviluppa dalla reazione, può essere messa in evidenza mediante gorgogliamento in acqua di barite.



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 ₃ COOH)	64-19-7		H226 H314	P210 P280 P301 + P330 + P331 P303 + P361 + P353 P305 + 351 + P338 + P310	Vai
Acido cloridrico (HCl)	7647-01-0		H290 H314 H335	P260 P280 P303 + P361+ P353 P304 + P340 + P310 P305 + P351 + P338	Vai
Acido nitrico (HNO ₃)	7697-37-2		H272 H390 H314 H331	P210 P220 P261 P280 P370 + P378 P403 + P233 EUH071	Vai
Acido solforico (H ₂ SO ₄)	7664-93-9		H290 H314	P280 P301 + P330 + P331 P303 + P361 + P353 P305 + P351 + P338 + P310	Vai
Ammonio(I) carbonato (NH ₄) ₂ (CO ₃)	1061-29-2		H302 H315 H318	P280 P302 + P352 P305 + P351 + P338 P313	Vai
Ammonio(I) idrossido (NH ₄ OH)	1336-21-6		H290 H302 H314 H335 H410	P273 P280 P301 + P312 + P330 P301 + P330 + P331 P303 + P361 + P353	Vai



P305 + P351 +
P338 + P310

Argento(I) nitrato (AgNO ₃)	7761-88-8		H272 H290 H314	P210 P280 P301 + P330 + P331 P304 + P340 P310 P305 + P351 + P338	Vai
Bario(II) cloruro diidrato (BaCl ₂ ·2H ₂ O)	10361-37-2		H301 H332 H319	P261 P271 P301 + P310 P304 + P340 P305 + P351 + P38 P337 + P313	Vai
Bario(II) idrossido ottaidrato (Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O)	17194-00-2		H302 H314	P280 P301 + P330 + P331 P303 + P361 + P353 P304 + P340 P310 P305 + P351 + P338	Vai
Calcio(II) nitrato tetraidrato (Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O)	13477-34-4		H302 H318	P280 P301 + P312+ P330 P305 + P351 + P338 + P310	Vai
Ferro(II) solfato eptaidrato (FeSO ₄ ·7H ₂ O)	7782-63-0		H302 H315 H319	P301 + P312 + P330 P302 + P352 P305 + P351 + P338	Vai
Potassio(I) bromuro (KBr)	7758-02-3		H319	P280 P305 + P351 + P338 P337 + P313	Vai
Potassio(I) permanganato (KMnO ₄)	7722-64-7		H272 H302 H314 H410	P210 P260 P273 P280 P303 + P361 + P353 P304 + P340 + P310 P05 + P351 + P338 + P310 P370 + P378 P391	Vai



Sodio(I) carbonato (Na ₂ CO ₃)	497-19-8		H319	P264 P280 P305 + P351 + P338 P337 + P313	Vai
Sodio(I) cloruro (NaCl)	7647-14-5	-	-	-	Vai
Sodio(I) ioduro (NaI)	7681-82-5	 	H315 H319 H372	P273 P302 + P352 P305 + P351 + P338 P314	Vai
Sodio(I) nitrato (NaNO ₃)	7631-99-4		H272 H319	P220 P305 + P351 + P338	Vai
Sodio(I) ossalato (Na ₂ C ₂ O ₄)	62-76-0		H302 + H312	P280	Vai
Sodio(I) solfato (Na ₂ SO ₄)	7757-82-6	-	-	-	Vai



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

Sostanze solide: miscela anioni x6, sodio(I) carbonato x6.

Sostanze liquide e soluzioni: ammonio(I) carbonato soluzione acquosa 1M x2, bario(II) idrossido soluzione acquosa 5% x2, acido acetico soluzione acquosa 2N x2, ferro(II) solfato soluzione acquosa satura x2, acido solforico 98% x6, acido solforico soluzione acquosa 2M x2, acido cloridrico soluzione acquosa 2N x6, acido cloridrico soluzione acquosa 37% x6, acido nitrico soluzione acquosa 70% x6, sodio(I) carbonato soluzione acquosa 1M x2, ammonio(I) idrossido soluzione acquosa 6M x2, potassio(I) permanganato soluzione acquosa 0,01M x2, calcio(II) nitrato soluzione acquosa 0,2M x2, argento(I) nitrato soluzione acquosa 0,5M x2, bario(II) cloruro soluzione acquosa 0,5M x2.

Attrezzature e materiale laboratorio: bagnomaria x12, becher raccolta tubicini x6, carta da filtro x6, centrifuga x6, lampada Bunsen x6, pipette Pasteur x6, tubicini da saggio x6.