

Analisi dei Medicinali I

I modulo

PREMESSA

Per la maggior parte di voi, questa è in assoluto la prima esperienza di questo tipo. La frequentazione di un laboratorio chimico può essere stimolante, interessante, entusiasmante e anche divertente, se la si affronta con lo spirito giusto, ma può anche risultare frustrante, soprattutto se non si ha comprensione di ciò che accade sotto i propri occhi.

È per questo che, prima di affrontare la parte meramente pratica che viene richiesta in laboratorio, è non solo utile ma direi indispensabile prendere coscienza di ciò che vi aspetta.

Prendetevi il tempo di leggere questa dispensa almeno una volta per stuzzicare la vostra curiosità e cercare di capire che cosa ci si aspetta da voi con questa esperienza.

Affrontare l'esperienza di laboratorio con consapevolezza vi aiuterà non solo a risolvere i problemi che via via vi si presenteranno, ma sarà un trampolino di lancio fondamentale per affrontare con profitto l'esame.

Vi spettiamo.

Francesca Spyraakis

Angela De Simone

Daniele Zonari

PRINCIPALI NORME DI SICUREZZA DA SEGUIRE IN UN LABORATORIO CHIMICO

Durante le esercitazioni si lavora con strumenti e reattivi che, se non usati nel modo appropriato, possono essere pericolosi per l'incolumità propria e dei vicini. Vengono, quindi, fornite alcune regole che lo studente ha l'OBBLIGO DI SEGUIRE:

- 1) INDOSSARE SEMPRE LA VISIERA, LA MASCHERINA, IL CAMICE A MANICA LUNGA E, SE NECESSARIO, I GUANTI PROTETTIVI.
- 2) INDOSSARE SCARPE GROSSE E RESISTENTI E, SE POSSIBILE, PANTALONI LUNGHI.
- 3) RACCOGLIERE I CAPELLI LUNGHI.
- 4) NON INGOMBRARE I PASSAGGI, LE PORTE E LE ZONE IN CUI SONO PRESENTI I MEZZI ANTINCENDIO: RIPORRE BORSE, ZAINI E GIACCHE NEGLI APPOSITI ARMADIETTI.
- 5) PRENDERE VISIONE DELLA POSIZIONE DEI MEZZI ANTINCENDIO, DELLE USCITE DI SICUREZZA E DELLE VIE DI FUGA RIPORTATE SULLE APPOSITE PLANIMETRIE.
- 6) AVVERTIRE SEMPRE IL DOCENTE ED I COLLEGHI SE SI È ALLERGICI A QUALCHE PRODOTTO CHIMICO.
- 7) NON METTERE VICINO ALLA FIAMMA SOLVENTI INFIAMMABILI (es. ETERE).
- 8) PRESTARE MOLTA ATTENZIONE QUANDO SI USA LA FIAMMA DEL BUNSEN: QUANDO SI RISCALDA UNA SOSTANZA IN PROVETTA NON RIVOLGERE MAI L'IMBOCCATURA DELLA PROVETTA VERSO DI SÉ O VERSO IL VICINO.
- 9) NON CERCARE DI NASCONDERE GLI EFFETTI DI UN INCIDENTE, ANCHE SE RITENUTO DI LIEVE ENTITÀ: RIFERIRE SUBITO AL DOCENTE L'ACCADUTO PERCHÉ SI POSSANO PRENDERE GLI ADEGUATI PROVVEDIMENTI.
- 10) LEGGERE SEMPRE CON MOLTA ATTENZIONE LE ETICHETTE DEI RECIPIENTI PRIMA DI USARNE IL CONTENUTO.
- 11) LAVORARE SOTTO CAPP A ASPIRANTE QUANDO L'ESECUZIONE DELL'ESPERIMENTO COMPORTA LA PRODUZIONE DI VAPORI TOSSICI, TENENDO LO SCHERMO ABBASSATO IL PIÚ POSSIBILE PER AVERE UN'ADEGUATA PROTEZIONE.
- 12) RIPORRE SEMPRE I REAGENTI AL PROPRIO POSTO.
- 13) CHIUDERE SEMPRE I BOCCHETTI DEI REAGENTI DOPO L'USO E NON MANEGGIARLI TENENDOLI PER IL TAPPO.
- 14) NON CONSUMARE NÉ CONSERVARE CIBI O BEVANDE IN LABORATORIO.
- 15) NON FUMARE.
- 16) LAVARSI FREQUENTEMENTE ED ACCURATAMENTE LE MANI.
- 17) TENERE PULITO ED IN ORDINE IL PROPRIO BANCO DI LAVORO.

- 18) USARE CON ATTENZIONE LA VETRERIA, CONTROLLANDO PRIMA DI OGNI UTILIZZO LA SUA TOTALE INTEGRITÁ.
- 19) PRESTARE ATTENZIONE ALLE APPARECCHIATURE SOTTO TENSIONE ELETTRICA ED EVITARE CHE IL FILO ENTRI IN CONTATTO CON SUPERFICI ROVENTI.
- 20) GETTARE CARTA, PLASTICA E VETRI ROTTI NEGLI APPOSITI CONTENITORI.
- 21) NON CORRERE IN LABORATORIO E MUOVERSI CON ATTENZIONE.
- 22) TRATTARE CON LE OPPORTUNE CAUTELE I RIFIUTI E GLI SCARTI DI LABORATORIO, SEPARANDO QUELLI SOLIDI DA QUELLI LIQUIDI. NON BUTTARE NULLA DI POTENZIALMENTE TOSSICO NEGLI SCARICHI DEI LAVANDINI.

A fine giornata

Lavare attentamente tutta la vetreria e fare un ultimo risciacquo con acqua distillata.

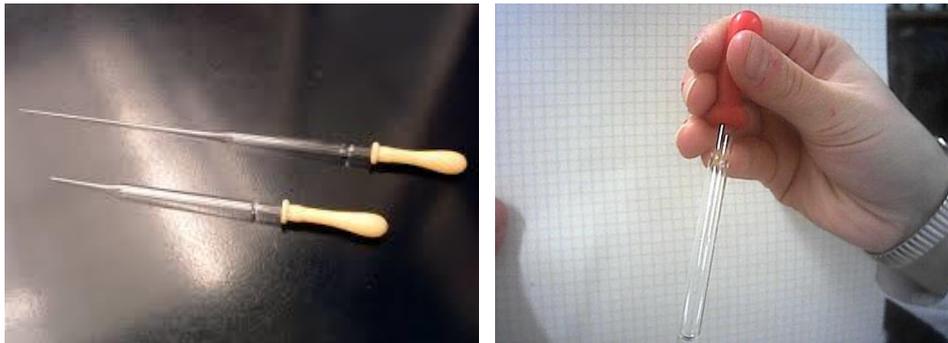
Cancellare tutte le scritte fatte sulla vetreria con un pezzetto di carta imbevuto di alcool.

Tenere in ordine i lavandini e le cappe comuni!

NORME D'USO DI ALCUNE APPARECCHIATURE FORNITE

Pipette

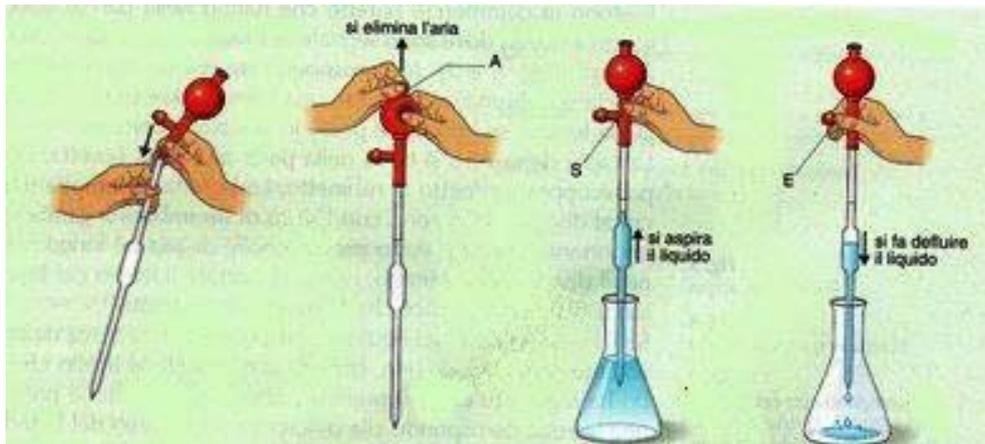
Si usano due tipi di pipette per l'aggiunta e/o la misura di liquidi. In ogni caso non è corretto tenere una pipetta rivolta verso l'alto perché il liquido contenuto può inquinare anche irreversibilmente il sistema di aspirazione.



Le **pipette Pasteur** si usano solo per trasferimenti non quantitativi.



Le **pipette graduate** si usano per la misura e la dispensazione di volumi precisi di liquidi; riportano sempre l'indicazione del volume complessivo, delle divisioni di tale volume, della classe e della temperatura di esercizio. Devono essere usate sempre e solo con la propipetta in gomma, accertandosi che almeno l'ultimo tratto della pipetta sia asciutto prima d'inserirla nella propipetta. Non inserire un tratto troppo lungo di vetro e non applicare troppa forza!



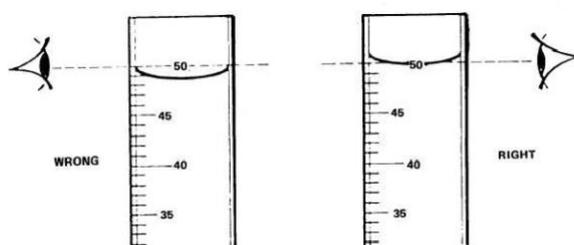
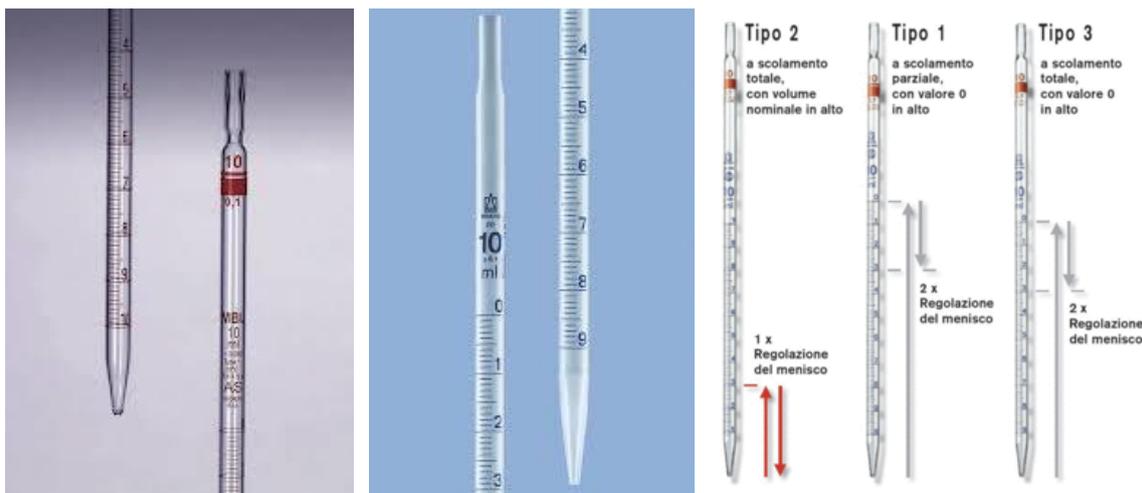
Dalla propipetta si elimina l'aria sempre e solo dalla valvola superiore **A**. Si aspira il liquido tramite la valvola inferiore **S** fino ad arrivare alla tacca dello zero; si dispensa il liquido premendo sulla valvola laterale **E** fino al volume desiderato. Attenzione ad *evitare* che il liquido inquina la propipetta!

Utiliser une propipette

A : valve de dépression
 S : valve d'aspiration
 E : valve d'écoulement

TRAVAUX PRATIQUES — Université-Catholique-de-Lyon — Utilisation du matériel 2





Misure volumetriche approssimate possono essere fatte con i cilindri graduati.

pH-metri



Per tutti i pH-metri la sequenza operativa è:

- liberare l'elettrodo dal cappuccio protettivo contenente la soluzione di KCl e lavarlo con acqua distillata. Eliminare le gocce residue con carta assorbente senza toccare il bulbo in vetro.

- immergere l'elettrodo nella soluzione in analisi: il bulbo dev'essere interamente sommerso. Se si utilizza l'agitatore magnetico occorre fare attenzione che l'ancoretta magnetica non urti l'elettrodo.
- avviare l'agitatore ed effettuare la lettura dopo l'eventuale deriva (attendere la stabilizzazione).
- al termine, lavare l'elettrodo e riporre il cappuccio con la soluzione di conservazione. Non lasciare l'elettrodo a secco.

Cappe aspiranti

Le cappe aspiranti lavorano al massimo della loro efficienza con il vetro abbassato oltre i 2/3! Controllare sempre che il motore della cappa sia in funzione.

Centrifughe

La centrifuga dev'essere sempre bilanciata, quindi disporre le provette, contenenti la stessa quantità di soluzione, sempre l'una di fronte all'altra rispetto al centro del rotore.

ESERCITAZIONI DI LABORATORIO

Il laboratorio durerà 4 giorni; ogni giorno svolgerete una o due esercitazioni tra quelle sotto elencate:

1. preparazione di una soluzione tampone e verifica del suo potere tampone (mezza giornata);
2. separazione di una miscela di cationi (Cu^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+}) (mezza giornata);
3. preparazione e precipitazione del complesso rame-glicina (mezza giornata);
4. cristallizzazione della sulfaguanidina (mezza giornata o meno);
5. saggi di riconoscimento di farmaci inorganici: inizierete con i saggi di riconoscimento di farmaci noti per poi passare ad analizzare gli 8 farmaci incogniti che vi sono stati consegnati (una giornata o più);
6. separazione degli ioni presenti in una miscela di due farmaci inorganici noti (mezza giornata);
7. preparazione di un video relativo ad un'esperienza di laboratorio (mezza giornata).

Per poter sfruttare vantaggiosamente questi 4 giorni, è assolutamente indicato che legiate preventivamente e con attenzione questa dispensa. Questo vi permetterà di svolgere le varie esperienze con profitto e consapevolezza di ciò che accade.

PREPARAZIONE DI SOLUZIONI TAMPONE E VERIFICA DELLA CAPACITÀ TAMPONE

ESPERIENZA 1

Materiale necessario:

NaHCO₃

Na₂CO₃

HCl 2 M

NaOH 2 M

matraccio da 250 ml

2 beaker da 100 ml

cilindro graduato da 50 ml

pipette graduate da 1 ml e da 5 ml

propipetta

ancoretta magnetica

pHmetro.

Preparare in un matraccio da 250 ml la seguente soluzione:

SOLUZIONE A: NaHCO₃ 0.2 M + Na₂CO₃ 0.2 M, pesando NaHCO₃ solido (P.M. = 84.01) e Na₂CO₃ solido (P.M. = 105.99).

(Si effettua la pesata dei sali in due beker e li si scioglie con poca acqua distillata. Le soluzioni vengono trasferite in un matraccio utilizzando un imbuto di vetro. I beker vengono sciacquati con alcune piccole aliquote di acqua distillata (utilizzando la spruzzetta) che vengono trasferite nel matraccio. Si risciacquano anche bacchetta e imbuto di vetro e solo a questo punto si integra la quantità di acqua fino ad arrivare al volume del matraccio. Quello ora descritto si definisce “trasporto quantitativo”).

- ✓ Calcolare il pH teorico della soluzione A e misurarlo al pHmetro. Se necessario aggiustare il pH al valore calcolato. (K_{a1} dell'acido carbonico: $4.3 \cdot 10^{-7}$; K_{a2} : $5.6 \cdot 10^{-11}$)

Prelevare dalla soluzione A 2 aliquote da 50 ml ciascuna (misurare il volume con il cilindro graduato), trasferirle in becher da 100 ml e procedere come descritto sotto:

SOLUZIONE A₁: alla prima aliquota aggiungere 0.5 ml di HCl 2 M

Calcolare e misurare la variazione di pH

SOLUZIONE A₂: alla soluzione A₁ aggiungere 3 ml di HCl 2 M

Calcolare e misurare la variazione di pH

SOLUZIONE A₃: alla seconda aliquota aggiungere 0.5 ml di NaOH 2 M

Calcolare e misurare la variazione di pH

SOLUZIONE A₄: alla soluzione A₃ aggiungere 3 ml di NaOH 2 M

Calcolare e misurare la variazione di pH

SOLUZIONE A₅: alla soluzione A₄ aggiungere 3 ml di NaOH 2 M

Calcolare e misurare la variazione di pH

ESPERIENZA 2

Materiale necessario:

CH₃COONa

HCl 1 M

HCl 2 M

NaOH 2 M

matraccio da 250 ml

2 beaker da 100 ml

cilindro graduato da 50 ml

pipette graduate da 1 ml e da 5 ml

propipetta

ancoretta magnetica

pHmetro.

Preparare in un matraccio da 250 ml la seguente soluzione:

SOLUZIONE B: CH₃COONa 0.15 M + CH₃COOH 0.1 M pesando CH₃COONa solido (P.M.= 82.03) e aggiungendo HCl 1 M (da prelevare col cilindro) per generare CH₃COOH.

(Si effettua la pesata del sale in beker e lo si scioglie con poca acqua distillata. La soluzione viene trasferita in un matraccio utilizzando un imbuto di vetro. Il beker viene sciacquato con alcune piccole aliquote di acqua distillata (utilizzando la spruzzetta) che vengono trasferite nel matraccio. Solo a questo punto si aggiunge l'acido. Si risciacquano cilindro, bacchetta e imbuto e si integra la quantità di acqua fino ad arrivare al volume del matraccio.

- ✓ Calcolare il pH teorico della soluzione B e misurarlo al pHmetro. Se necessario aggiustare il pH al valore calcolato. (K_a dell'acido acetico: $1.8 \cdot 10^{-5}$)

Prelevare dalla soluzione A 2 aliquote da 50 ml ciascuna (misurare il volume con il cilindro graduato), trasferirle in becher da 100 ml e procedere come descritto sotto:

SOLUZIONE B1: alla prima aliquota aggiungere 0.5 ml di HCl 2 M

Calcolare e misurare la variazione di pH

SOLUZIONE B2: alla soluzione B1 aggiungere 2 ml di HCl 2 M

Calcolare e misurare la variazione di pH

SOLUZIONE B3: alla soluzione B2 aggiungere 2 ml di HCl 2 M

Calcolare e misurare la variazione di pH

SOLUZIONE B4: alla seconda aliquota aggiungere 0.5 ml di NaOH 2 M

Calcolare e misurare la variazione di pH

SOLUZIONE B5: alla soluzione B4 aggiungere 0.5 ml di NaOH 2 M

Calcolare e misurare la variazione di pH

SOLUZIONE B6: alla soluzione B5 aggiungere 2.5 ml di NaOH 2 M

Calcolare e misurare la variazione di pH

ESPERIENZA 3

Le soluzioni tampone hanno la proprietà di contenere la variazione di pH derivante dall'aggiunta di piccole quantità di acidi o basi forti o dalla diluizione con acqua. Tali sistemi sono costituiti da una coppia acido debole-base coniugata e risultano più efficaci nell'esercitare il loro potere tampone quando il rapporto tra le concentrazioni delle due specie è uguale a 1 e la concentrazione di ciascun componente è dell'ordine di 1×10^{-1} M.

In questa esperienza si verificherà questa proprietà misurando prima il pH di diverse miscele tampone formate dalla coppia $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ per poi valutare la variazione di pH all'aggiunta di un piccolo volume di un acido forte. Tale variazione di pH viene paragonata a quella osservata aggiungendo la stessa quantità di acido forte ad acqua pura.

Si evidenzierà l'efficacia del sistema tampone costruendo il grafico della variazione di pH in funzione della frazione molare dei due componenti.

Materiale necessario:

KH_2PO_4

K_2HPO_4

pHmetro.

agitatore magnetico e relativa ancoretta magnetica

spruzzetta di acqua distillata

carta e beker per il lavaggio dell'elettrodo

2 matracci da 250 ml

pipetta graduata da 1 o 2 ml

pipetta graduata da 10 ml

cilindro graduato da 50 ml

5 beaker da 50 o 100 ml

propipetta

soluzione di HCl 0.5 M

Per preparare 250 ml di una soluzione di KH_2PO_4 0.1 M si pesa l'opportuna quantità di sale (p.m. 136.09) in un beker da 100 ml, lo si scioglie con acqua distillata, si trasporta la soluzione così ottenuta in modo quantitativo nel matraccio da 250 ml e si porta a volume con acqua distillata.

Per preparare 250 ml di una soluzione di K_2HPO_4 0.1 M si pesa l'opportuna quantità di sale (p.m. 174.18) in un beker da 100 ml, lo si scioglie con acqua distillata, si trasporta la soluzione così ottenuta in modo quantitativo nel matraccio da 250 ml e si porta a volume con acqua distillata.

Utilizzando la pipetta graduata o il cilindro si trasferiscono in un beker le quantità delle due soluzioni dei sali di potassio indicate nella seguente tabella:

	V (ml) di KH_2PO_4	V (ml) di K_2HPO_4
Soluzione 1	40	—
Soluzione 2	30	10
Soluzione 3	20	20
Soluzione 4	10	30
Soluzione 5	—	40

Calcolate i pH teorici delle 5 soluzioni preparate sapendo che per H_3PO_4 : $\text{pK}_1 = 2,15$; $\text{pK}_2 = 7,20$; $\text{pK}_3 = 12,15$.

Misurate al pHmetro il pH della Soluzione 1 ricordandosi di porre la soluzione in agitazione utilizzando l'agitatore magnetico a disposizione.

Si prende nota di tale dato e si aggiunge con l'opportuna pipetta graduata 1 ml di HCl 0.5 M.

Dopo aver lasciato sotto agitazione la soluzione per qualche minuto si misura nuovamente il pH e si calcola la variazione rispetto alla misura precedente.

Si ripete questa operazione sulle soluzioni 2, 3, 4 e 5 e si costruisce una tabella come quella sottostante che servirà per la creazione del grafico.

Si calcolano i pH teorici delle 5 soluzioni dopo l'aggiunta di HCl e si costruisce una tabella analoga che servirà per la creazione del grafico ideale.

	Frazione molare di K_2HPO_4	pH iniziale	pH +1 ml HCl	Δ pH
Soluzione 1				
Soluzione 2				
Soluzione 3				
Soluzione 4				
Soluzione 5				

Si aggiunge 1 ml di HCl 0.5 M a 40 ml di acqua pura e si misura la variazione di pH.

SAGGI DI RICONOSCIMENTO

ALCUNI CONSIGLI OPERATIVI

- Poiché siete in presenza di sali puri, è sufficiente una piccola punta di spatola di campione per effettuare qualsiasi saggio.
- Se il composto in analisi si presenta sotto forma di cristalli potrebbe risultare di più difficile dissoluzione; è bene quindi sminuzzarlo finemente in mortaio prima di procedere con l'analisi.
- Quando preparate la soluzione del vostro sale non eccedete nel quantitativo di acqua che aggiungete. Eccessive diluizioni possono ostacolare la formazione dei precipitati.
- Fate molta attenzione a valutare correttamente la solubilità. Alcuni sali classificati come solubili si sciolgono con un po' di difficoltà e richiedono un'agitazione più energica o prolungata.
- I saggi alla fiamma sono dirimenti per alcuni cationi (Cu, Li, K), mentre per altri sono solo orientativi. Laddove possibile, effettuate sempre la conferma con un saggio per via umida.
- Nei saggi per via secca, dove vi viene richiesto di inumidire la miscela di sale incognito e reattivo, fate attenzione a non eccedere nell'aggiunta dell'acqua poiché rischiate di annullare l'effetto della reazione.
- Nei saggi per via umida effettuate l'aggiunta del reattivo precipitante tenendo la provetta davanti agli occhi per vedere quello che accade. Il rischio è di non vedere delle reazioni che possono risultare estremamente rivelatrici.
- Dopo ogni aggiunta di un reattivo alla soluzione del sale in esame agitare bene per ottenere una soluzione omogenea.
- Quando affrontate un saggio di riconoscimento, leggete sempre attentamente **TUTTA** la metodica ed applicatela accuratamente per essere sicuri che il risultato che ottenete sia attendibile.
- Nel riconoscimento di uno ione, scegliete sempre uno o più saggi specifici per lo ione che cercate. Alcuni saggi, come vedrete, sono comuni a due o più ioni.
- Il concetto di precipitato, in chimica, è diverso dal suo significato classico. L'intorbidamento di una soluzione, dopo l'aggiunta di un reattivo, è un chiaro indice del formarsi di un composto insolubile e quindi di un precipitato. Se si vuole la certezza della sua presenza, si deve procedere alla centrifugazione per accelerarne la deposizione sul fondo della provetta.
- Fate attenzione alle interferenze che possono falsare l'interpretazione del saggio o impedirne il regolare svolgimento.
- Il saggio con NaOH, se non in casi particolari (sali di Fe o di Cu, per esempio) non è un saggio di riconoscimento ma vi permette di effettuare una prima

discriminazione tra cationi che danno origine a idrossidi insolubili e cationi che non danno origine a idrossidi insolubili.

- Quando si verifica il pH della soluzione del sale in esame si immerge la bacchetta di vetro nel liquido e la si porta a contatto con la cartina indicatrice universale.
- Nelle vostre analisi usate sempre i tubi da saggio a meno che non vi vengano fornite indicazioni diverse. Se, però, dovete operare sul precipitato (ad esempio per testare una solubilità) l'uso della provetta da centrifuga è di rigore. In questo caso, utilizzate la centrifuga per separare precipitato e surnatante, eliminate il surnatante ed effettuate i saggi successivi direttamente sul precipitato.
- La vetreria dev'essere **RIGOROSAMENTE** pulita. Qualsiasi contaminazione può falsare i vostri saggi.

SAGGI DI RICONOSCIMENTO

COME PROCEDERE

La prima domanda che il neofita si pone è: “Come devo procedere?”. Proviamo qui a dare qualche indicazione su una possibile strategia da adottare nel riconoscimento dei farmaci incogniti.

Osservazioni preliminari

- Osservate l'aspetto del vostro sale. Se la polvere è colorata, avete già ristretto notevolmente il numero di cationi su cui concentrare la vostra attenzione.
- Verificate la solubilità in acqua del vostro sale. Se si scioglie potete verificare con la cartina universale il pH della soluzione acquosa e capire che tipo di idrolisi ha il vostro sale (acida, basica o neutra). Questo vi permette di restringere il campo delle analisi da fare. (Per esempio, se il sale ha idrolisi neutra e trovate come catione il sodio allora dovrete già sapere di poter scartare l' Na_2CO_3 perché questo sale dà idrolisi basica).

Se il sale non si scioglie in acqua, provate a scioglierlo in acido cloridrico ed osservate attentamente cosa succede (ovviamente in questo caso non ha senso controllare il pH della soluzione ottenuta). Se si scioglie, siete di fronte ad uno dei pochi sali il cui elenco si trova alla fine di questa dispensa. Vi concentrerete quindi nel riconoscimento dei relativi ioni. Se non si scioglie, il vostro sale sarà costituito da BaSO_4 .

- Effettuate un saggio orientativo alla fiamma per vedere se il risultato può indirizzarvi nella ricerca del catione. Quale che sia il risultato, effettuate sempre, laddove possibile, un saggio di precipitazione per via umida. Se sospettate la presenza del sodio, poiché per questo catione non vi sono saggi alternativi alla fiamma, fate le prove di precipitazione per gli ioni ammonio e potassio per escluderne la presenza.

Ricerca dei cationi

- Il primo saggio da fare sulla soluzione del vostro sale è quello dell' NaOH . Questo è un saggio orientativo¹ che vi permette di determinare se il vostro catione dà o meno un idrossido insolubile. A seconda del risultato, vi concentrerete nella ricerca degli uni o degli altri.
- Se dal test precedente ottenete un precipitato, non basatevi sul suo aspetto, che potrebbe ingannarvi a causa della vostra scarsa esperienza, ma provate ad aggiungere ancora NaOH per verificare se il vostro catione è anfotero (Al o Zn) e quindi si scioglie con un eccesso di base.

¹ Il saggio diventa discriminante laddove l'idrossido precipitato risulti colorato.

Ricerca degli anioni

- Non esiste un metodo univoco per affrontare la ricerca degli anioni. Un suggerimento è quello di effettuare per primi i saggi più semplici e veloci e cioè quello per i carbonati (con HCl), quello per i solfati (con BaCl₂), quello per gli alogenuri (con AgNO₃), e quello per gli acetati (con NaHSO₄ per via secca). Esclusi questi, potrete concentrarvi su quelli un po' più complessi o di più lunga esecuzione.

Miscela

- Nelle miscele incognite può esserci qualsiasi combinazione di sali. Questo vuol dire che ci possono essere ioni che co-precipitano o sali aventi lo stesso anione o lo stesso catione.
- A seguito dell'aggiunta di acqua alla vostra miscela, poiché i sali teoricamente si dissociano, si possono verificare tre situazioni:
 1. si ottiene una soluzione limpida perché i sali sono entrambi solubili (es. NaCl e K₂SO₄);
 2. si ha la formazione di un "precipitato" perché uno o più dei sali non è solubile (es. KCl e CaCO₃: il CaCO₃ è insolubile in acqua);
 3. si ha la formazione di un precipitato perché, benché entrambi i sali sulla carta risultano solubili, una volta avvenuta la dissociazione si ha la formazione di un sale poco solubile (es. Na₂SO₄ e BaCl₂: si ha la formazione di BaSO₄, insolubile sia in acqua che in acido).
- Se la vostra miscela è completamente solubile, la tratterete seguendo le stesse accortezze che abbiamo illustrato sopra.
- Se la vostra miscela presenta un precipitato (nativo o formatosi dopo la dissoluzione), centrifugate, separate surnatante e precipitato e lavate per almeno 3 volte il precipitato con acqua distillata². A questo punto testerete il surnatante per determinarne il contenuto, mentre tenterete di solubilizzare il vostro precipitato con acido. Se la dissoluzione sarà positiva, testerete anche questa soluzione tenendo conto del fatto che avrete a che fare con uno dei pochi sali insolubili in acqua ma solubili in acido e vi concentrerete sulla ricerca di quei particolari ioni.

² Il lavaggio di un precipitato si effettua aggiungendo acqua distillata, agitando bene con una bacchetta di vetro per risospingere il precipitato, centrifugando la sospensione ed eliminando il surnatante/acqua di lavaggio.

Saggio alla fiamma

Dal punto di vista pratico si procede utilizzando una piastra di porcellana munita di incavi ed un filo metallico (un pezzetto di filo di ferro, di circa 5-10 cm, che taglierete sul momento e che poi butterete nell'opportuno cestino). In due incavi della piastra di porcellana si mettono alcune gocce di HCl 2M, mentre in un incavo asciutto si mette una piccola quantità della sostanza solida da saggiare.



Si bagna il filo metallico in HCl 2M e lo si posiziona sul cono esterno della fiamma del bunsen (quello più caldo). Tale operazione si ripete per 2-3 volte allo scopo di "pulire" il filo da impurezze che potrebbero falsare il saggio.

Terminata la pulizia s'immerge nuovamente il filo nell'acido e si tocca la polvere in modo da far aderire alcuni cristalli della sostanza al filo bagnato (non caricate troppa polvere perché questa cadrà all'interno del bunsen sporcandolo e colorandone la fiamma). In questo modo si forma un cloruro volatile del metallo che si vuole analizzare.

Si pone il filo a contatto della fiamma come indicato precedentemente avendo cura di posizionarsi il più in basso possibile: si avrà la volatilizzazione della sostanza e la fiamma assumerà un colore caratteristico.

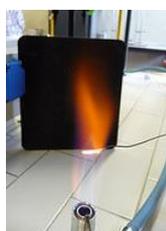
ATTENZIONE: a causa della qualità del filo di ferro utilizzato e della continua manipolazione della matassa questo, una volta posto in contatto con la fiamma, assume una colorazione giallo-arancio che può ingannare facilmente facendovi pensare di avere il catione sodio o il catione calcio.

Il catione calcio mostra il caratteristico colore rosso mattone **SOLO** se il sale in analisi è il CaCl_2 : quindi il suo riconoscimento dev'essere effettuato sempre per via umida.

Il catione sodio dà una fiamma molto intensa e persistente di colore giallo brillante. In caso di dubbio, confrontate sempre la fiamma del vostro sale incognito con quella di un sale di sodio noto.



BARIO



CALCIO



LITIO



POTASSIO



RAME



SODIO

RICONOSCIMENTO DEI CATIONI

Alluminio

Saggio con NaOH: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiunge NaOH fino a osservare prima la formazione di un precipitato bianco gelatinoso di Al(OH)_3 e poi la sua ridissoluzione per formazione del complesso Al(OH)_4^- .

Saggio con tampone ammoniacale: in una provetta da centrifuga, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono quantità volumetriche uguali di NH_4Cl e NH_3 diluita: si osserva la precipitazione di un solido bianco gelatinoso di Al(OH)_3 . Dopo centrifugazione si può verificare che è solubile in NaOH ³.

Saggio con Na_3PO_4 : in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiunge NaOH fino a osservare prima la formazione di un precipitato bianco gelatinoso e poi la sua ridissoluzione. A questo punto si aggiunge una soluzione di Na_3PO_4 precedentemente preparata e si neutralizza la soluzione con CH_3COOH : si osserva la precipitazione di un solido bianco di AlPO_4 ⁴.

Ammonio

Saggio con CaO: in un crogiolo si pone una punta di spatola della sostanza in esame ed una punta di spatola di CaO: inumidendo con alcune gocce d'acqua, si avverte un forte odore di NH_3 .⁵

Saggio con NaOH: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di NaOH 2M: scaldando a bagnomaria si osserva lo sviluppo di NH_3 riconoscibile sia dall'odore caratteristico sia per la reazione basica che rende azzurra la cartina indicatrice universale di pH, **precedentemente inumidita**, posta all'imboccatura della provetta⁶.

Saggio con $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ⁷: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di HCl ed una soluzione di $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ⁸: precipita $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ giallo.

³ Testare la solubilità in HCl è superfluo in quanto qualsiasi idrossido è solubile in acido.

⁴ Con questo saggio può precipitare anche lo $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ bianco che però si ridiscioglie per aggiunta di un eccesso di CH_3COOH diluito.

⁵ La miscela delle due polveri dev'essere solamente inumidita; un eccesso di acqua può diluire l'odore impedendone la percezione.

⁶ La cartina va posta sopra l'imboccatura della provetta in modo da esporre ai vapori la sua superficie inumidita. NON va posta in contatto con l'imboccatura del tubo da saggio, né tantomeno introdotta nel tubo stesso.

⁷ Questo saggio non è applicabile in presenza di ioni I^- in quanto lo I_2 che si forma interferisce con il complesso impedendo la formazione del precipitato.

Saggio con acido tartarico: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiunge una soluzione **molto concentrata** di acido tartarico: precipita il tartrato acido d'ammonio.

Bario

Saggio alla fiamma: colorazione verde chiaro.

Saggio con H_2SO_4 : in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di H_2SO_4 diluito: si ha la precipitazione di un solido bianco di $BaSO_4$ insolubile in HCl e HNO_3 .

Saggio con $(NH_4)_2CO_3$ ⁹: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di una soluzione di $(NH_4)_2CO_3$; si ha la precipitazione di un solido bianco di $BaCO_3$ solubile in acido acetico, HCl e HNO_3 .

Bismuto¹⁰

Saggio con $NaOH$: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di $NaOH$: si ha la formazione di un solido bianco fioccoso di $Bi(OH)_3$ ¹¹.

Saggio con Na_2S : in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiunge HCl : si può evidenziare la formazione di un precipitato bianco-giallino da ridisciogliere in eccesso di HCl . Si aggiunge quindi una soluzione di Na_2S e si osserva la formazione di un precipitato marrone-nero di Bi_2S_3 .

Calcio

Saggio alla fiamma: colorazione rosso mattone¹².

Saggio con $NaOH$: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di $NaOH$: si ha la formazione di un solido bianco di $Ca(OH)_2$. Aggiungendo $NaOH$ in eccesso si può verificare che il solido **NON** si scioglie.

⁸ La soluzione di $Na_3[Co(NO_2)_6]$ dev'essere piuttosto concentrata (deve assumere un colore bruno abbastanza intenso).

⁹ Con questo saggio precipitano anche gli ioni Ca^{2+} .

¹⁰ Un saggio diagnostico della presenza di bismuto consiste nel diluire fortemente la soluzione acida del sale: si forma un precipitato bianco di $BiOCl$.

¹¹ Poiché i sali di bismuto sono insolubili in acqua, ma solubili in acido, questo saggio è utilizzabile solo in presenza di $(BiO)_2CO_3$ (poiché l'acido utilizzato per la dissoluzione distrugge il carbonato). Negli altri casi la basificazione fa riprecipitare il sale di bismuto originario.

¹² La colorazione del calcio è visibile solamente se il sale in esame è il $CaCl_2$.

Saggio con H_2SO_4 ¹³: in una provetta da centrifuga, ad una soluzione in HCl della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di H_2SO_4 **concentrato**: si ha la formazione di un precipitato bianco di CaSO_4 ¹⁴.

Saggio con $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di soluzione di $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ed una punta di spatola di NH_4Cl : precipita un solido bianco di ferrocianuro di calcio e ammonio.

Saggio con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ¹⁵: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di una soluzione di $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; si ha la precipitazione di un solido bianco di CaCO_3 solubile in acido acetico, HCl e HNO_3 .

Saggio con ossalato d'ammonio¹⁶: in una provetta da centrifuga, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di una soluzione molto concentrata di ossalato d'ammonio: si ha la formazione di un solido bianco di ossalato di calcio, solubile in HCl.

Ferro (III)

Saggio con NH_3 : in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di NH_3 : precipita un solido marrone di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ insolubile anche in eccesso di reattivo¹⁷.

Saggio con $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di soluzione di $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: si ha la formazione di un precipitato azzurro di Blu di Prussia¹⁸.

Saggio con KSCN: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di HCl ed alcune gocce di soluzione di KSCN appena preparata (dev'essere preparata al momento in una seconda provetta): si osserva la formazione di una colorazione rosso sangue.

Ferro (II)

Saggio con NaOH: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di NaOH 2M: precipita un solido verde chiaro che vira rapidamente al verde scuro e quindi al marrone.

¹³ Questo è il saggio di elezione per il riconoscimento dello ione Ca^{2+} . Si consiglia l'uso dell' H_2SO_4 concentrato perché permette il raggiungimento della Kps senza diluizioni eccessive che potrebbero non portare alla precipitazione. ATTENZIONE: l'acido solforico concentrato dà una reazione fortemente esotermica.

¹⁴ La formazione del precipitato avviene lentamente sotto forma di un intorbidamento progressivamente più intenso.

¹⁵ Con questo saggio precipitano anche gli ioni Ba^{2+} .

¹⁶ Con questo saggio precipitano anche gli ioni Ba^{2+} .

¹⁷ L' $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipita anche per aggiunta di NaOH.

¹⁸ Il colore Blu di Prussia ricorda il blu cobalto.

Saggio con $K_3[Fe(CN)_6]$: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di soluzione di $K_3[Fe(CN)_6]$: si ha la formazione di un precipitato azzurro di Blu di Turnbull¹⁹.

Litio

Saggio alla fiamma: colorazione rosso carminio.

Magnesio

Saggio con NaOH: in una provetta da centrifuga, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di NaOH 2M: precipita un solido bianco gelatinoso di $Mg(OH)_2$. Aggiungendo NaOH in eccesso (fino a pH 13) si può verificare che il solido **NON** si scioglie.

Saggio con Na_3PO_4 : in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di HNO_3 e quindi una soluzione di NH_4Cl e di NH_3 diluita in eccesso. Per aggiunta di una soluzione di Na_3PO_4 , si osserva la formazione di un precipitato bianco di $Mg_3(PO_4)_2$ ²⁰.

Manganese

Saggio con NaOH: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di NaOH 2M: precipita un solido bianco di $Mn(OH)_2$ che rapidamente scurisce.

Saggio con Na_2S : in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di una soluzione Na_2S : precipita un solido rosa di MnS .

Potassio

Saggio alla fiamma: colorazione violetta.

Saggio con $Na_3[Co(NO_2)_6]$ ²¹: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di HCl ed una soluzione di $Na_3[Co(NO_2)_6]$: precipita $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ giallo²².

¹⁹ Il colore Blu di Turnbull ricorda il blu notte.

²⁰ È necessario verificare che non si tratti di Ca^{2+} o Ba^{2+} che possono precipitare come fosfati nelle medesime condizioni.

²¹ Questo saggio non è applicabile in presenza di ioni I^- in quanto lo I_2 che si forma interferisce con il complesso impedendo la formazione del precipitato.

²² La soluzione di $Na_3[Co(NO_2)_6]$ dev'essere piuttosto concentrata (deve assumere un colore bruno abbastanza intenso).

Saggio con acido tartarico: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiunge una soluzione **molto concentrata** di acido tartarico: precipita il tartrato acido di potassio.

Rame

Saggio alla fiamma: colorazione verde con sprazzi azzurri.

Saggio con NH_3 : in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiunge NH_3 concentrata fino a pH alcalino, quindi si aggiungono alcune gocce in eccesso: si ha la formazione del complesso $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ di colore blu indaco intenso.

Saggio con NaOH : in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di NaOH 2M: precipita un solido azzurro di $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Saggio con $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di soluzione di $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: precipita un solido rosso-bruno di $\text{CuK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Sodio

Saggio alla fiamma: colorazione gialla.

Zinco

Saggio con NaOH : in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiunge NaOH fino a osservare prima la formazione di un precipitato bianco gelatinoso e poi la sua ridissoluzione.

Saggio con $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di soluzione di $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: precipita come solido bianco $\text{ZnK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Saggio con Na_2S : in una provetta da centrifuga, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di NaOH 2M. Si osserva la precipitazione di un solido bianco gelatinoso. Si centrifuga, si scioglie il solido con NaOH e si aggiunge una soluzione di NH_4Cl : la soluzione rimane limpida. A questo punto si aggiungono alcune gocce di una soluzione di Na_2S : si osserva la precipitazione di un solido bianco di ZnS .

RICONOSCIMENTO DEGLI ANIONI

Acetati

Saggio con NaHSO₄: in un crogiolo si pone una punta di spatola della sostanza in esame ed una punta di spatola di NaHSO₄: inumidendo con alcune gocce d'acqua, si avverte un forte odore di aceto²³.

Bromuri

Saggio con AgNO₃: in una provetta da centrifuga, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di HNO₃ diluito e qualche goccia di AgNO₃: si forma un precipitato giallo chiaro di AgBr insolubile in HNO₃ e in NH₃ diluita, ma solubile in NH₃ concentrata. Per verificare la solubilità di AgBr, centrifugare, eliminare il surnatante, aggiungere sul precipitato NH₃ concentrata, agitare bene con una bacchetta di vetro ed osservare se il solido si ridiscoglie. Per aggiunta di HNO₃, l'AgBr riprecipita.

Saggio con acqua di cloro: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di HCl o H₂SO₄ diluito e qualche goccia di sodio ipoclorito²⁴. A questo punto si aggiungono 1-2 ml di diclorometano²⁵ e si agita energicamente²⁶: in presenza di bromuri il diclorometano assume colorazione giallo-bruna.

Carbonati / Bicarbonati

Saggio con HCl: in un crogiolo si pone una punta di spatola della sostanza in esame: per aggiunta di alcune gocce di HCl 2M, si sviluppa effervescenza per liberazione di CO₂²⁷.

Saggio con Ba(OH)₂ in apparecchio a due bolle: si pone in una provetta da saggio una punta di spatola della sostanza da analizzare e nell'apparecchio a 2 bolle una soluzione di Ba(OH)₂. Si aggiungono, nella provetta, alcune gocce di CH₃COOH diluito e la si



²³ La miscela delle due polveri dev'essere solamente inumidita; un eccesso di acqua può diluire l'odore impedendone la percezione.

²⁴ Aggiungere solo poche gocce di sodio ipoclorito. Se la soluzione scurisce troppo, si rischia di non riuscire più a vedere bene la colorazione che si forma nel diclorometano.

²⁵ Si deve formare, sul fondo del tubo da saggio, una "bolla" di solvente ben visibile. A tale scopo, un paio di pipettate abbondanti di solvente risultano ottimali.

²⁶ L'agitazione dev'essere energica e prolungata per consentire alla soluzione acquosa ed a quella eterea, normalmente immiscibili, di entrare in contatto e permettere il trasferimento del bromo dalla prima alla seconda.

²⁷ Lo stesso saggio può essere effettuato anche in tubo da saggio, permettendo una migliore osservazione dell'effervescenza.

sigilla con l'apparecchio a due bolle. Si osserva effervescenza per sviluppo di CO_2 che, per riscaldamento in bagnomaria, gorgoglia nell'apparecchio a 2 bolle facendo precipitare un solido bianco di BaCO_3 ; quest'ultimo si ridiscioglie per aggiunta di CH_3COOH .

Saggio con MgSO_4 ²⁸: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiunge una soluzione di MgSO_4 che, in presenza di carbonati, fa precipitare a temperatura ambiente un solido bianco di MgCO_3 . In presenza di bicarbonati, la precipitazione del MgCO_3 si osserva solo dopo riscaldamento all'ebollizione della soluzione²⁹.

Discriminazione carbonati/bicarbonati³⁰: si verifica il pH della soluzione acquosa della sostanza in esame che risulterà meno basico in presenza di bicarbonati. In alternativa si aggiungono 2 gocce di fenolftaleina: in presenza di bicarbonati la soluzione si colora debolmente di rosa, mentre in presenza di carbonati la soluzione diventa di un colore fucsia intenso³¹.

Cloruri

Saggio con AgNO_3 : in una provetta da centrifuga, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di HNO_3 diluito e qualche goccia di AgNO_3 : si forma un precipitato bianco caseoso di AgCl solubile in NH_3 diluita. Per verificare la solubilità di AgCl , centrifugare, eliminare il surnatante, aggiungere sul precipitato NH_3 diluita, agitare bene con una bacchetta di vetro ed osservare se il solido si ridiscioglie. Per aggiunta di HNO_3 , l' AgCl riprecipita.

Ioduri

Saggio con AgNO_3 ³²: in una provetta da centrifuga, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di HNO_3 diluito e qualche goccia di AgNO_3 : si forma un precipitato giallo di AgI insolubile in NH_3 diluita e concentrata. Per verificare la solubilità di AgI , centrifugare, eliminare il surnatante, aggiungere sul precipitato NH_3 concentrata, agitare bene con una bacchetta di vetro ed osservare se il solido si ridiscioglie.

²⁸ Questo saggio non è utilizzabile in presenza di ioni NH_4^+ in quanto l'idrolisi acida dello ione NH_4^+ distrugge parte del carbonato impedendo il raggiungimento della Kps.

²⁹ Il riscaldamento può essere effettuato più efficacemente riscaldando il tubo da saggio direttamente sulla fiamma del bunsen (ricordarsi di orientare il tubo verso il fondo della cappa e di agitarlo continuamente per evitare di far schizzare il liquido fuori dal tubo). La formazione del precipitato di MgCO_3 avviene lentamente.

³⁰ Questo saggio può essere utilizzato anche per la discriminazione dei sali dell' H_3PO_4 con i metalli alcalini.

³¹ Fate attenzione alla presenza contemporanea di ioni CO_3^{2-} e NH_4^+ .

³² Fate attenzione ad acidificare bene la soluzione perché, in presenza di ioni PO_4^{3-} , può precipitare un solido giallo che può trarvi in inganno. Questo precipitato, però, è solubile in HNO_3 .

Saggio con acqua di cloro: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di HCl o H₂SO₄ diluito e qualche goccia di sodio ipoclorito³³. A questo punto si aggiungono 1-2 ml di diclorometano³⁴ e si agita energicamente³⁵: in presenza di ioduri il diclorometano assume colorazione violetta.

Fosfati

Saggio con reattivo molibdico: in una provetta da saggio si pongono circa 1 ml di soluzione di molibdato ammonico ed alcune gocce della soluzione acquosa della sostanza in esame; si scalda a bagnomaria e lentamente, in presenza di fosfati, la soluzione assume una colorazione giallina che, dopo raffreddamento, dà origine ad un precipitato giallo di molibdofosfato ammonico.

Saggio con AgNO₃: in un tubo da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di una soluzione acquosa di nitrato d'argento ammoniacale, preparata al momento aggiungendo goccia a goccia NH₃ diluita ad una soluzione di AgNO₃ (si deve aggiungere NH₃ fino a scomparsa del precipitato bianco sporco di AgOH/Ag₂O³⁶): si forma un precipitato giallo di Ag₃PO₄ solubile in HNO₃.^{37,38}

Nitrati

Saggio con lega di Devarda^{39,40}: in un tubo da saggio si tratta una piccola porzione di campione (una piccola punta di spatola) con circa 1 ml di NaOH 2M, si aggiunge una punta di spatola di lega di Devarda e si scalda a bagnomaria. Si osserverà sviluppo di gas. Avvicinando all'imboccatura della provetta una **cartina universale inumidita (facendo attenzione a non toccare i bordi della provetta stessa**, che potrebbero essere bagnati di NaOH), questa diventerà blu se tra i gas che si sviluppano c'è anche NH₃. Se non si inumidisce la cartina non si osserverà alcun colore perché l'ammoniaca gassosa non potrà reagire con l'indicatore.

³³ Aggiungere solo poche gocce di sodio ipoclorito. Se la soluzione scurisce troppo, si rischia di non riuscire più a vedere bene la colorazione che si forma nel diclorometano.

³⁴ Si deve formare, sul fondo del tubo da saggio, una "bolla" di solvente ben visibile. A tale scopo, un paio di pipettate abbondanti di solvente risultano ottimali.

³⁵ L'agitazione dev'essere energica e prolungata per consentire alla soluzione acquosa ed a quella eterea, normalmente immiscibili, di entrare in contatto e permettere il trasferimento dello iodio dalla prima alla seconda.

³⁶ Nella preparazione dell'AgNO₃ ammoniacale, l'NH₃ dev'essere aggiunta goccia a goccia e agitando costantemente fino a dissoluzione del precipitato bianco-brunastro che si forma. Se si aggiunge troppa NH₃, si riduce la quantità di Ag⁺ presente in soluzione e la reazione di precipitazione del PO₄³⁻ non avviene.

³⁷ La precipitazione dell'Ag₃PO₄ può verificarsi anche in ambiente neutro. Fate attenzione a non confondere questo precipitato con quello di AgI.

³⁸ L'aggiunta di un eccesso di AgNO₃ ammoniacale può portare alla ridissoluzione del precipitato.

³⁹ Questo test non è utilizzabile in presenza di ioni NH₄⁺.

⁴⁰ Gli ioni PO₄³⁻ possono dare interferenza in quanto, reagendo con la lega di Devarda, liberano sostanze debolmente basiche che possono colorare la cartina indicatrice universale.

Saggio dell'anello bruno: in un tubo da saggio si scioglie una punta di spatola del campione in esame con H_2SO_4 diluito, si aggiungono 2-3 gocce di una soluzione satura di FeSO_4 ^{41,42} preparata al momento e si agita bene. A questo punto si fa colare lungo le pareti della provetta dell' H_2SO_4 concentrato **senza agitare**. L' H_2SO_4 , a causa della sua elevata densità, si stratifica sul fondo formando, a livello della superficie di separazione tra due liquidi, un anello bruno^{43,44}.

Solfati

Saggio con BaCl_2 : in un tubo da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di HCl 2M e alcune gocce di una soluzione di BaCl_2 : precipita un solido bianco di BaSO_4 insolubile in acido.

Tiosolfati

Saggio con AgNO_3 : in un tubo da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di AgNO_3 : si forma un precipitato bianco di $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ che diventa rapidamente giallo, poi bruno ed infine nero per formazione di Ag_2S .

Saggio con HCl : in un tubo da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di HCl 2M: si forma un solido giallo (S) e si sviluppa un gas (SO_2) di odore caratteristico.

Saggio con soluzione iodo/iodurata: in un tubo da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce della soluzione iodo/iodurata: se ne osserverà la decolorazione.

⁴¹ Per la preparazione della soluzione satura di FeSO_4 , si pone una considerevole quantità di sale in una provetta da centrifuga e lo si "scioglie" in poca acqua agitando energicamente e a lungo fino a che la sospensione assume una colorazione verde acqua. Si centrifuga per ottenere una soluzione limpida che verrà utilizzata per il saggio.

⁴² Se si eccede con soluzione di FeSO_4 , l'aggiunta dell' H_2SO_4 concentrato provocherà l'imbrunimento della soluzione acquosa impedendo di vedere l'eventuale anello bruno.

⁴³ La quantità di H_2SO_4 concentrato da aggiungere deve permettere di creare sul fondo del tubo una "bolla" di liquido ben evidente. L'anello bruno si forma immediatamente, ma se lo si lascia "maturare" un po' di tempo, apparirà netto e ben definito.

⁴⁴ Nel caso del BiONO_3 , anziché acidificare con H_2SO_4 , usate l' HCl .

TABELLE PER IL RICONOSCIMENTO DI COMPOSTI SOLIDI INORGANICI

Le tabelle seguenti vi danno conto di quali sali possono presentare problemi di solubilità.

Se una volta addizionata acqua al vostro sale incognito notate che questo non si scioglie⁴⁵, provate ad aggiungere dell'acido osservando attentamente ciò che accade.

Se il sale si solubilizza, allora avete a che fare con uno dei sali della prima tabella.

Se neppure l'aggiunta di acido porta ad una solubilizzazione, allora vi trovate di fronte al BaSO_4 . (Non potendo in alcun modo distinguere tra BaSO_4 e CaSO_4 , quest'ultimo non vi viene fornito come sale incognito).

Composti insolubili in acqua e solubili in acido

BISMUTO CARBONATO
NITRATO DI BISMUTILE
CALCIO CARBONATO
CALCIO FOSFATO DIBASICO
CALCIO IDROSSIDO
MAGNESIO CARBONATO

Composti insolubili in acido

BARIO SOLFATO
CALCIO SOLFATO

⁴⁵ Attenti a non confondere un'insolubilità in acqua con la solubilità difficoltosa che presentano alcuni sali. In genere un sale insolubile in acqua forma una sospensione di aspetto lattiginoso.

Una delle esercitazioni che effettueremo in laboratorio è la separazione di cationi metallici basata sulla loro precipitazione selettiva. In particolare, seguiremo una metodica che ci consentirà di separare quantitativamente i cationi **Ba²⁺**, **Fe³⁺** e **Cu²⁺**.

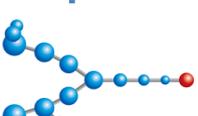
Iniziate con il pesare alla bilancia tecnica tre sali contenenti i tre cationi metallici sopracitati; effettuerete la pesata mettendo un foglietto di carta sul piattello della bilancia, avendo cura che il foglietto sia di dimensioni inferiori al piattello stesso, per evitare che le correnti d'aria presenti in laboratorio facciano oscillare eccessivamente il valore visualizzato sul display della bilancia.

- bario cloruro biidrato (200 mg; PM 244.26)
- ferro(III) cloruro esaidrato (200 mg; PM 270.30)
- rame(II) acetato monoidrato (200 mg; PM 181.65)

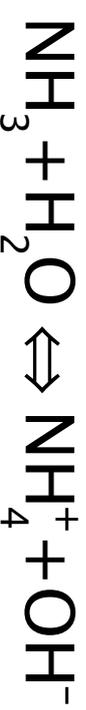
Una volta effettuate le pesate, trasferite quantitativamente i tre sali in un mortaio, pestate i sali e trasferiteli in una beuta da 50 mL. Sciogliete i sali in 5 mL di acqua deionizzata.

A dissoluzione completa, trasferite la soluzione in due tubi da centrifuga utilizzando una pipetta; fate attenzione che il volume sia lo stesso nelle due provette (è importante che il peso dei due tubi sia bilanciato in modo da non rischiare di danneggiare la centrifuga).





Inizialmente precipiterete Fe^{3+} come idrossido. Come reattivo precipitante utilizzeremo l'ammoniaca diluita (NH_3 2 N, si trova vicino alla bilancia con i sali; 2.5 mL per ciascun tubo da centrifuga), che ha un'idrolisi basica:



Aggiungete l'ammoniaca in ciascun tubo da saggio goccia a goccia: inizialmente osserverete la precipitazione simultanea di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (bruno) e $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (blu), entrambi idrossidi poco solubili in acqua:

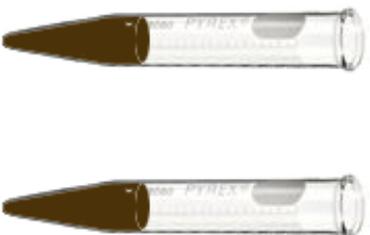


Proseguendo nell'aggiunta, a mano a mano che la concentrazione di NH_3 in soluzione aumenta osserverete la ridissoluzione del rame sotto forma di un **complesso** color indaco, mentre sul fondo del tubo da centrifuga rimane un residuo insolubile bruno di $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Terminata l'aggiunta, **agitate delicatamente con una bacchetta di vetro**.



Centrifugate i due tubi da saggio per 7 minuti a una velocità 6-7. Al termine della centrifugazione, decantate il surnatante in altri due tubi da centrifuga, aiutandovi con una pipetta per aspirare l'ultima goccia. Lavate quindi il precipitato di ciascun tubo con 1 mL di NH_3 2N, risospendendo con una bacchetta di vetro e poi centrifugando nuovamente per 5 minuti. Unite il surnatante a quello raccolto in precedenza, badando a mantenere volumi identici nei due tubi. Lavate una seconda volta utilizzando 1 mL di H_2O deionizzata ed eliminate il surnatante.

Al termine dell'operazione i vostri 4 tubi da centrifuga dovrebbero presentarsi così:



tubi da centrifuga
con ppt di $\text{Fe}(\text{OH})_3$



tubi da centrifuga
con soluzione di
 Ba^{2+} e $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

Mentre aspettate che la centrifuga abbia fatto il suo dovere, calcolate la quantità minima necessaria di NH_3 (in moli) per precipitare completamente lo ione ferro(III) e complessare quantitativamente lo ione rame(II). Alla luce di questo calcolo, siete in grado di verificare se l'aggiunta di NH_3 2 N che avete effettuato sia sufficiente ad assolvere entrambi i compiti?

Ora pesate 300 mg di sodio solfato (PM 142.04) e scioglieteli in 3 mL di acqua; quindi aggiungete 1.5 mL di questa soluzione a ciascuno dei due tubi da centrifuga contenenti la soluzione di color indaco; dovrete osservare la precipitazione di un solido bianco:



Ora centrifugate per 5 minuti, decantate il surnatante dei due tubi da centrifuga in un unico beaker da 100 mL. Lavate quindi per due volte il precipitato di ciascun tubo con 1 mL di acqua deionizzata per volta, risospendendo con una bacchetta di vetro e poi centrifugando nuovamente per 5 minuti. Unite il surnatante a quello raccolto in precedenza nel beaker. Ora la situazione dovrebbe essere questa:



tubi da centrifuga
con ppt di $\text{Fe}(\text{OH})_3$

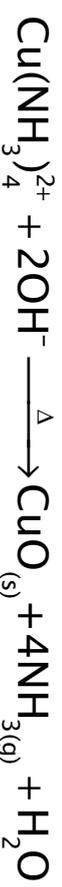
tubi da centrifuga
con ppt di BaSO_4

beaker con soluzione
di $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

Mentre aspettate che la centrifuga abbia finito, calcolate la quantità minima di Na_2SO_4 (in mol/l) necessaria per precipitare lo ione bario.

Alla luce di questo calcolo, verificate se l'aggiunta di 300 mg di Na_2SO_4 sia stata sufficiente a precipitare quantitativamente il bario.

Ora mettete il beaker su una piastra riscaldante impostata a una temperatura di 250 °C, e ricordatevi di mettere una piccola bacchetta di vetro al suo interno in modo da regolarizzare l'ebollizione. Concentrate il volume della soluzione a circa 3–4 mL. Nel corso del riscaldamento osserverete che nel beaker il colore blu della soluzione scompare, mentre compare un precipitato nero di **rame(II) ossido**:

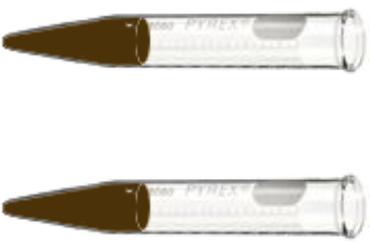


Il riscaldamento promuove l'allontanamento di ammoniaca in forma gassosa dalla soluzione, poiché in base alla legge di Henry la solubilità dei gas diminuisce all'aumentare della temperatura. Al termine dell'operazione, aggiungete 3 mL HCl 2 N al residuo, e aiutandovi con la bacchetta di vetro riuscirete a ridisciogliere completamente il residuo nero:

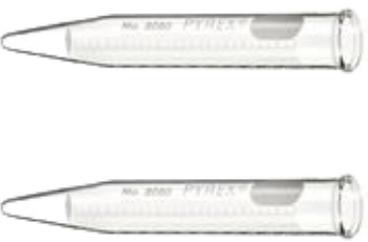


Ora trasferite la soluzione in due tubi da centrifuga (avendo cura di ottenere un uguale volume in ciascun tubo), e poi aggiungete a ciascun tubo 3 mL NaOH 2 N; vedrete comparire un precipitato blu di **Cu(OH)₂**, che farete sedimentare centrifugando per 5 minuti. Lavate quindi per due volte il precipitato di ciascun tubo con 1 mL di acqua deionizzata per volta, risospendendo con una bacchetta di vetro e poi centrifugando nuovamente per 5 minuti.





tubi da centrifuga
con ppt di $\text{Fe}(\text{OH})_3$



tubi da centrifuga
con ppt di BaSO_4

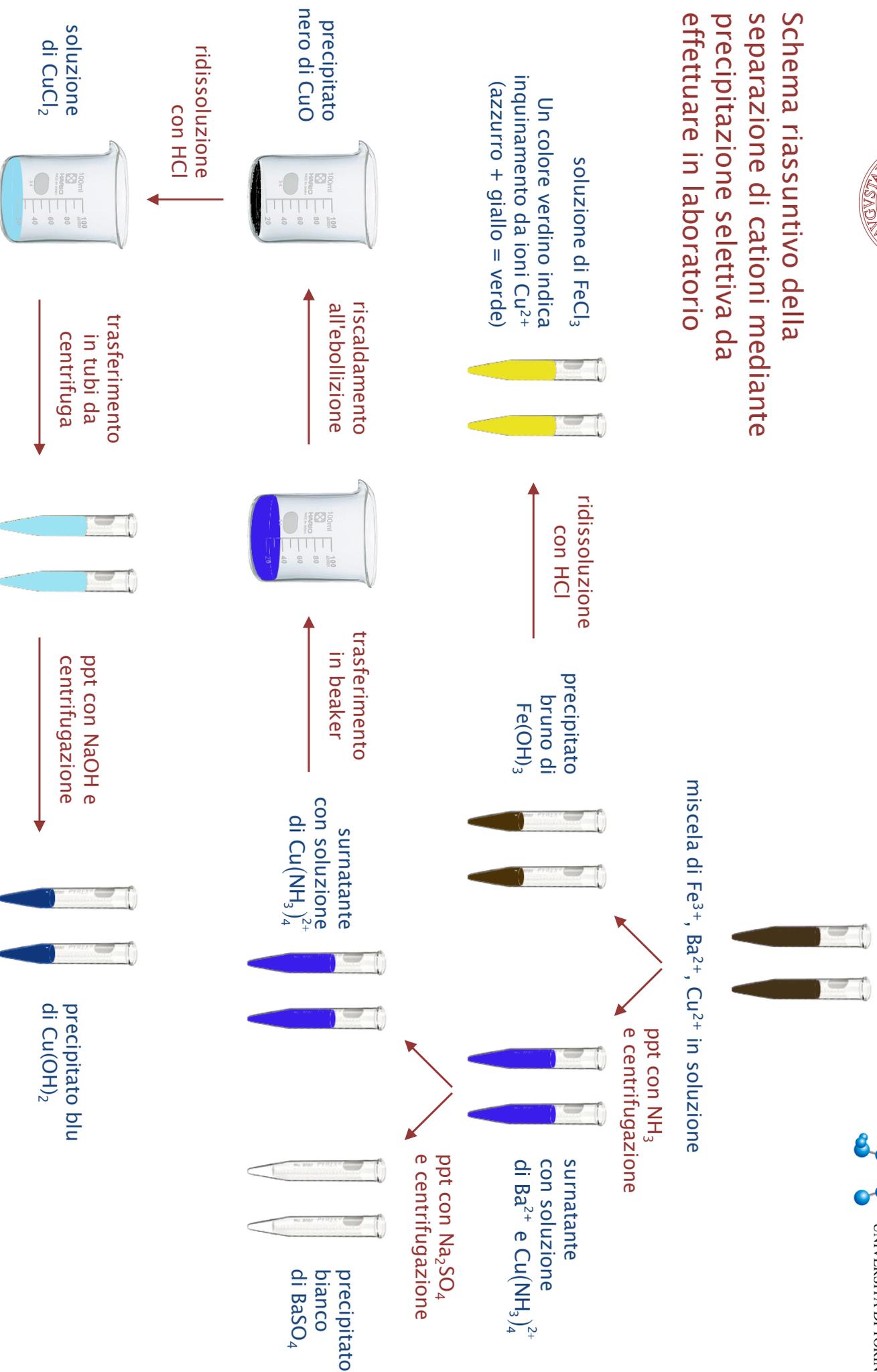
Per verificare indicativamente quanto bene siate riusciti a separare lo ione **ferro(III)** dallo ione **rame(II)** potete provare a ridisciogliere il precipitato di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aggiungendo 3 mL HCl 2 N in ciascun tubo da centrifuga; dovrete ottenere una soluzione giallo brillante di FeCl_3 .

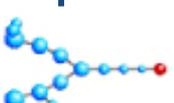


Se invece ottenete una soluzione di colore verdino, questo indica che il vostro precipitato di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ era inquinato da ioni **rame(II)**, che in soluzione sono di colore azzurro. La somma della colorazione gialla di FeCl_3 con la colorazione azzurra di CuCl_2 vi fa percepire una colorazione verdina.

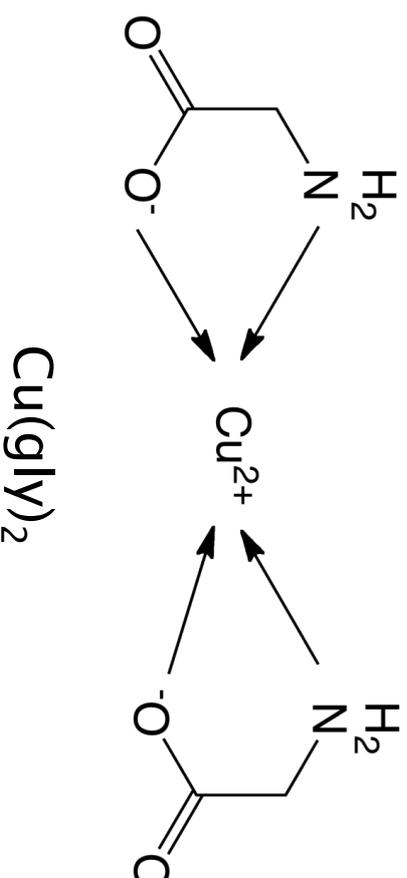
La purezza del precipitato di BaSO_4 è più facile da valutare, dal momento che esso dovrebbe essere perfettamente bianco. Una colorazione giallo-marroncina o azzurrina indica un inquinamento da ioni **ferro(III)** e/o ioni **rame(II)**.

Schema riassuntivo della separazione di cationi mediante precipitazione selettiva da effettuare in laboratorio





Preparazione del complesso rame-glicina

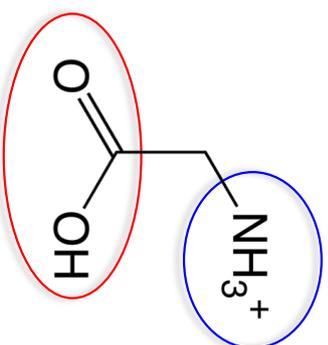


A. Preparazione di $\text{Cu}(\text{OH})_2$

B. Preparazione del complesso $\text{Cu}(\text{gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Preparazione del complesso rame-glicina

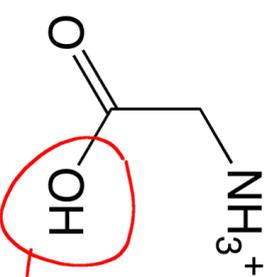
glicina



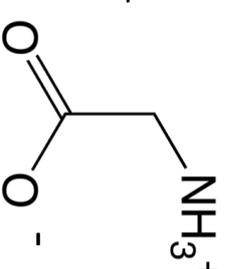
$pK_a \sim 9$

$pK_a \sim 3$

prima
dissociazione

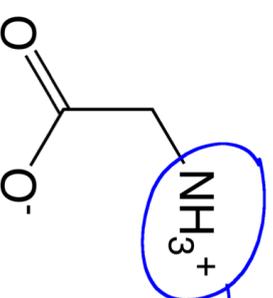


+ H₂O

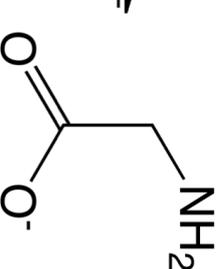
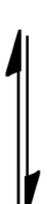


+ H₃O⁺

seconda
dissociazione

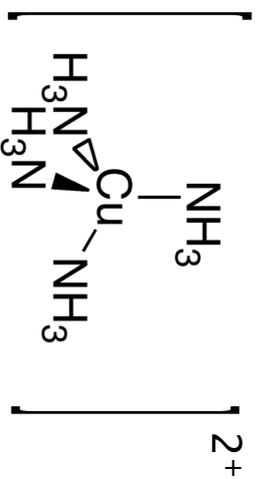


+ H₂O

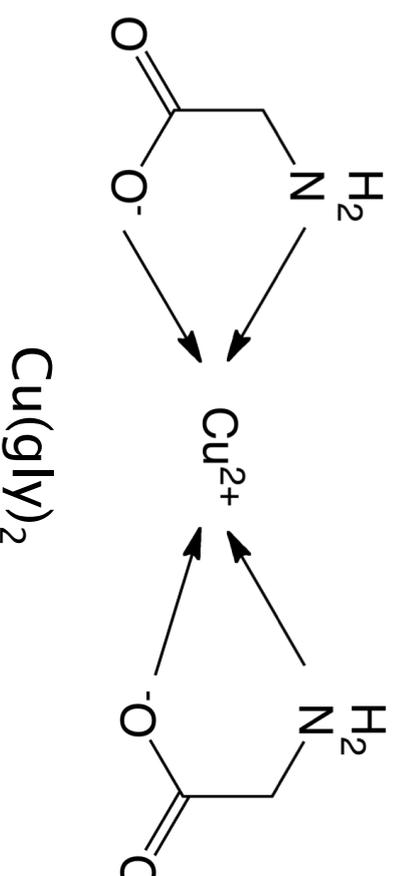
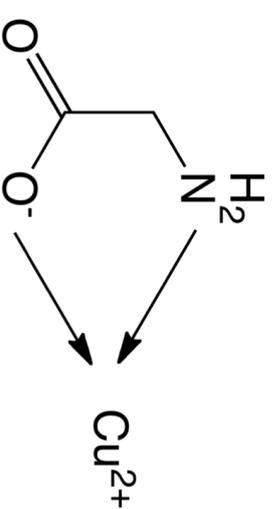


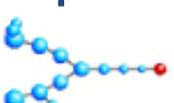
+ H₃O⁺

Complessi del rame



La glicina deprotonata può generare le due specie, $\text{Cu}(\text{glicina})^+$ e $\text{Cu}(\text{glicina})_2$, coordinando il rame come farebbero due molecole di ammoniacca

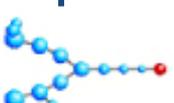




A. Preparazione di $\text{Cu}(\text{OH})_2$

1. Dissolvere 1 gr di $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (PM=249.68) in 7 ml di acqua distillata all'interno di un becker di piccole dimensioni. Mescolare fino a completa dissoluzione. Separare la soluzione in due provette da centrifuga utilizzando una pipetta Pasteur.
2. Aggiungere 4 ml di NaOH 2M (2 ml per ogni provetta) fino alla completa formazione del precipitato di $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Mescolare con una bacchetta. (Calcolate quanti ml di NaOH vi servono per precipitare tutto il rame)
L'idrossido di rame è poco solubile in acqua e precipita facilmente come solido azzurro verde ($K_{ps} = 4.8 \cdot 10^{-20}$).
3. Centrifugare le due provette per 10 minuti a 3000 RPM.
3. Decantare all'interno di un becker il surnatante delle due provette.





5. Lavare nuovamente con NaOH il precipitato. Aggiungere 1 ml di NaOH a ciascuna provetta e mescolare attentamente. Centrifugare per 10 minuti e decantare. rimuovere l'eventuale surnatante residuo con una pipetta Pasteur.
6. Lavare con H₂O il precipitato, centrifugare per 5 minuti e decantare.

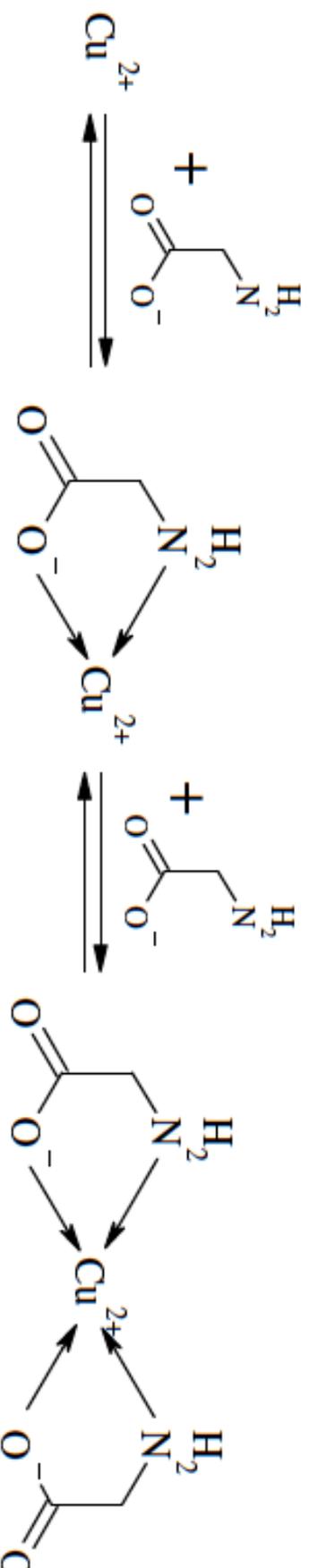
Avrete così ottenuto l'idrossido di rame, che utilizzerete per formare il complesso con la glicina.

B. Preparazione del complesso $\text{Cu}(\text{gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

1. Dissolvere 0.6 gr di glicina in 20 ml di acqua distillata in un becker da 50 ml mescolando accuratamente. Scaldare la soluzione su piastra riscaldante fino alla temperatura di 70 °C (posizionare la temperatura della piastra a ~ 90 °C).

2. Raccogliere $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dalle due provette utilizzando una spatola ed aggiungerlo alla soluzione di glicina a caldo agitando gentilmente con una bacchetta fino a quando il precipitato si è totalmente disciolto. La soluzione, data la formazione del complesso rame-glicina assumerà una caratteristica colorazione blu.

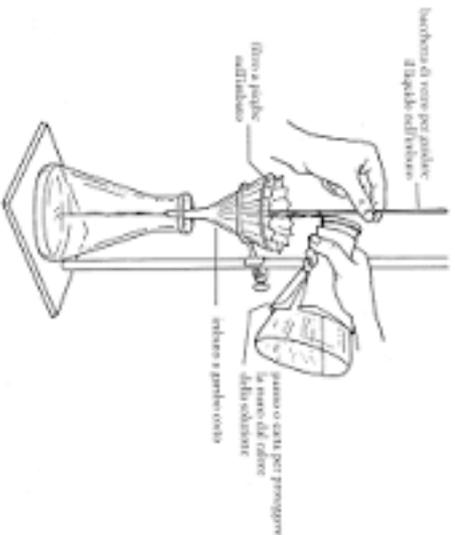
La basicità della soluzione permette alla glicina di complessare il rame e generare il complesso $\text{Cu}(\text{glicina})_2$.



azzurro-verde

azzurro tenue

blu



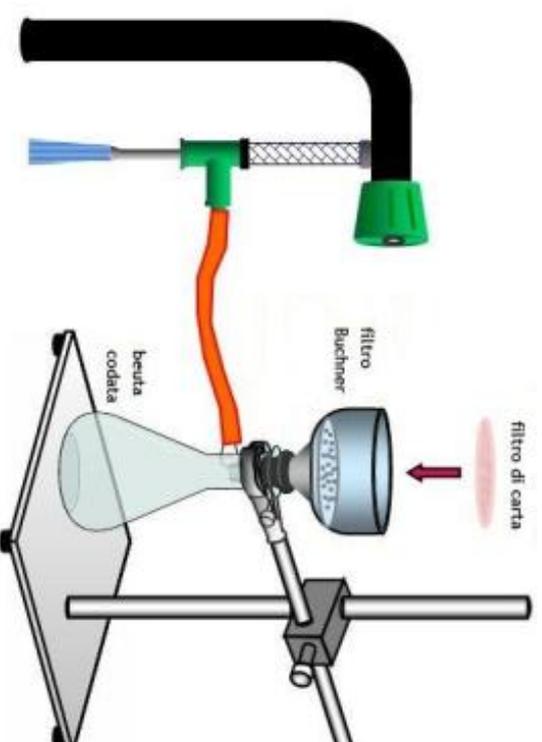
3. Effettuare una filtrazione a caldo per eliminare tutte le possibili impurezze che potrebbero compromettere la successiva cristallizzazione. (Fra le possibili impurezze potremmo trovare CuO dal caratteristico colore nero). Ricordatevi che per effettuare una filtrazione a caldo tutto il sistema deve essere riscaldato. Scaldate quindi un piccolo quantitativo di acqua che utilizzerete per bagnare e riscaldare il filtro a pieghe prima di iniziare la filtrazione

Potreste osservare la formazione di un precipitato color indaco sul filtro. (La più bassa temperatura del filtro potrebbe indurre parte del complesso a precipitare già durante la fase di filtrazione.)

Terminata la filtrazione aggiungere 3 ml di etanolo 95% per diminuire la solubilità del complesso e favorirne la cristallizzazione.

4. Lasciare raffreddare ed osservare la formazione di cristalli di $\text{Cu}(\text{gly})_2$ dalla caratteristica colorazione indaco.

5. Filtrare i cristalli a pressione ridotta utilizzando un imbuto Büchner. Asciugare i cristalli nell'imbuto il più possibile. La soluzione madre rimarrà colorata di blu scuro a causa della presenza di una quota di complesso rame-glicina rimasto in soluzione (soluzione satura).

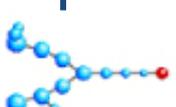


6. Recuperare il prodotto dal filtro.



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI TORINO

Analisi dei Medicinali I – Mod. 1



DSTF
DIPARTIMENTO DI SCIENZA E
TECNOLOGIA DEL FARMACO
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TORINO



Complesso rame-glicina

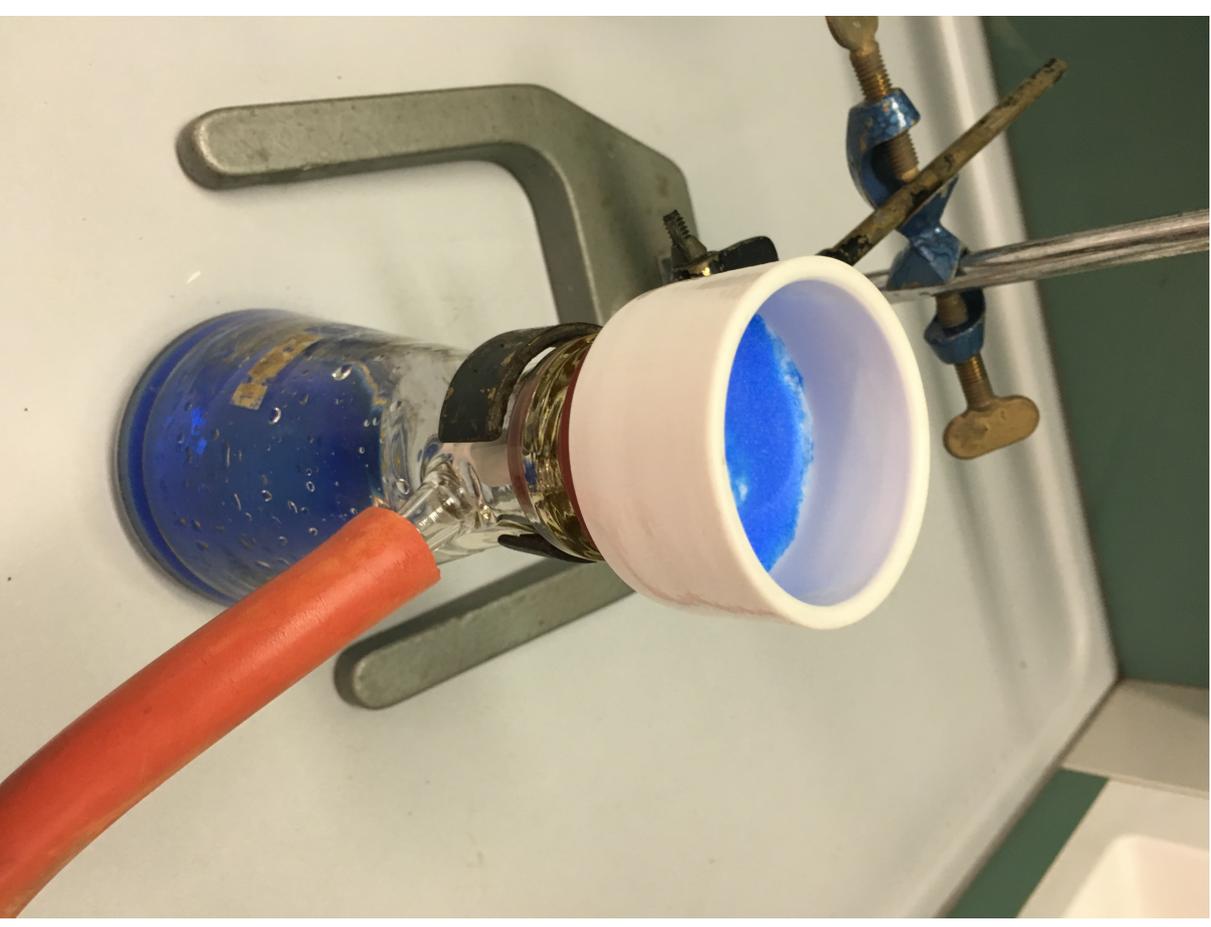


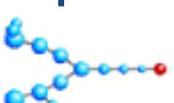
UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI TORINO

Analisi dei Medicinali I - Mod. 1



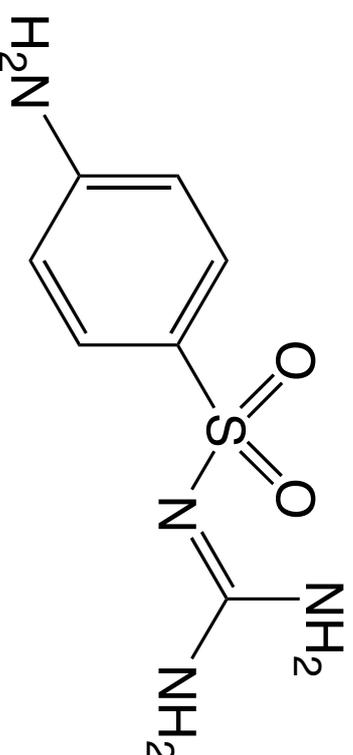
DSTF
DIPARTIMENTO DI SCIENZA E
TECNOLOGIA DEL FARMACO
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TORINO





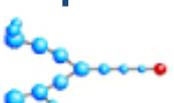
Cristallizzazione di sulfaguandidina

La sulfaguandidina ($C_7H_{10}N_4O_2S$; PM: 214,243) è un farmaco appartenente alla categoria farmaceutica dei sulfamidici. Viene utilizzata per trattare le infezioni enteriche.

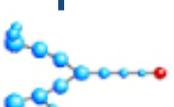


E' molto solubile in acqua a caldo e meno solubile in acqua a freddo. Possiamo sfruttare questa diversa solubilità per cristallizzarla e purificarla eliminando le impurezze solubili.

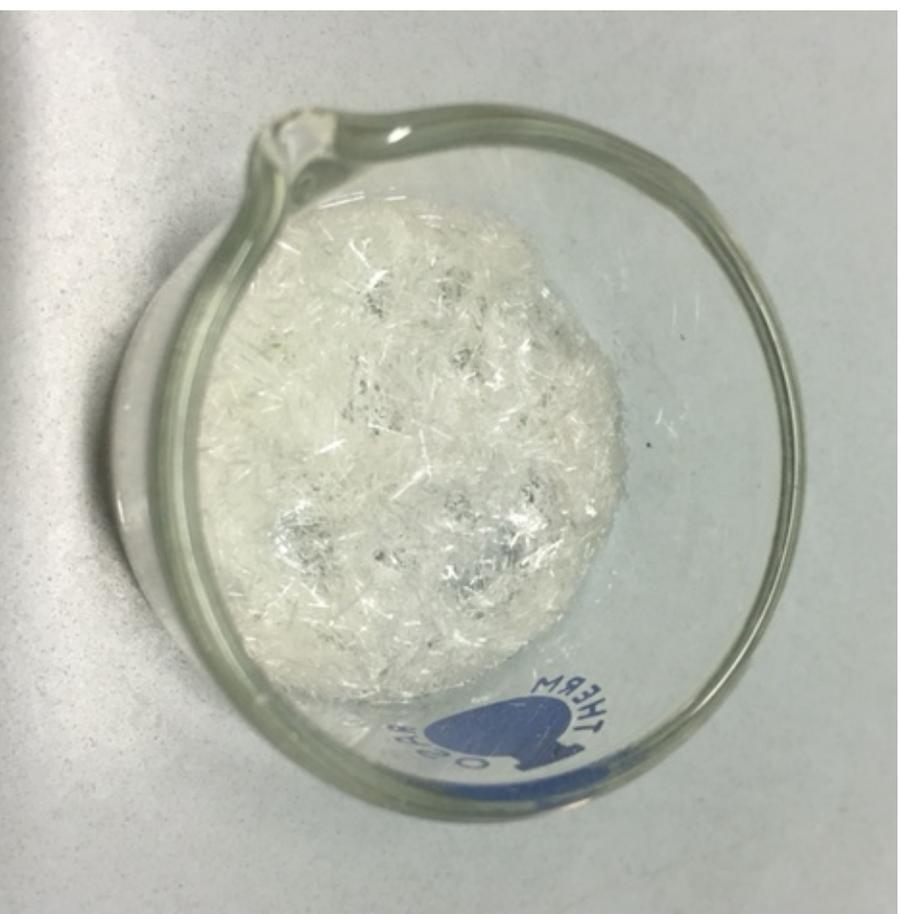
Punto di fusione: 190–193 °C.



1. Pesare su un pezzo di carta 0.8 gr di sulfaguanidina e trasferirla in una beuta da 50 ml.
2. Aggiungere un minimo quantitativo di acqua distillata, sufficiente a coprire lo strato di farmaco ma non a scioglierlo. Non superare i 20 ml. Aggiungere troppa acqua renderebbe difficile la successiva cristallizzazione.
3. Scaldare il becker su piastra lasciando la bacchetta all'interno per evitare una sovraebollizione. Attendere fino a totale dissoluzione del composto. L'alta solubilità del farmaco a caldo permetterà di disciogliere tutta la sostanza e, facendo bollire la soluzione per qualche minuto si formerà una soluzione sovrasatura, da cui, a freddo, riprecipiterà il composto stesso sotto forma di cristalli.
4. Lasciare raffreddare ed attendere la formazione dei cristalli. Dove dovrebbero rimanere le impurezze?
5. Filtrare i cristalli sotto vuoto e lasciarli asciugare.



6. Recuperare i cristalli in un cristallizzatore e determinare il punto di fusione, confrontandolo con quello della polvere iniziale.



I cristalli dovranno avere una colorazione bianca ed un aspetto aghiforme