

## Analisi dei Farmaci I – I modulo

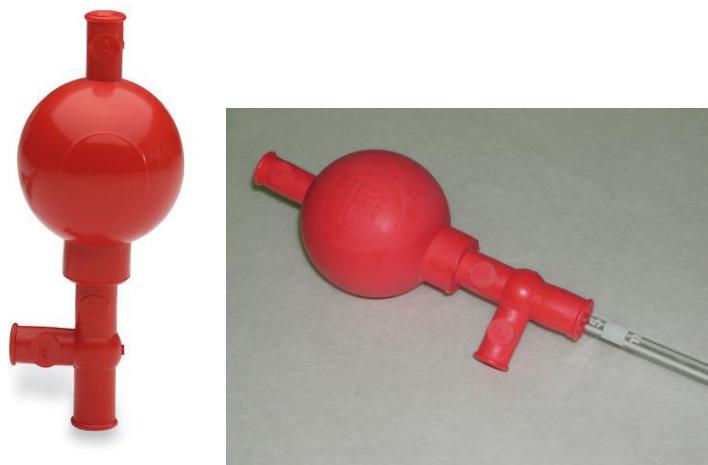
### ***Manuale di utilizzo di alcune apparecchiature fornite***

#### **Pipette**

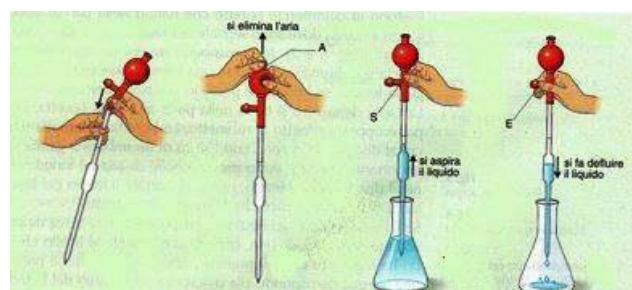
Si usano due tipi di pipette per l'aggiunta e/o la misura di liquidi. In ogni caso non è corretto tenere una pipetta rivolta verso l'alto perché il liquido contenuto può inquinare anche irreversibilmente il sistema di aspirazione.



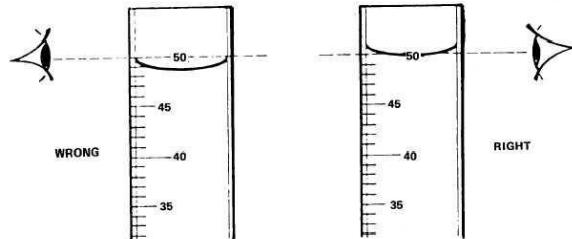
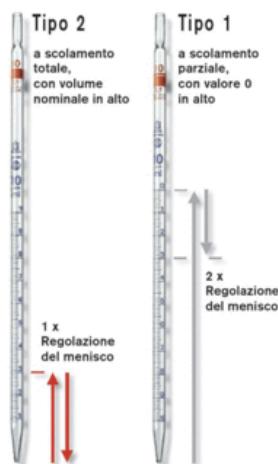
- Le pipette Pasteur si usano solo per trasferimenti non quantitativi.



- Le pipette graduate si usano per la misura e la dispensazione di volumi precisi di liquidi; esse portano sempre l'indicazione del volumen complessivo, delle divisioni di tale volume, della classe e della temperatura di esercizio. Devono sempre essere usate solo con la propipetta in gomma, accertandosi che almeno l'ultimo tratto della pipetta sia asciutto prima di inserire la propipetta stessa. 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 salga dentro la propipetta!



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;
- lavare ed asciugare l'elettrodo e quindi immergerlo nella soluzione in analisi: il bulbo deve 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.

**Centrifuga**

La centrifuga deve essere sempre bilanciata, quindi disporre sempre le provette, contenenti la stessa quantità di soluzione, sempre l'una di fronte all'altra.

**A fine giornata**

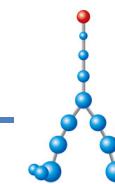
Lavare attentamente tutta la vetreria e fare un ultimo risciacquo con acqua distillata.

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

## **ESERCITAZIONI DI LABORATORIO**

Il laboratorio durerà 4 giorni, ogni giorno farete una o due esercitazioni diverse tra quelle sotto elencate:

1. separazione di una miscela di cationi ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) (mezza giornata);
2. cristallizzazione e filtrazione di un farmaco organico (acido benzoico) (mezza giornata);
3. saggi di riconoscimento di farmaci inorganici: inizierete con il saggio di riconoscimento di farmaci noti per poi passare ad analizzare gli 8 farmaci incogniti che vi sono stati consegnati (una giornata o più);
4. separazione degli ioni presenti in una miscela di due farmaci inorganici noti, per poi passare all'analisi di una miscela di due farmaci inorganici incogniti con relativa separazione (una giornata).



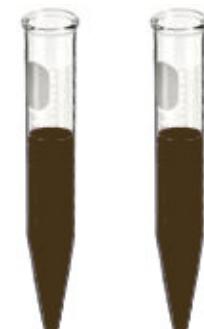
Una delle esercitazioni che effettueremo in laboratorio è la separazione di cationi metallici basata sulla loro precipitazione selettiva. In particolare, seguiremo una metodica che ci consentirà di separare quantitativamente i cationi  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .

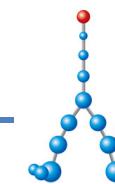
Iniziate con il pesare alla bilancia tecnica tre sali contenenti i tre cationi metallici sopracitati; effettuerete la pesata mettendo un foglietto di carta sul piattello della bilancia, avendo cura che il foglietto sia di dimensioni inferiori al piattello stesso, per evitare che le correnti d'aria presenti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

- bario cloruro biidrato (200 mg; PM 244.26)
- ferro(III) cloruro esaidsrato (200 mg; PM 270.30)
- rame(II) acetato biidrato (200 mg; PM 199.65)

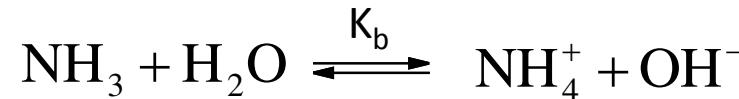
Una volta effettuate le pesate, trasferite quantitativamente i tre sali in una beutina da 50 mL e scioglieteli in 5 mL di acqua deionizzata. Come avrete notato al momento della pesata, il solido con cristalli di dimensioni maggiori è il rame(II) acetato biidrato; per facilitarne la dissoluzione potete romperli con cautela con la bacchetta di vetro (attenzione a non spaccare la beutina!).

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).





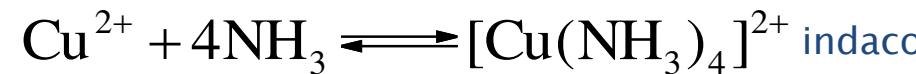
Inizialmente precipiterete  $\text{Fe}^{3+}$  come idrossido. Come reattivo precipitante utilizzeremo l'ammoniaca diluita ( $\text{NH}_3$  2N; 2.5 mL per ciascun tubo da centrifuga), che ha un'idrolisi basica:

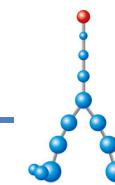


Aggiungete l'ammoniaca in ciascun tubo da saggio goccia a goccia: inizialmente osserverete la precipitazione simultanea di  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (bruno) e  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (blu), entrambi idrossidi poco solubili in acqua:



Proseguendo nell'aggiunta, a mano a mano che la concentrazione di  $\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_3$  2N centrifugate ed unite il surnatante. Quindi lavate con 1 mL di acqua deionizzata centrifugate ed eliminate il surnatante.

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

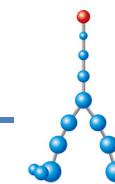


tubi da centrifuga  
con ppt di  $\text{Fe}(\text{OH})_3$



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

Mentre aspettate che la centrifuga abbia fatto il suo dovere, calcolate la quantità minima necessaria di  $\text{NH}_3$  (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  $\text{NH}_3$  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; dovreste 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  $\text{Fe(OH)}_3$



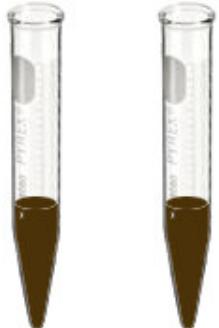
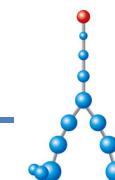
tubi da centrifuga  
con ppt di  $\text{BaSO}_4$



beaker con soluzione  
di  $\text{Cu(NH}_3\text{)}_2^+$

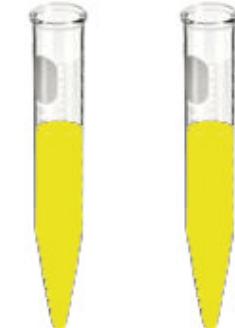
Mentre aspettate che la centrifuga abbia finito, calcolate la quantità minima di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (in moli) necessaria per precipitare lo ione bario.

Alla luce di questo calcolo, verificate se l'aggiunta di 300 mg di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sia stata sufficiente a precipitare quantitativamente il bario.



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

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; dovreste ottenere una soluzione giallo brillante di  $\text{FeCl}_3$ .



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  $\text{FeCl}_3$  con la colorazione azzurra di  $\text{CuCl}_2$  vi fa percepire una colorazione verdina.



tubi da centrifuga  
con ppt di  $\text{BaSO}_4$

La purezza del precipitato di  $\text{BaSO}_4$  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)**.



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)<sub>2</sub>**, 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, risospingendo con una bacchetta di vetro e poi centrifugando nuovamente per 5 minuti.





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

**soluzione di  $\text{FeCl}_3$**   
Un colore verdino indica inquinamento da ioni  $\text{Cu}^{2+}$  (azzurro + giallo = verde)



ridissoluzione con HCl

precipitato bruno di  $\text{Fe(OH)}_3$

miscela di  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  in soluzione

ppt con  $\text{NH}_3$  e centrifugazione



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



ppt con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e centrifugazione



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



precipitato bianco di  $\text{BaSO}_4$

precipitato nero di  $\text{CuO}$

riscaldamento all'ebollizione



trasferimento in beaker

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



ridissoluzione con HCl



trasferimento in tubi da centrifuga

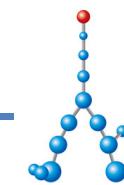


ppt con  $\text{NaOH}$  e centrifugazione



precipitato blu di  $\text{Cu}(\text{OH})_2$

precipitato bianco di  $\text{BaSO}_4$

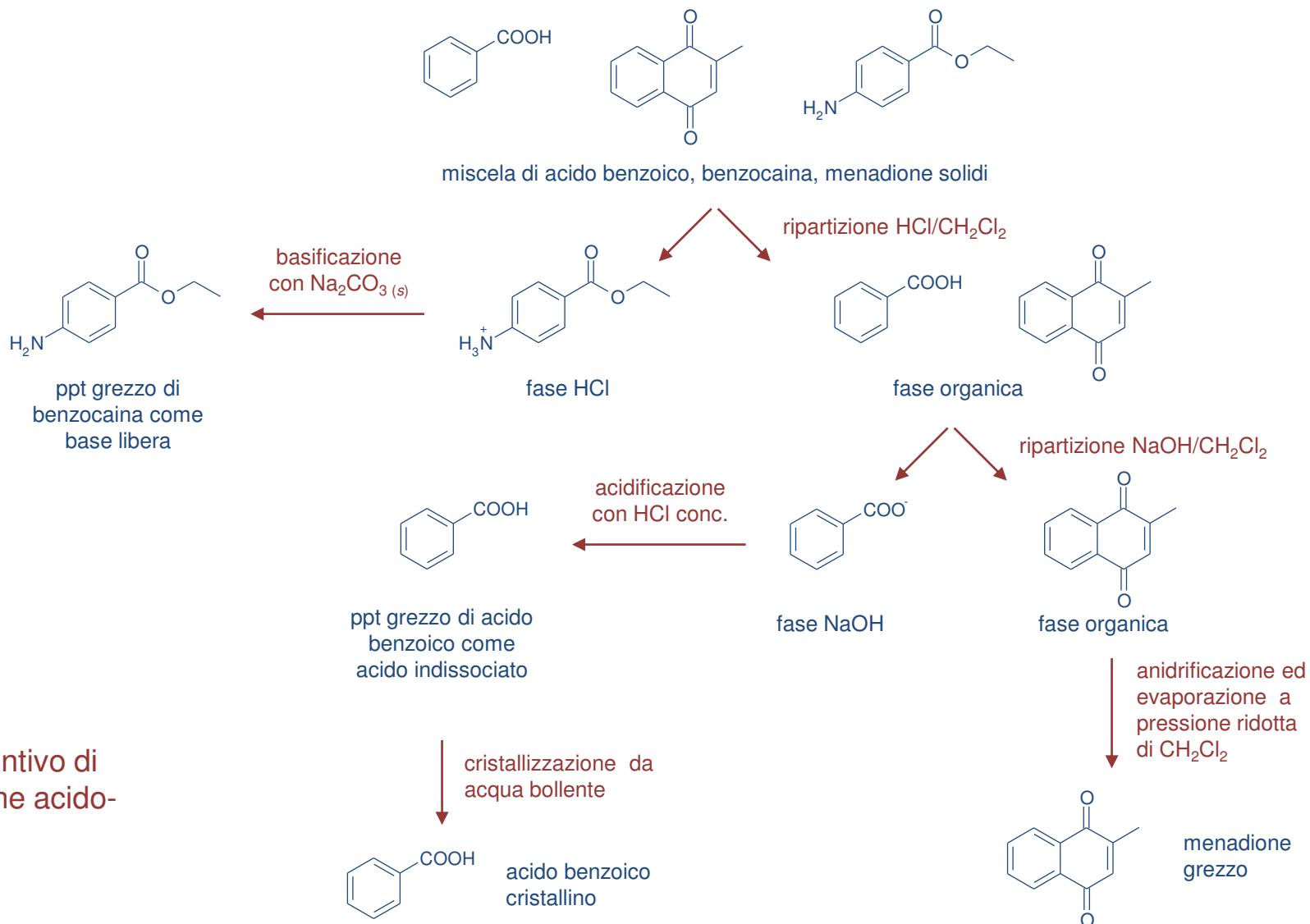
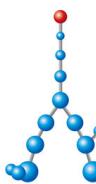


Dopo aver pesato 0.8 g di acido benzoico, per purificarlo effettuerete una **cristallizzazione** da acqua bollente. A questo scopo trasferirete l'acido benzoico in una beutina da 100 mL, coprirete il solido con acqua deionizzata (circa 20 mL) e porterete con cautela all'ebollizione su piastra riscaldante, ricordando di inserire nella beutina una bacchetta di vetro in modo da regolarizzare l'ebollizione.

A dissoluzione completa, lascerete riposare le acque madri, dalle quali per raffreddamento dopo qualche minuto inizieranno a separarsi dei cristalli aghiformi bianchi di acido benzoico.

Una volta ultimata la cristallizzazione del prodotto potrete raccoglierlo su filtro, lavarlo con poca acqua deionizzata e lasciarlo seccare brevemente alla pompa mentre si trova ancora sull'imbuto Hirsch o Büchner.

Trasferirete il solido con una spatolina in un beaker da 10 mL.



Schema riassuntivo di una separazione acido-base