

ESPERIENZA 6

ver 02.12.19

1) SEPARAZIONE DEI PIGMENTI CONTENUTI IN INCHIOSTRI MEDIANTE CROMATOGRAFIA SU STRATO SOTTILE (TLC).

2) TITOLAZIONE COMPLESSOMETRICA PER LA DETERMINAZIONE DELLA DUREZZA DI VARIE ACQUE

3) PREPARAZIONE E VERIFICA DELLA FORZA DI UN TAMPONE

Esperienza 1) Le tecniche cromatografiche sono largamente adoperate per eseguire separazioni di soluti in soluzione liquida o gassosa, sia di piccole quantità ad uso analitico, sia di grandi quantità ad uso preparativo.

La tecnica TLC (Thin Layer Chromatography) permette di separare i componenti di una soluzione liquida.

Scopo dell'esperienza: imparare una tecnica di separazione cromatografica per uso analitico. In particolare separare i pigmenti che costituiscono gli inchiostri di pennarelli e di confrontarne l'identità e la presenza nei vari inchiostri grazie alla misura della distanza percorsa su una lastrina per cromatografia TLC.

Strumentazione: fase stazionaria (fs) costituita da polvere di SiO_2 supportata su lastrine di alluminio con dimensioni circa $5 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$, contenitori in vetro con tappo, parafilm.

Reattivi: fase mobile (fm) costituita da una soluzione eluente di composizione n-butanolo/etanolo/ NH_3 2M in rapporto di volumi 6/2/2.

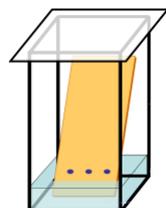
Metodologia



Depositare sulla lastrina, a 2.0 cm circa dal bordo corto, alcune piccole macchie fatte con i pennarelli dai colori diversi (meglio scegliere quelli più scuri perché contengono più pigmenti diversi).

Prendere nota sul quaderno dei vari colori adoperati, marca e posizione delle macchie iniziali.

Mettere la lastrina nel contenitore sotto la cappa, munito di tappo o parafilm e contenente circa 1 cm di fm.

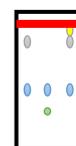


Prestare attenzione che all'inizio le macchie depositate siano al di sopra del livello dell'eluente.

Il recipiente deve essere tenuto sotto cappa, dato che i solventi adoperati sono irritanti e/o tossici.

Coprire il recipiente con l'apposito tappo a tenuta o col parafilm per evitare l'evaporazione e permettere la saturazione dell'ambiente in cui avviene lo sviluppo della lastrina. L'interazione delle molecole costituenti la macchia, contemporaneamente con la fs e la fm, che sale lungo la lastrina per capillarità, permette la separazione selettiva dei componenti. Infatti molecole di natura diversa risentono di forze diverse nei confronti delle due fasi e quindi sono più o meno trattenute dalla fs e spinte verso l'alto dalla fm.

Dopo circa 1 - 1.5 ore, quando il fronte del solvente è quasi giunto alla sommità della lastrina, estrarla con i guanti e asciugare il solvente con l'asciugacapelli o in forno. Osservare i diversi pigmenti base separati formando i vari colori e confrontare sia i loro colori, la forma e i diversi percorsi fatti. Stimare quali inchiostri contengono pigmenti comuni.



NOTE: 1) Non inquinare le bottiglie di eluente. 2) Chiudere sempre le bottiglie dopo l'uso perché i solventi sono tossici e volatili. 3) Ricoprire i contenitori dai quali si sono tolte le lastrine col tappo o col parafilm.

Esperienza 2) Scopo: determinazione delle durezza di alcune acque con metodo complessometrico.

Strumentazione: buretta da 50.0 mL di portata e sensibilità 0.1 mL, sostegno con pinza per buretta, beute da titolazione, becher, cilindro graduato da 100.0 mL di portata e sensibilità 1 mL, imbuto, occhiali di sicurezza, agitatore, ancoretta e bacchetta magnetica.

Soluzioni e reattivi:

a) soluzione dello standard primario sale bisodico dell'acido etilendiamminotetraacetico (EDTA) con concentrazione 0.01000 N ($m_e = m_m = 372.24$);

b) tampone ammoniacale ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) con pH = 10.0 e conc circa 11 M;

Il tampone è già pronto in una buretta sotto la cappa.

(Note per la preparazione del tampone: 570 mL di NH_3 (p.m. = 17.03) acquosa con densità 0.90 g/mL e purezza 33 % in peso e b) 70 g di NH_4Cl (p.m. = 53.49) da diluire a 1 L)

c) indicatore metallocromico in polvere: nero di eriocromo T (NET)

d) vari campioni di acqua dei quali determinare la durezza.

Metodologia

1) Preparare una soluzione standard di EDTA (che è uno standard primario per titolazioni di complessometria) di concentrazione 0.01000 N (= M) e $V = 100.0$ mL nel modo seguente:

a) Su un vetrino d'orologio pulito e asciutto pesare la quantità necessaria di EDTA solido.

b) Trasferire quantitativamente il solido nel matraccio tarato con $V = 100.0$ mL, lavato ma non necessariamente asciutto, al solito modo con l'aiuto di un imbuto in vetro e una spruzzetta contenente H_2O dist.

c) Riempire il matraccio per circa 3/4 con H_2O distillata, introdurre un'ancoretta magnetica pulita e mettere ad agitare su un agitatore magnetico.

d) Quando tutto il soluto è sciolto (è necessaria una decina di minuti di agitazione), bisogna togliere l'ancoretta magnetica, altrimenti la molarità sarebbe sbagliata perché non sarebbe corretto il volume del solvente presente.

L'ancoretta va tolta dal matraccio senza toccarla per evitare dispersione di soluto e inquinamenti (sia della soluzione che delle mani): servendosi di un magnete posto all'esterno del matraccio, far sollevare l'ancoretta fino dentro al collo del matraccio nella zona in cui non c'è soluzione, quindi lavarla usando una pipetta di Pasteur con poca H_2O distillata, che deve cadere dentro al matraccio e infine estrarla sempre con l'aiuto del magnete. Grazie a questa operazione l'ancoretta è ora pulita ed estraendola non si portano fuori dal matraccio residui di EDTA che falserebbero la sua concentrazione in soluzione.

e) A questo punto aggiungere H_2O fino alla tacca di riferimento con la pipetta di Pasteur e mescolare.

2) Dopo aver lavato una buretta, servendosi di un imbuto, svinarla e riempirla con la soluzione di EDTA 0.01000 N (= M) contenuta nel matraccio tarato.

Travasare il reattivo direttamente dal matraccio tarato alla buretta senza passare attraverso altri recipienti. Ogni passaggio in più implica un errore!!!

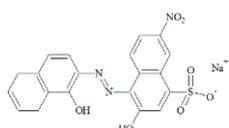
3) Mettere in una beuta pulita 50.0 mL dell' H_2O da analizzare che si preleva dalle burette già predisposte su un banco e che contengono:

a) acqua di rubinetto e b) acqua di rubinetto bollita.

-Nota: chi vuole può portarsi e analizzare anche acque diverse (da casa, dalla mensa, dal pozzo, da bottiglia acquistata, dal fiume, dal lago, dal mare, dal ghiacciaio, etc .; V necessario 200 mL circa).

4) Sotto la cappa e servendosi della buretta predisposta, aggiungere nella beuta contenente l'acqua da analizzare, 5.0 mL di tampone ammoniacale $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ a pH 10.0.

ATTENZIONE: la soluzione tampone emette vapori molto irritanti e dall'odore pungente: pericolosa per gli occhi e per le vie respiratorie.



4) Sotto la cappa, aggiungere alcuni granelli dell'indicatore metallocromico Nero Eriocromo T (NET): la soluzione assume colore rosso/violaceo perché si forma il complesso tra Mg^{2+} e l'indicatore.

5) Dopo aver messo sotto la beuta un foglio di carta bianca per meglio apprezzare il viraggio, titolare con la soluzione dell'EDTA: quando ci si accorge che la soluzione comincia a cambiare colore (si scurisce diventando viola/marrone), aggiungere il titolante goccia a goccia e fermarsi quando la soluzione assume colore blu netto.

Tenere la beuta con la soluzione blu per effettuare un confronto colorimetrico con la successiva titolazione.

6) Ripetere la titolazione in un'altra beuta e fare la media tra i due risultati ottenuti.

7) Titolare due volte, allo stesso modo, anche il campione di acqua bollita.

Calcolare la durezza totale, temporanea e permanente dell' H_2O espressa in mg di CaCO_3 / L (ppm) ed in $^\circ\text{F}$, come negli esempi di seguito riportati.

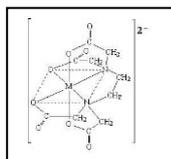
9) Effettuare una verifica anche su acqua distillata nel modo seguente: versare col cilindro graduato 10.0 mL di acqua distillata in una piccola beuta, aggiungere 1.0 mL di tampone ammoniacale e alcuni granelli di NET.

Osservare che la soluzione assume immediatamente colore blu, a dimostrazione che nell'acqua distillata non sono presenti ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} in quantità rilevabili in queste condizioni sperimentali.

Osservazioni e calcoli:

La durezza totale delle acque si riferisce alle concentrazioni di Ca^{2+} e Mg^{2+} che eccedono di gran lunga quelle degli altri ioni metallici presenti. In questa esperienza si titolano Ca^{2+} e Mg^{2+} contemporaneamente e senza differenziarli. La durezza si esprime di solito in mg di CaCO_3 / L (ppm) o talora (storico) in gradi francesi ($1^\circ\text{F} = 10 \text{ mg di } \text{CaCO}_3 / \text{L}$).

L'indicatore NET è un chelante che si lega preferenzialmente col Mg^{2+} e col Ca^{2+} dando una colorazione rossa quando è legato al metallo e blu quando è libero. La K di formazione del complesso ione-EDTA è più grande di quella ione-indicatore. Quando all'inizio si mette l'indicatore in soluzione, si forma il complesso colorato in rosso ione-indicatore ma man mano che si aggiunge l'EDTA, questi sottrae lo ione all'indicatore. Al punto di titolazione l'indicatore resta senza ione e si colora di blu.



EDTA che lega uno ione metallico (M)

Esempio di calcolo della durezza di un'acqua

1) Determinare la durezza totale di un'acqua in mg / L di CaCO_3 (ppm) e in gradi francesi ($^\circ\text{f}$), se 50.0 mL di essa sono titolati da 12.6 mL di una soluzione di EDTA 0.0100 M.

In 50.0 mL sono presenti dunque $0.0100 \times 12.6 = 0.126$ milliequivalenti (mequiv) di $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$:
in questo caso mequiv = mmol.

Per determinare la durezza si finge che siano tutti mmoli di CaCO_3 : (mm = 100.09)

mg CaCO_3 = mmol \times mm = $0.126 \times 100.09 = 12.6$ mg in 50.0 mL.

In 1 L sono pertanto contenuti: $12.6 : 50.0 = X : 1000$ $X = 252$ mg

durezza totale = 252 ppm o 25.2 °f.

2) Dopo aver fatto bollire una certa aliquota dell'acqua precedente, la si filtra su carta per eliminare il carbonato di calcio CaCO_3 precipitato. La titolazione di 40.0 mL di tale acqua bollita e filtrata richiede 7.50 mL di EDTA 0.0100 M.

Determinare le durezza permanente e quella temporanea dell'acqua in analisi.

Eseguendo calcoli analoghi ai precedenti, si ottiene per l'acqua dopo ebollizione:

durezza permanente = 188 ppm pari a 18.8 °f.

durezza temporanea = **durezza totale** - **durezza permanente** =
252 ppm - 188 ppm = 64 ppm = 6.4 °f

PREPARAZIONE E VERIFICA DELLA FORZA DI UN TAMPONE FOSFATO

Esperienza 2) Scopo:

A) preparare una soluzione tampone fosfato di volume 100 mL e concentrazione 0.100 M con pH = 7.40, costituita da $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$, (pKa per H_2PO_4^- a 25 °C = 7.20)

B) verificarne la forza con l'aggiunta di 1.00 mL di una soluzione di HCl 0.100 M e

C) confrontare la variazione di pH all'aggiunta della stessa quantità di HCl dell'acqua pura.

Strumentazione pH-metro, becher, agitatore magnetico con ancorette, pipetta automatica con portata 1.00 mL, cilindro graduato, pipette di Pasteur, bilancia analitica, vetrino d'orologio, spatola.
Soluzioni e reattivi: NaH_2PO_4 (mm = 119.98), Na_2HPO_4 (mm = 141.96), HCl e NaOH soluz. diluite 0.1M.

A) Che quantità si deve pesare dei due componenti per ottenere il tampone voluto?

Si applica l'equazione di Henderson-Hasselbalch

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad 7.40 = 7.20 + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad 0.200 = \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 1.58 \quad (\text{eq1})$$

Inoltre si sa che $[\text{A}^-] + [\text{HA}] = 0.100$ M. Poiché il $V = 0.100$ L, e $\text{mol} = M \times V$,

$$\text{mol A}^- + \text{mol HA} = 0.0100 \quad (\text{eq2})$$

Si mette in sistema **(eq1)** con **(eq2)** e si ottiene

$$\text{mol HA} = 3.87 \times 10^{-3}, \text{ pari a } 0.464 \text{ g}, \quad \text{mol A}^- = 6.13 \times 10^{-3}, \text{ pari a } 0.870 \text{ g}$$

Operativamente

1) Riempire di acqua un cilindro graduato fino al volume di 100 mL.

2) Pesare su vetrino d'orologio 0.464 g di NaH_2PO_4 e trasferirli in un becher da 250 mL servendosi di un po' dell'acqua contenuta nel cilindro graduato per lavare il vetrino.

3) Dopo aver lavato e asciugato lo stesso vetrino, pesare 0.870 g di Na_2HPO_4 e trasferirli nello stesso becher servendosi del resto dell'acqua contenuta nel cilindro graduato.

4) Introdurre nel becher un'ancoretta magnetica e misurare il pH della soluzione col pHmetro mescolando con l'agitatore magnetico fino a completa dissoluzione della polvere.

5) Se il pH non è quello voluto (7.40), correggerlo aggiungendo alla soluzione alcune gocce di NaOH o di HCl fino ad ottenere il pH desiderato.

Lasciare il beker con l'elettrodo all'interno.

Perché il pH ottenuto può essere diverso da quello calcolato?

Ci sono vari motivi:

1) Il pKa dipende dalla T e il valore 7.20 si ottiene a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$: la T della soluzione potrebbe essere diversa.

2) L'equazione di Henderson-Hasselbalch è un'approssimazione e vale solo per soluzioni molto diluite. Per soluzioni più concentrate è necessario introdurre dei coefficienti correttivi (argomento che esula dal programma di questo corso)

3) Si sono commessi degli errori nel pesare o nel trasferire i soluti nel recipiente.

4) ...

B) Per verificare la capacità tamponante della soluzione, aggiungere nel beker 1.00 mL di una soluzione 0.100 M di HCl con la pipetta automatica e osservare la variazione di pH sotto agitazione.

Qual è la variazione teorica?

	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	\rightarrow	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$
mol iniz	6.13×10^{-3}	---	3.87×10^{-3}
mol aggiunte di H_3O^+	---	1.00×10^{-4}	
mol all'equilibrio	6.03×10^{-3}		3.97×10^{-3}

Dall'equaz di Henderson-Hasselbalch $\text{pH} = 7.38$: la variazione è molto piccola

C) Confrontare il risultato ottenuto dal tampone con H_2O pura nel seguente modo:

lavare molto accuratamente il becher, l'ancoretta magnetica e **la punta dell'elettrodo per pH**.

Bisogna essere certi di aver eliminato tutte la tracce del tampone:

Mettere nel becher 100 mL di H_2O distillata con un cilindro graduato e introdurre l'ancoretta magnetica.

Se ci sono residui del tampone, il pH misurato non è quello dell' H_2O ma quello del tampone!!!

Misurare col pHmetro il pH dell'acqua: osservare che il pH è acido e non è costante ma tende a diminuire per la presenza della CO_2 che si scioglie in acqua a causa dell'agitazione.

Lasciando dentro la punta dell'elettrodo, aggiungere 1.0 mL di HCl 0.1 M con una pipetta automatica e verificare la variazione di pH.

Fare una tabellina di confronto, come quella sotto riportata, dei risultati ottenuti e commentare

	pH iniziale	pH dopo l'aggiunta di HCl	ΔpH
tampone fosfato 0.100 M			
H_2O pura			

Esperienze collettive

SINTESI PER POLICONDENSAZIONE INTERFASALE DEL Nylon 6,10

ver. 02.11.19

Il nylon 6,10 viene sintetizzato tramite una reazione di policondensazione interfasale.

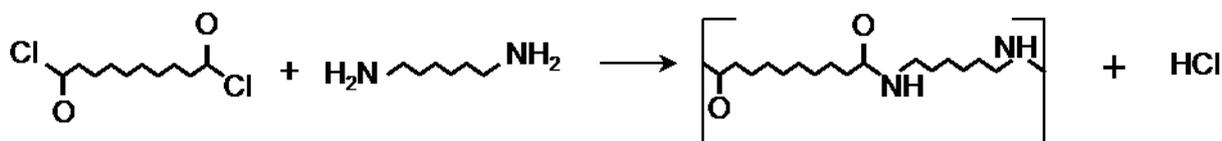
(P. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Chem. Ed. 1959, 36,182.)

Preparare 2 soluzioni madre

- 1) Esametildiammina (solido): 0.25 g sciolti in 10 mL di H₂O + 0.5 g di NaOH
- 2) Cloruro di sebacoile (liquido): 0.25 mL sciolti in 10 mL di CCl₄.

H₂O e CCl₄ non sono tra loro miscibili. Quando si mescolano le due soluzioni, si formano due fasi distinte, quella inferiore è costituita da CCl₄ (perché è più densa, mentre quella superiore è costituita dalla soluzione acquosa (perché è meno densa).

All'interfase (zona di separazione tra le due soluzioni) avviene la reazione di policondensazione:



NaOH che viene messo nella soluzione 2) serve per neutralizzare HCl che si forma.

Si forma il filo di nylon.

Attenzione versare le due soluzioni in un becker stretto per permettere la formazione di un'interfase omogenea e ottenere un filo continuo.

IL LUMINOLO: UN COMPOSTO CHE DÀ UNA REAZIONE CHEMILUMINESCENTE

Una reazione chemiluminescente è caratterizzata dall'emissione di radiazione elettromagnetica, di solito nella zona del visibile o del vicino infrarosso. Considerando una reazione tra i reagenti A e B a dare il prodotto P:

$A + B \rightarrow P^* \rightarrow P + h\nu$ P* è un composto in stato eccitato che decade allo stato fondamentale emettendo un fotone di energia $h\nu$.

Il luminolo è un composto organico che in ambiente basico, in presenza di H₂O₂, e un catalizzatore a base di Fe³⁺ reagisce per dare il fenomeno della chemiluminescenza. Esistono anche altri

composti che danno lo stesso fenomeno, ma questo è il più adoperato.

Scopo dell'esperienza: osservare una reazione chemiluminescente

Si preparano 2 soluzioni madre in 2 becker

1) 500 mg luminolo in 25 mL di NaOH al 10% w/w a cui si aggiungono + 225 mL H₂O

2) 7.5 g di K₃[Fe(CN)₆] in 240 mL di H₂O

Queste soluzioni sono stabili per giorni

Metodologia

Solo al momento dell'uso e adoperando due burette, si mettono in due diversi becker da 200 mL, In un becher da 200 mL, mettere 140 mL di H₂O (prelevati con un cilindro graduato) + 20 mL della soluzione 1) (prelevati con una buretta).

b) In un secondo becher da 200 mL, mettere 140 mL H₂O (prelevati con un cilindro graduato) + 20 mL della soluzione 2) (prelevati con una buretta) + 1.2 mL H₂O₂ al 30% (prelevati con pipette automatiche) (attenzione H₂O₂ al 30% è molto pericoloso, aggiungere sotto cappa, usare guanti e occhiali).

Spegnere la luce e mescolare lentamente assieme le due soluzioni.

Note: la durata della luminescenza è di pochi secondi.

Bisogna usare le giuste concentrazioni dei reattivi: a conc. troppo elevate la reazione è troppo veloce e la chemiluminescenza dura pochissimo, se le conc. sono troppo basse la chemiluminescenza è di debole intensità e non si vede a occhio nudo.

Viene adoperato in campo forense per identificare la presenza di sangue dato che questi contiene ioni Fe che catalizzano la reazione.

Attenzione: nei telefilm l'effetto luminoso viene molto amplificato per dar maggior enfasi allo spettacolo.