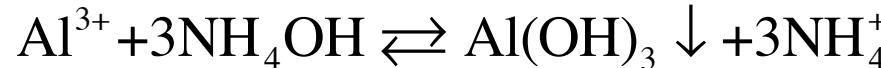


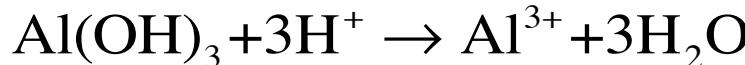
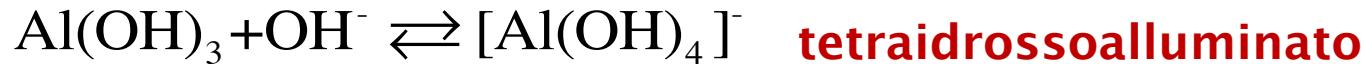
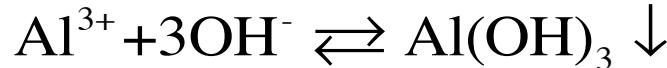
Reazioni analitiche dello ione alluminio

- L' ammoneiaca in soluzione acquosa provoca la precipitazione dell' idrossido Al(OH)_3 bianco gelatinoso.



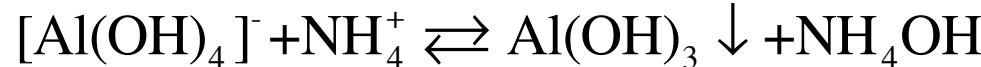
L' idrossido precipitato è quasi insolubile in eccesso di reattivo ed è insolubile in presenza di NH_4Cl (effetto tampone!).

- Al(OH)_3 è anfotero e si scioglie sia in HCl sia in NaOH .
- Al(OH)_3 precipita tra pH 4 e pH 11, a pH > 11 si ha la formazione dell' alluminato $[\text{Al(OH)}_4]^-$; a pH < 4 si ha Al^{3+} .

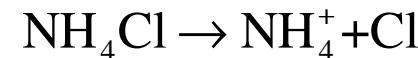
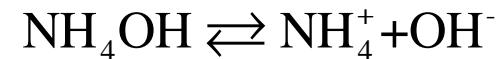


Formazione tetraidrossoalluminato solubile in eccesso di reattivo. La concentrazione di OH^- è insufficiente per avere la precipitazione di Al(OH)_3

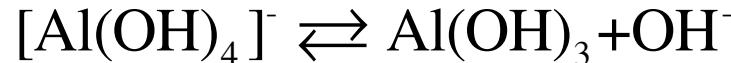
➤ Per aggiunta di NH_4Cl alle soluzioni di alluminato riprecipita Al(OH)_3 .



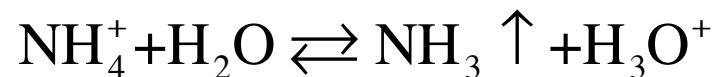
Formazione del tampone a pH controllato



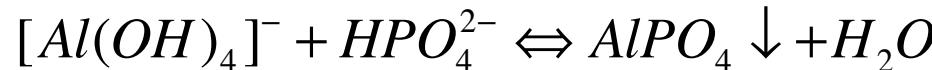
Formazione del tampone e spostamento dell' equilibrio. La concentrazione di OH^- diminuisce, l' equilibrio di dissociazione del complesso si sposta verso destra e riprecipita l' idrossido di alluminio.



Attenzione a non scaldare eccessivamente la soluzione altrimenti NH_3 evapora, causando la ridissoluzione di Al(OH)_3 .



- Gli idrossidi alcalini provocano la precipitazione di Al(OH)_3 bianco gelatinoso, solubile in eccesso di reattivo per formazione di alluminato.
- Le soluzioni di alluminato trattate con Na_2HPO_4 e successivamente neutralizzate con acido acetico, danno luogo ad un precipitato bianco polveroso di AlPO_4 . L'aggiunta dell'acido debole libera parte dell'alluminio dal complesso e lo rende disponibile per la formazione del sale



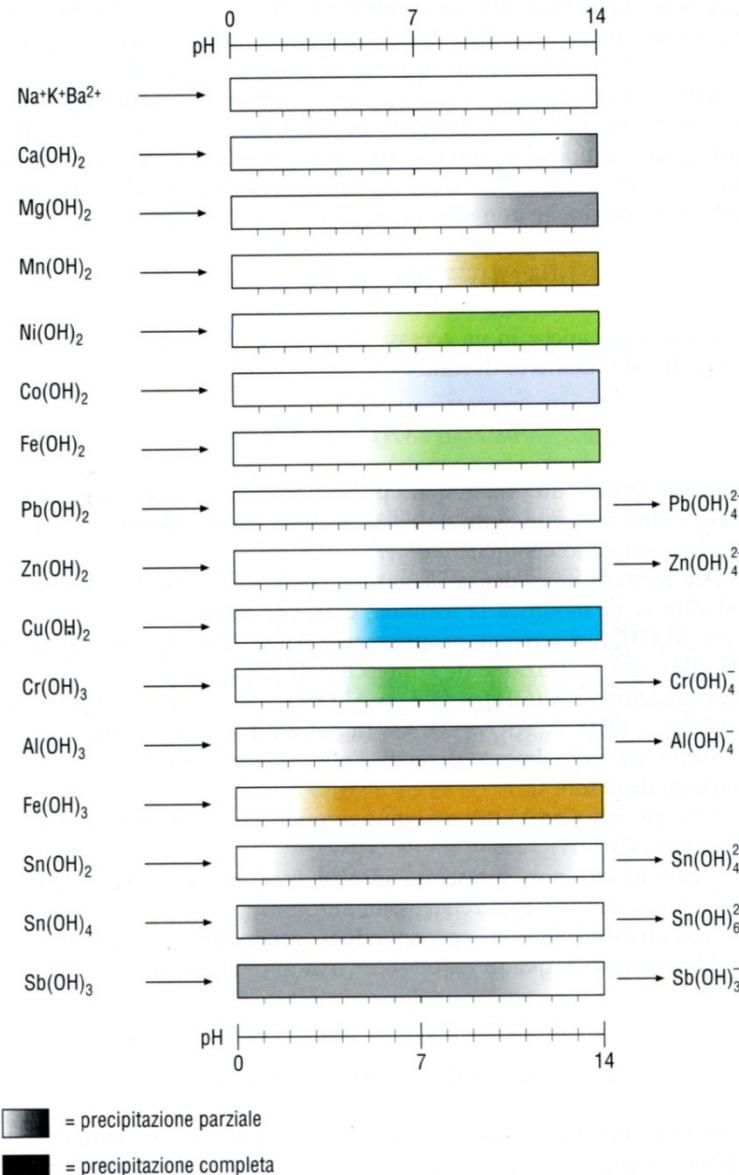
Secondo farmacopea

ALUMINIUM

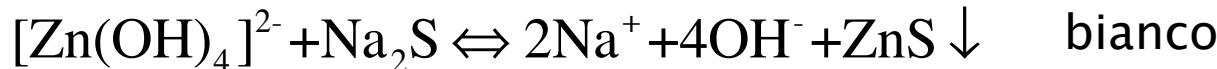
Dissolve about 15 mg of the substance to be examined in 2 mL of *water R* or use 2 mL of the prescribed solution. Add about 0.5 mL of *dilute hydrochloric acid R* and about 0.5 mL of *thioacetamide reagent R*. No precipitate is formed. Add dropwise *dilute sodium hydroxide solution R*. A gelatinous white precipitate is formed which dissolves on further addition of *dilute sodium hydroxide solution R*. Gradually add *ammonium chloride solution R*. The gelatinous white precipitate is re-formed.



TABELLA 9-6 pH di precipitazione degli idrossidi.



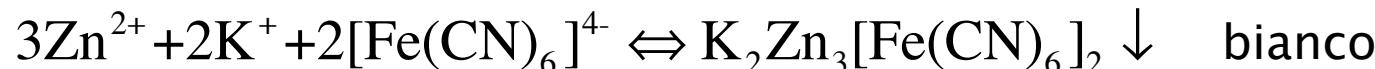
- Ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiunge una soluzione di NaOH diluita, si forma un precipitato bianco che si scioglie in eccesso di base per formazione del complesso di coordinazione tetraidrossozincato. Per aggiunta di Na₂S si forma ZnS come fiocchi bianchi e si differenzia dall'alluminio (sotto cappa).



- In presenza di NH₃ Zn(OH)₂ non precipita perché si forma un catione complesso solubile.



- Per trattamento della soluzione acquosa con una soluzione di K₄[Fe(CN)₆] si forma un precipitato bianco o bianco-verde insolubile in HCl.



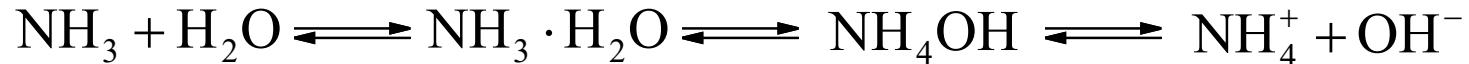


Secondo farmacopea

ZINC

Dissolve 0.1 g of the substance to be examined in 5 mL of *water R* or use 5 mL of the prescribed solution. Add 0.2 mL of *strong sodium hydroxide solution R*. A white precipitate is formed. Add a further 2 mL of *strong sodium hydroxide solution R*. The precipitate dissolves. Add 10 mL of *ammonium chloride solution R*. The solution remains clear. Add 0.1 mL of *sodium sulfide solution R*. A flocculent white precipitate is formed.

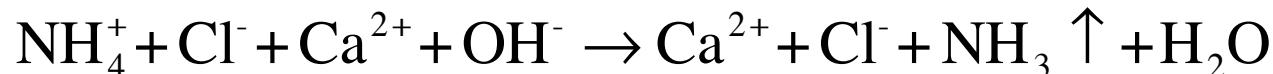
Dal punto di vista analitico lo ione ammonio è molto simile allo ione potassio. I sali di ammonio sono stabili in ambiente acido, mentre in ambiente basico liberano NH_3 .



➤ Aggiungendo CaO (base) ed alcune gocce di acqua ad una punta di spatola di sostanza si avverte odore di ammoniaca.



In realtà CaO genera $\text{Ca}(\text{OH})_2$, poco solubile ma completamente dissociato:



CaO libera la base debole ammoniaca dai suoi sali.



- Le basi forti e le basi di media forza (OH^-) fanno sviluppare, a caldo, da tutti i composti ammonici ammoniaca gassosa:

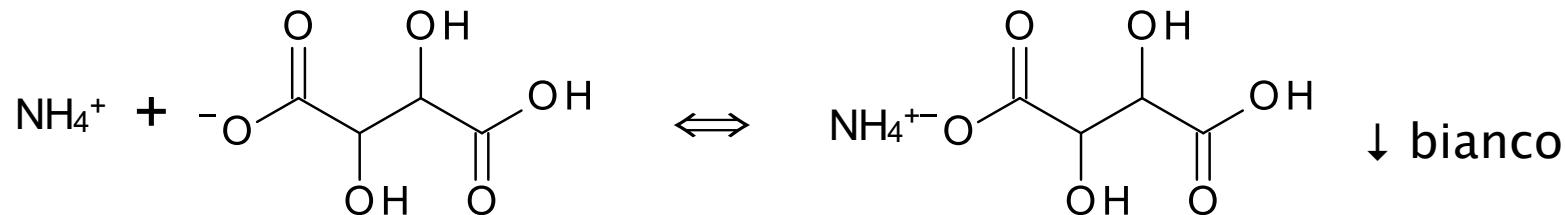


L' ammoniaca si riconosce sia per l' odore caratteristico, sia per la reazione basica che rende azzurra la cartina al tornasole, sia per i fumi bianchi di NH_4Cl che forma a contatto di vapori di HCl .

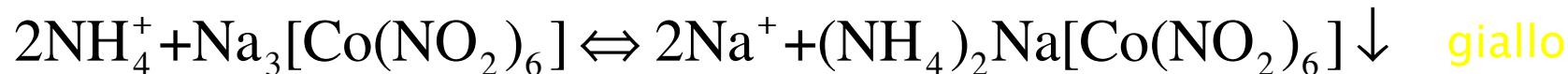
- Applicando un metodo alternativo si potrebbe posizionare un piccolo quantitativo di sale d' ammonio su un vetrino da orologio ed aggiungere qualche goccia di NaOH . Si posiziona quindi un pezzetto di cartina al tornasole umettandola su un altro vetro da orologio. Si chiudono i due vetrini uno contro l' altro e si osserva la colorazione blu della cartina al tornasole generata dallo sviluppo di ammoniaca.



- L'acido tartarico produce, in soluzioni neutre o acetiche non troppo diluite, un precipitato di **tartrato acido di ammonio** bianco cristallino la cui formazione viene accelerata per sfregamento delle pareti con bacchettina di vetro. È solubile sia in acidi minerali (rigenerazione dell'acido) sia in alcali (liberazione di ammoniaca identificabile con cartina al tornasole)



- Ad una soluzione acquosa si aggiunge HCl (necessità di mantenere una certa concentrazione di ioni ammonio) ed una soluzione di $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, precipita $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ giallo.



- Attenzione: queste due reazioni vengono utilizzate anche per il riconoscimento dello ione K^+ .



Secondo farmacopea

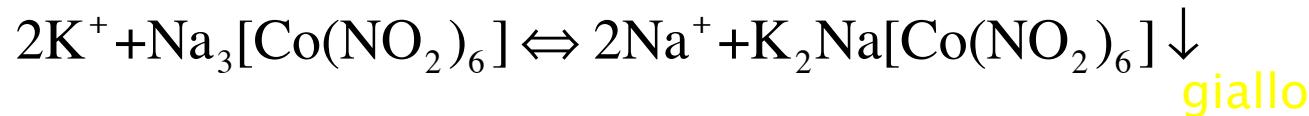
AMMONIUM SALTS

To the prescribed solution add 0.2 g of *magnesium oxide R*. Pass a current of air through the mixture and direct the gas that escapes just beneath the surface of a mixture of 1 mL of *0.1 M hydrochloric acid* and 0.05 mL of *methyl red solution R*. The colour of the indicator changes to yellow. On addition of 1 mL of a freshly prepared 100 g/L solution of *sodium cobaltinitrite R* a yellow precipitate is formed.

AMMONIUM SALTS AND SALTS OF VOLATILE BASES

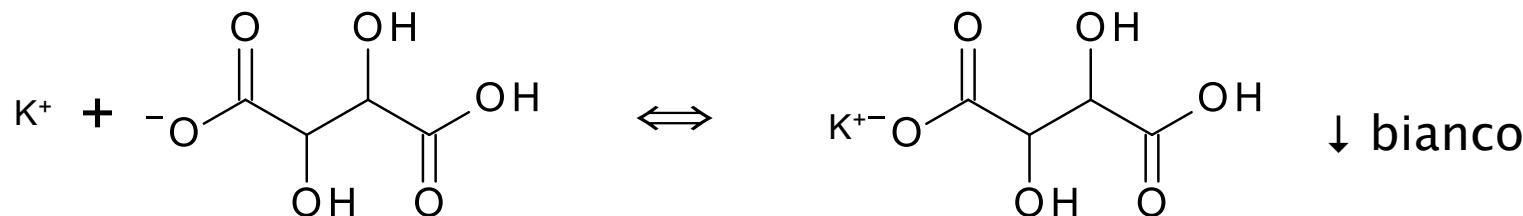
Dissolve about 20 mg of the substance to be examined in 2 mL of *water R* or use 2 mL of the prescribed solution. Add 2 mL of *dilute sodium hydroxide solution R*. On heating, the solution gives off vapour that can be identified by its odour and by its alkaline reaction (2.2.4).

- Saggio alla fiamma: colore violetto.
Se è presente il sodio usare il vetro al cobalto.
- Ad una soluzione acquosa si aggiunge CH_3COOH ed una soluzione di $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, precipita $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ giallo.



I sali ammonici danno un precipitato simile.

- Aggiungendo acido tartarico ad una soluzione neutra della sostanza in esame si ha la formazione di tartrato acido di potassio che precipita come solido bianco, insolubile in CH_3COOH e solubile in acidi minerali (non in basi forti come il tartrato acido d' ammonio).





Secondo farmacopea

POTASSIUM

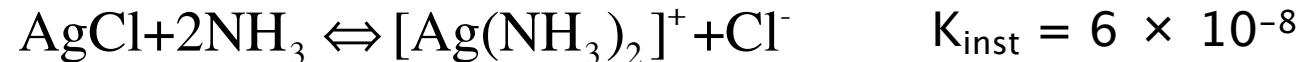
- a) Dissolve 0.1 g of the substance to be examined in 2 mL of *water R* or use 2 mL of the prescribed solution. Add 1 mL of *sodium carbonate solution R* and heat. No precipitate is formed. Add to the hot solution 0.05 mL of *sodium sulfide solution R*. No precipitate is formed. Cool in iced water and add 2 mL of a 150 g/L solution of *tartaric acid R*. Allow to stand. A white crystalline precipitate is formed.
- b) Dissolve about 40 mg of the substance to be examined in 1 mL of *water R* or use 1 mL of the prescribed solution. Add 1 mL of *dilute acetic acid R* and 1 mL of a freshly prepared 100 g/L solution of *sodium cobaltinitrite R*. A yellow or orange-yellow precipitate is formed immediately.

- L'acido cloridrico ed i cloruri precipitano AgCl bianco caseoso, molto poco solubile in acqua pura, specie a caldo, insolubile se in presenza di un lieve eccesso di HCl o AgNO₃ (azione dello ione comune).



Attenzione a non aggiungere troppo HCl altrimenti si avrebbe la formazione del complesso solubile H[AgCl₂]

AgCl è insolubile in HNO₃ ma è solubile in NH₃ perché si forma il catione complesso diaminoargentato. Il complesso è piuttosto stabile, per cui la concentrazione libera in soluzione di Ag⁺ non è sufficiente a far precipitare AgCl

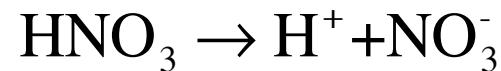


In presenza di acidi forti il complesso viene decomposto per separazione del sale di argento meno solubile.





Esempio: aggiunta alla soluzione di HNO_3

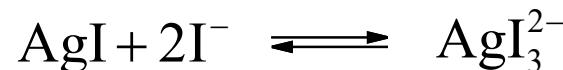


I protoni sottraggono ammoniaca al complesso e ne inducono la dissociazione.

- I bromuri alcalini precipitano AgBr giallastro, meno solubile del cloruro in ammoniaca (solubile in ammoniaca concentrata).



- Gli ioduri alcalini precipitano AgI giallo caseoso, quasi insolubile in ammoniaca (anche ammoniaca concentrata), solubile in soluzione molto concentrata di ioduri alcalini.



- In ambiente basico Ag precipita come idrossido che si disidrata formando l'ossido di argento nero



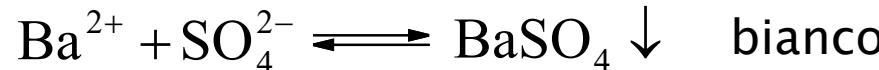


Secondo farmacopea

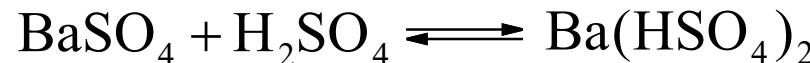
SILVER

Dissolve about 10 mg of the substance to be examined in 10 mL of *water R* or use 10 mL of the prescribed solution. Add 0.3 mL of *hydrochloric acid R1*. A curdled, white precipitate is formed that dissolves on addition of 3 mL of *dilute ammonia R1*.

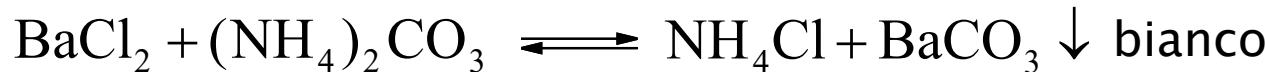
- Alla fiamma i sali di bario danno colore verde chiaro.
- L'acido solforico ed i solfati alcalini precipitano, anche da soluzioni molto diluite, BaSO_4 bianco, praticamente insolubile in acqua, in acido concentrato a freddo e parzialmente solubile a caldo (non sciogliendosi non dà saggio alla fiamma).



BaSO_4 è solubile in acido solforico concentrato a caldo, per formazione del solfato acido, dal quale, per diluizione, riprecipita il solfato insolubile.

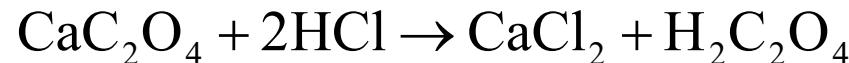
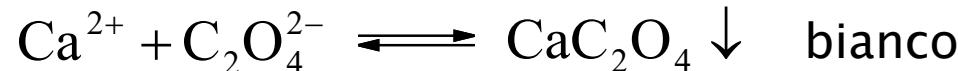


- Il carbonato ammonico produce un precipitato di BaCO_3 bianco, nelle stesse condizioni in cui precipita il calcio. BaCO_3 è solubile in acidi minerali ed in acido acetico (meno debole dell'acido carbonico).



- Ba(OH)_2 precipita a $\text{pH} \sim 14$ (notevole eccesso di OH^-).

- Al saggio alla fiamma impedisce una colorazione rosso mattone (attenzione molti sali sono poco solubili, ripetere più volte il saggio).
 - Il carbonato ammonico, in presenza di ammoniaca, precipita CaCO_3 bianco fiocoso, che diventa cristallino lentamente a freddo e rapidamente a caldo. CaCO_3 è solubile in acidi minerali ed in acido acetico.
- $$\text{CaCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CaCO}_3 \downarrow \text{ bianco}$$
- L'ossalato ammonico precipita CaC_2O_4 bianco cristallino, finemente suddiviso e difficilmente filtrabile se precipitato a freddo da soluzioni neutre o basiche, facilmente filtrabile se precipitato da soluzioni calde acide per acido acetico o acido ossalico.



- Per aggiunta di Na_2SO_4 , CaSO_4 precipita come solido bianco; proprio come BaSO_4 non si scioglie né in acidi né in basi (attenzione alla possibile interferenza).

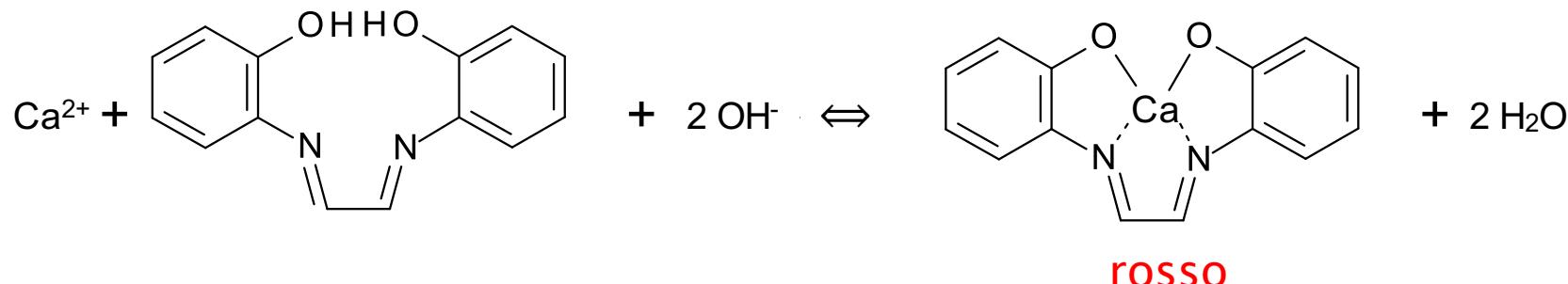


- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ precipita per aggiunta di $\text{Na}(\text{OH})$ a $\text{pH} > 11$.

- Da una soluzione del sale di calcio in acido acetico trattata con una soluzione satura di potassio ferrocianuro ($K_4[Fe(CN)_6]$), in presenza di un eccesso di NH_4Cl , precipita il ferrocianuro di calcio e ammonio bianco cristallino (lo stesso reattivo viene utilizzato per lo zinco ma in assenza di ioni ammonio).



- In una soluzione acquosa di ioni Ca^{2+} miscelata con una soluzione alcolica di gliossalidrossianile ed una soluzione di $NaOH$ e si ha la formazione del complesso tra la gliossalidrossianile ed il calcio, complesso che viene estratto dal $CHCl_3$ colorandolo di rosso.





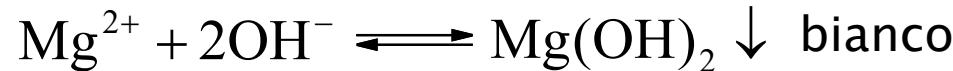
Secondo farmacopea

CALCIUM

- a) To 0.2 mL of a neutral solution containing a quantity of the substance to be examined equivalent to about 0.2 mg of calcium (Ca^{2+}) per millilitre or to 0.2 mL of the prescribed solution add 0.5 mL of a 2 g/L solution of *glyoxal-hydroxyanil R* in *ethanol (96 per cent) R*, 0.2 mL of *dilute sodium hydroxide solution R* and 0.2 mL of *sodium carbonate solution R*. Shake with 1 mL to 2 mL of *chloroform R* and add 1 mL to 2 mL of *water R*. The chloroform layer is coloured red.
- b) Dissolve about 20 mg of the substance to be examined or the prescribed quantity in 5 mL of *acetic acid R*. Add 0.5 mL of *potassium ferrocyanide solution R*. The solution remains clear. Add about 50 mg of *ammonium chloride R*. A white, crystalline precipitate is formed.



- I sali di magnesio sono molto simili ai sali di calcio, così come le reazioni di riconoscimento.
- Alla soluzione acquosa si aggiunge una soluzione di idrossidi alcalini o di $\text{Ba}(\text{OH})_2$, in assenza di sali ammonici, precipita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bianco (meno solubile degli idrossidi di bario e calcio, simile agli idrossidi di alluminio e zinco nella colorazione ma non anfotero!).



- Anche l'ammoniaca in soluzione, in assenza di sali ammonici, precipita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bianco.



- La precipitazione di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ è quantitativa solo in assenza di sali ammonici e se $[\text{OH}^-] > 10^{-4}$.

$$K_{\text{ps}[\text{Mg}(\text{OH})_2]} = 5,61 \cdot 10^{-12}$$

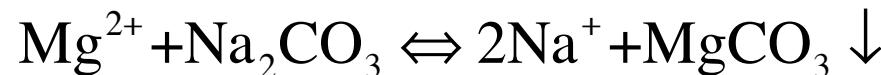
- In presenza di sali ammonici la precipitazione è reversibile a causa della formazione del tampone ammoniacale.



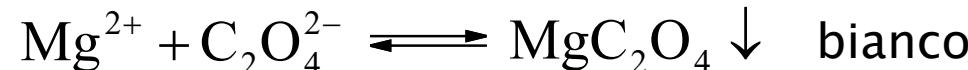
➤ Alla soluzione acquosa, eventualmente acidificata con una soluzione di HNO_3 diluita (evitare la precipitazione di idrossido o altri sali interferenti), viene aggiunta una soluzione di NH_4Cl e NH_3 in eccesso (tampone per evitare la precipitazione dell' idrossido di magnesio). La soluzione rimane limpida, quindi si aggiunge una soluzione di Na_3PO_4 e si ha la formazione di un precipitato bianco insolubile in NH_3 e NH_4Cl , solubile in acidi (grattare le pareti della provetta per indurre la precipitazione)



➤ Un carbonato alcalino precipita MgCO_3 bianco, solubile in acidi minerali ed acido acetico.



➤ L' ossalato ammonico precipita MgC_2O_4 bianco cristallino, finemente suddiviso e difficilmente filtrabile se precipitato a freddo da soluzioni neutre o basiche, facilmente filtrabile se precipitato da soluzioni calde acide per acido acetico o acido ossalico.





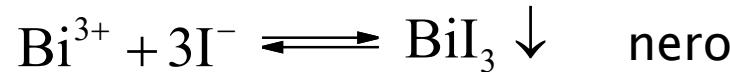
Reazioni analitiche dello ione magnesio

Secondo farmacopea

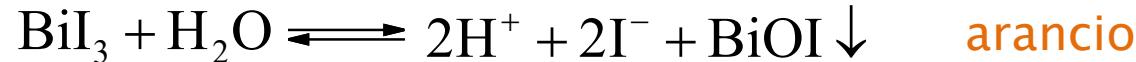
MAGNESIUM

Dissolve about 15 mg of the substance to be examined in 2 mL of *water R* or use 2 mL of the prescribed solution. Add 1 mL of *dilute ammonia R1*. A white precipitate is formed that dissolves on addition of 1 mL of *ammonium chloride solution R*. Add 1 mL of *disodium hydrogen phosphate solution R*. A white crystalline precipitate is formed.

- Lo ioduro di potassio precipita BiI_3 nero, solubile in eccesso di reattivo con formazione dell'anione complesso BiI_4^- di colore arancio.



Per diluizione il complesso si decomponе separando BiI_3 nero che per ulteriore diluizione si trasforma in ioduro di bismutile di colore arancio.



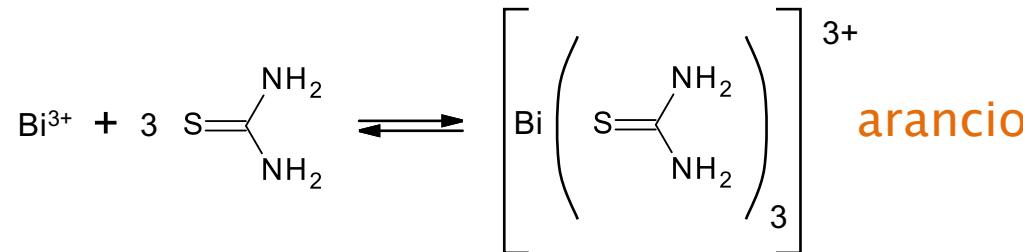
- In soluzione acquosa, trattata con HCl si ha la comparsa di un precipitato bianco o giallino (BiCl_3 non sempre osservabile), che per aggiunta di Na_2S vira al nero-bruno per formazione di Bi_2S_3 .



- In una soluzione acquosa trattata con H_2S si ha formazione di un precipitato nero-bruno di Bi_2S_3 (sotto cappa), solubile a caldo solo in HNO_3 , per formazione del nitrato di bismuto ed ossidazione dello zolfo.



- Una soluzione acquosa, acidificata con HNO_3 trattata con una soluzione al 10% di tiourea si ha una colorazione arancione per formazione di un complesso.





Secondo farmacopea

BISMUTH

- a) To 0.5 g of the substance to be examined add 10 mL of *dilute hydrochloric acid R* or use 10 mL of the prescribed solution. Heat to boiling for 1 min. Cool and filter if necessary. To 1 mL of the solution obtained add 20 mL of *water R*. A white or slightly yellow precipitate is formed which on addition of 0.05 mL to 0.1 mL of *sodium sulfide solution R* turns brown.
- b) To about 45 mg of the substance to be examined add 10 mL of *dilute nitric acid R* or use 10 mL of the prescribed solution. Boil for 1 min. Allow to cool and filter if necessary. To 5 mL of the solution obtained add 2 mL of a 100 g/L solution of *thiourea R*. A yellowish-orange colour or an orange precipitate is formed. Add 4 mL of a 25 g/L solution of *sodium fluoride R*. The solution is not decolorised within 30 min.

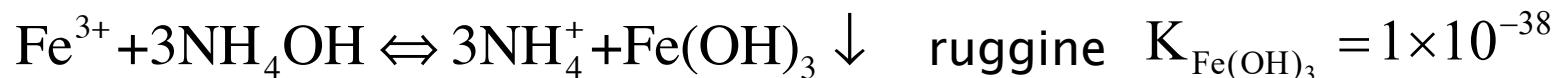
- Ad una soluzione acquosa della sostanza si aggiunge potassio ferrocianuro ($K_4[Fe(CN)_6]$), si forma un precipitato azzurro di $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (blu di prussia) insolubile in HCl diluito, solubile in HCl concentrato.



- Alla soluzione acquosa acidificata con HCl si aggiunge una soluzione di NH_4SCN , si osserva una colorazione rosso-sangue che, per aggiunta di 1 mL di Et_2O passa nella fase organica.



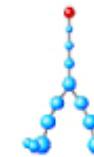
- Ad una soluzione acquosa della sostanza si aggiunge NH_3 , anche in presenza di sali ammonici, precipita $Fe(OH)_3$, insolubile in eccesso di reattivo e solubile in acidi.



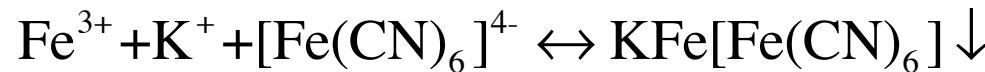
Secondo farmacopea

IRON

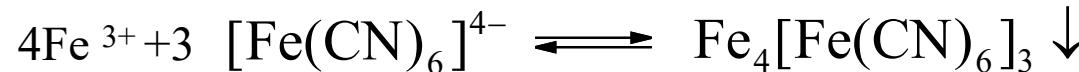
- b) Dissolve a quantity of the substance to be examined equivalent to about 1 mg of iron (Fe^{3+}) in 30 mL of *water R*. To 3 mL of this solution or to 3 mL of the prescribed solution, add 1 mL of *dilute hydrochloric acid R* and 1 mL of *potassium thiocyanate solution R*. The solution is coloured red. Take two portions, each of 1 mL, of the mixture. To one portion add 5 mL of *isoamyl alcohol R* or 5 mL of *ether R*. Shake and allow to stand. The organic layer is coloured pink. To the other portion add 2 mL of *mercuric chloride solution R*. The red colour disappears.
- c) Dissolve a quantity of the substance to be examined equivalent to not less than 1 mg of iron (Fe^{3+}) in 1 mL of *water R* or use 1 mL of the prescribed solution. Add 1 mL of *potassium ferrocyanide solution R*. A blue precipitate is formed that does not dissolve on addition of 5 mL of *dilute hydrochloric acid R*.



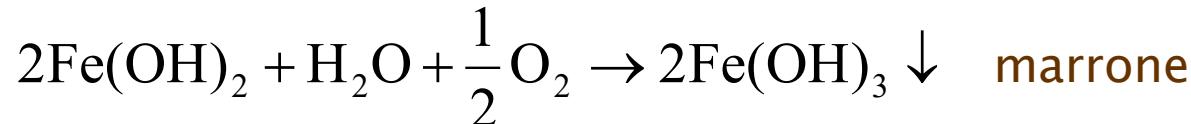
- Ad una soluzione acquosa della sostanza si aggiunge potassio ferricianuro ($K_3[Fe(CN)_6]$), si forma un precipitato azzurro di $KFe[Fe(CN)_6]$ (blu di Turnbull) insolubile in HCl.



Blu di
Turnbull o
blu di
Prussia



- Alla soluzione acquosa della sostanza si aggiunge NaOH diluito, compare un precipitato verde chiaro di $Fe(OH)_2$ che rapidamente, per agitazione, vira al verde scuro e quindi al marrone per ossidazione a $Fe(OH)_3$.



- Ad una soluzione acquosa della sostanza si aggiunge NH_3 , (in assenza di sali ammonici), precipita quantitativamente Fe(OH)_2 .



Secondo farmacopea

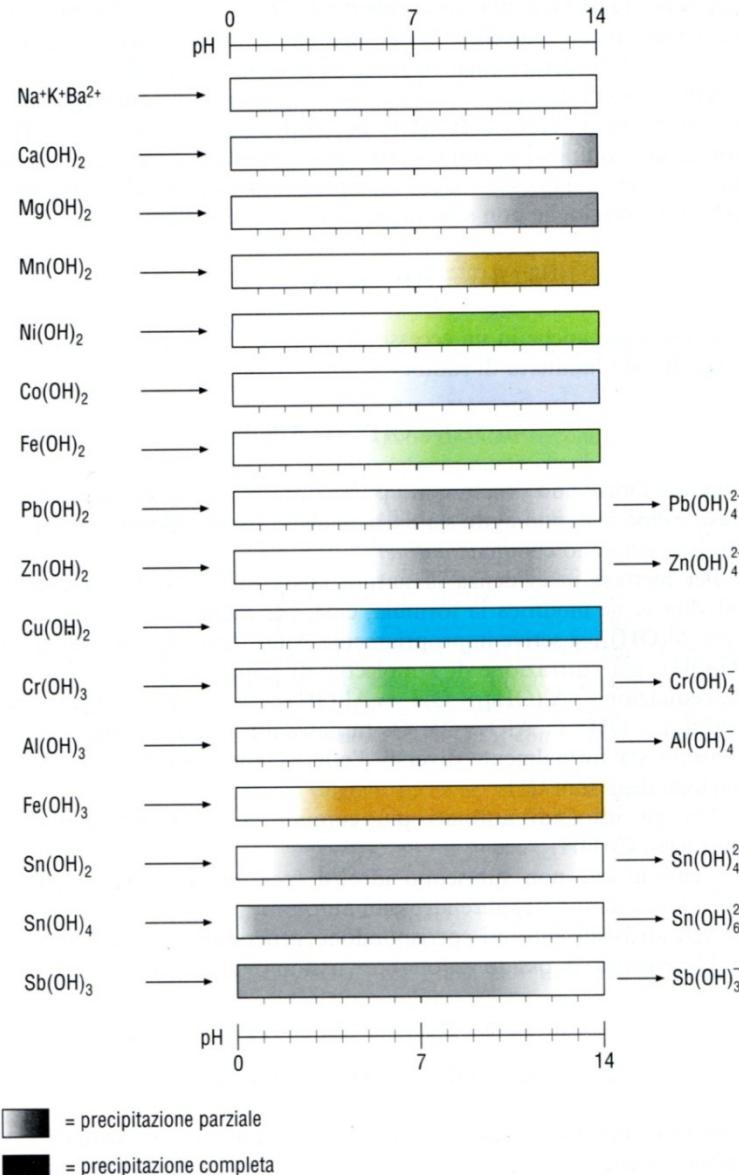
$$K_{\text{Fe(OH)}_2} = 1 \times 10^{-15}$$

IRON

a) Dissolve a quantity of the substance to be examined equivalent to about 10 mg of iron (Fe^{2+}) in 1 mL of *water R* or use 1 mL of the prescribed solution. Add 1 mL of *potassium ferricyanide solution R*. A blue precipitate is formed that does not dissolve on addition of 5 mL of *dilute hydrochloric acid R*.



TABELLA 9-6 pH di precipitazione degli idrossidi.



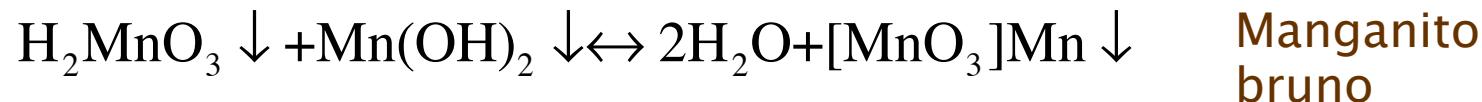
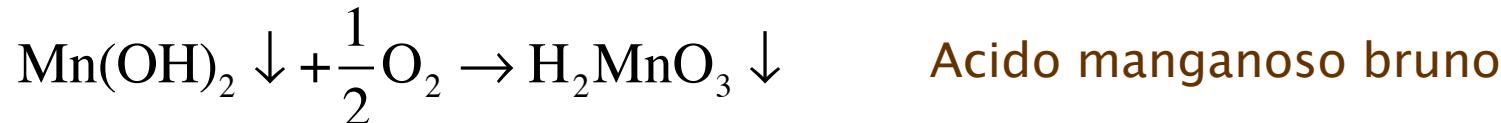
- Saggio alla fiamma: colore rosso carminio.
Se è presente il sodio usare il vetro al cobalto (assorbe il sodio ma fa passare l'emissione del litio).



Litio

Reazioni analitiche dello ione manganese

- Gli idrossidi alcalini provocano la precipitazione di $\text{Mn}(\text{OH})_2$ bianco, che all'aria si ossida e imbrunisce a dare manganito.

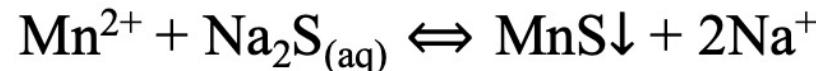


- In soluzione ammoniacale, in assenza di sali ammonici, si ha la precipitazione incompleta di $\text{Mn}(\text{OH})_2$.



Reazioni analitiche dello ione manganese

- Il solfuro ammonico provoca la precipitazione di MnS idrato di colore rosa.



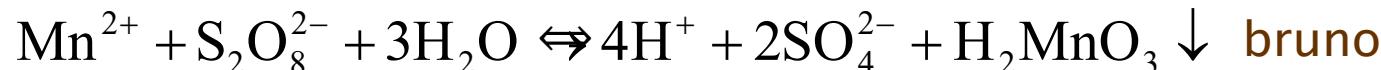
rosa

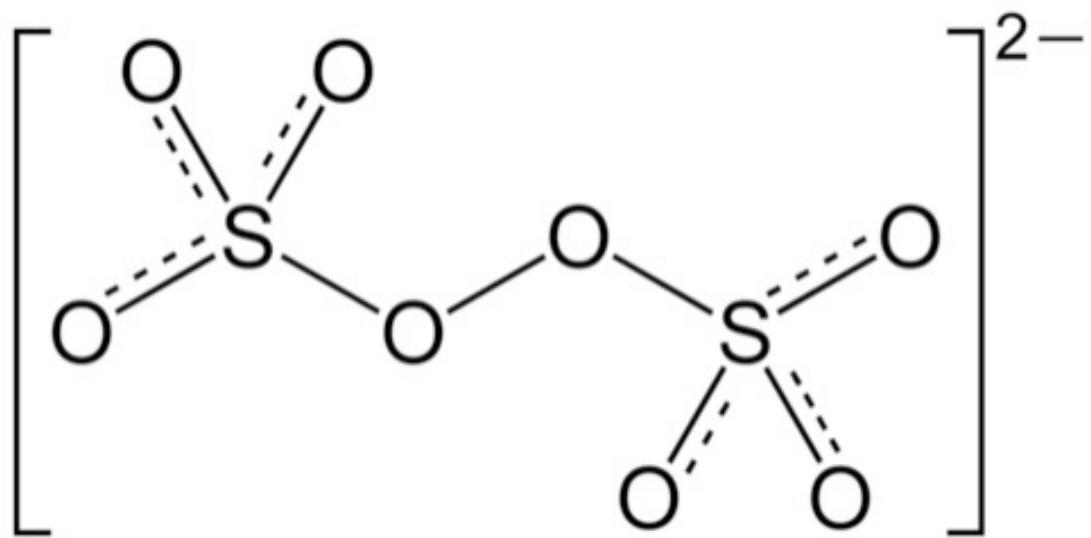
- La soluzione acquosa della sostanza viene acidificata con HNO_3 6M, si aggiunge NaBiO_3 solido fino a che rimane un po' di solido indisciolto, si ha la comparsa di una colorazione violetta dovuta a MnO_4^- .



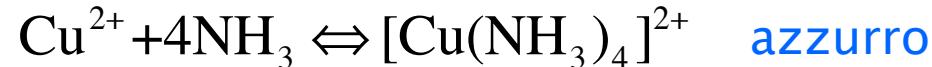
violetto

- Una soluzione acquosa calda della sostanza, acidificata con H_2SO_4 , in presenza di ammonio persolfato lascia precipitare subito acido manganoso e poi con un eccesso si ha la formazione di permanganato violetto.

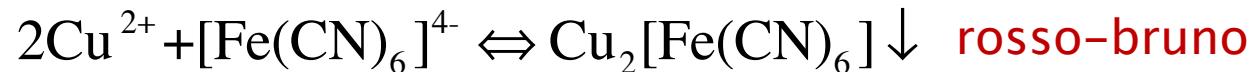




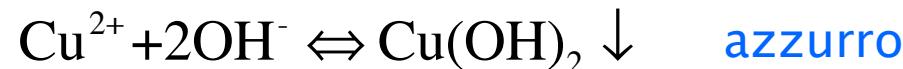
- Saggio alla fiamma: colore verde-azzurro.
- Trattare la soluzione della sostanza in esame con NH_3 15M fino a pH alcalino, quindi aggiungere alcune gocce di eccesso, si ha la formazione del complesso tetraaminorame che ha una colorazione azzurro intenso.



- Da una soluzione acquosa neutra o acida della sostanza in esame trattata con $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ precipita $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ rosso-bruno.



- Trattando una soluzione con NaOH diluito precipita $\text{Cu}(\text{OH})_2$ azzurro.



- Saggio alla fiamma: colore giallo persistente.
- Ad una soluzione basica o neutra della sostanza in esame si aggiunge un eguale volume di soluzione di $K[Sb(OH)_6]$, si scalda e si forma un solido bianco cristallino la cui formazione viene accelerata sfregando con una bacchettina di vetro le pareti del recipiente. Interferiscono tutti i metalli tranne i metalli alcalini.



Secondo farmacopea

SODIUM

- a) Dissolve 0.1 g of the substance to be examined in 2 mL of *water R* or use 2 mL of the prescribed solution. Add 2 mL of a 150 g/L solution of *potassium carbonate R* and heat to boiling. No precipitate is formed. Add 4 mL of *potassium pyroantimonate solution R* and heat to boiling. Allow to cool in iced water and if necessary rub the inside of the test-tube with a glass rod. A dense white precipitate is formed.
- b) Dissolve a quantity of the substance to be examined equivalent to about 2 mg of sodium (Na^+) in 0.5 mL of *water R* or use 0.5 mL of the prescribed solution. Add 1.5 mL of *methoxyphenylacetic reagent R* and cool in ice-water for 30 min. A voluminous, white, crystalline precipitate is formed. Place in water at 20 °C and stir for 5 min. The precipitate does not disappear. Add 1 mL of *dilute ammonia R1*. The precipitate dissolves completely. Add 1 mL of *ammonium carbonate solution R*. No precipitate is formed.