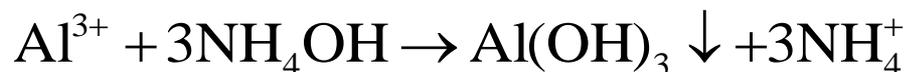




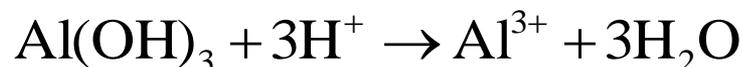
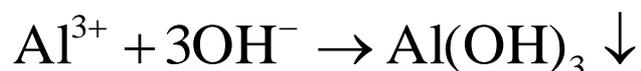
Reazioni analitiche dello ione alluminio

- L'ammoniaca in soluzione acquosa provoca la precipitazione dell'idrossido $\text{Al}(\text{OH})_3$ bianco gelatinoso.

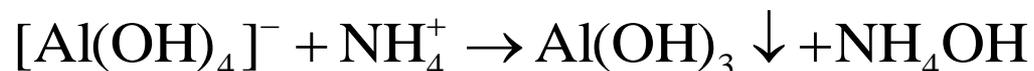


L'idrossido precipitato è quasi insolubile in eccesso di reattivo ed è **insolubile in presenza di NH_4Cl** .

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

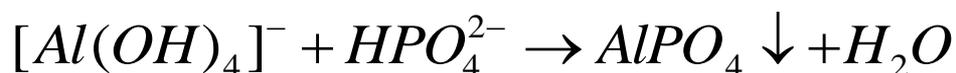


- Per aggiunta di NH_4Cl alle soluzioni di alluminato, a caldo, riprecipita $\text{Al}(\text{OH})_3$.



Reazioni analitiche dello ione alluminio

- Gli idrossidi alcalini provocano la precipitazione di $\text{Al}(\text{OH})_3$ 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 di AlPO_4 .



Secondo farmacopea

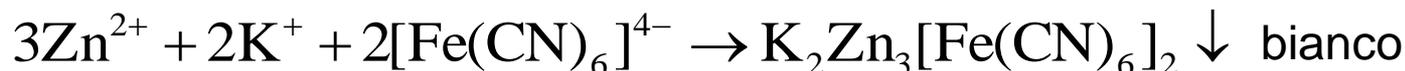
ALUMINIUM

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.

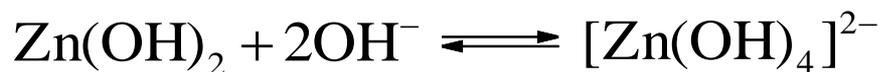


Reazioni analitiche dello ione zinco

- Per trattamento della soluzione acquosa con una soluzione di $K_4[Fe(CN)_6]$ si forma un precipitato bianco o bianco-verde **insolubile in HCl**.



- 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 Na_2S si forma ZnS come fiocchi bianchi.



- In presenza di NH_3 $Zn(OH)_2$ non precipita perché si forma un catione complesso solubile.





Reazioni analitiche dello ione zinco

Secondo farmacopea

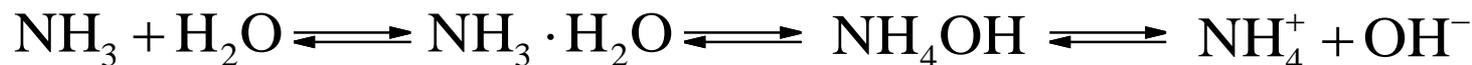
ZINC

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.



Reazioni analitiche dello ione ammonio

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 ed alcune gocce di acqua ad una punta di spatola di sostanza si avverte odore di ammoniaca.



CaO libera la base debole ammoniaca dai suoi sali.

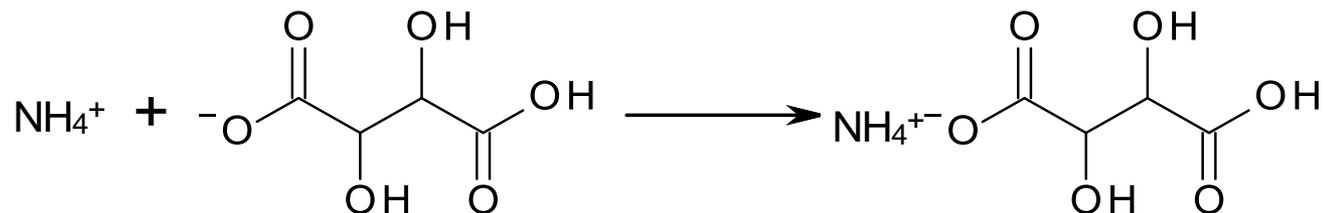
- Le basi forti e le basi di media forza (OH^-) fanno sviluppare, a caldo, da tutti i composti ammoniaci ammoniaca gassosa:



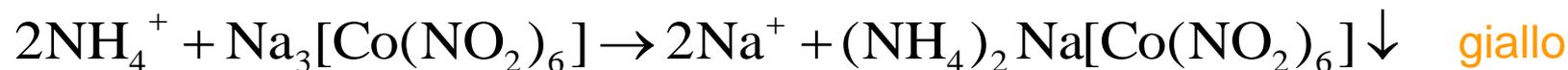
L'ammoniaca si riconosce sia per l'odore caratteristico, sia per la reazione basica che rende azzurra la cartina indicatrice, sia per i fumi bianchi di NH_4Cl che forma a contatto di vapori di HCl .

Reazioni analitiche dello ione ammonio

- L'acido tartarico produce, in soluzioni neutre o acetice 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 sia in alcali.



- Ad una soluzione acquosa si aggiunge HCl 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.





Reazioni analitiche dello ione ammonio

Secondo farmacopea

AMMONIUM SALTS

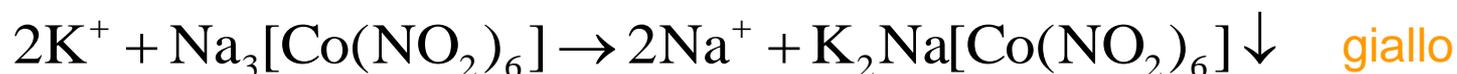
To the prescribed solution add 0.2 g of *magnesium oxide R*. Pass a current of air through the mixture and direct the gas that escapes just beneath the surface of a mixture of 1 mL of 0.1 M *hydrochloric acid* and 0.05 mL of *methyl red solution R*. The colour of the indicator changes to yellow. On addition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

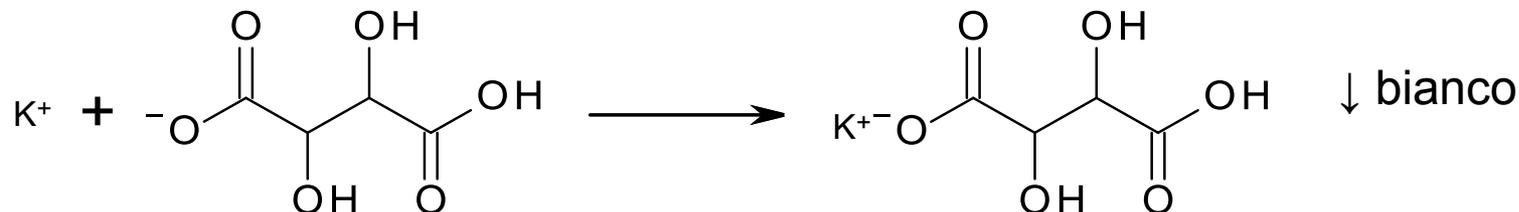
Reazioni analitiche dello ione potassio

- 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 ammoniacali 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.





Reazioni analitiche dello ione potassio

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.

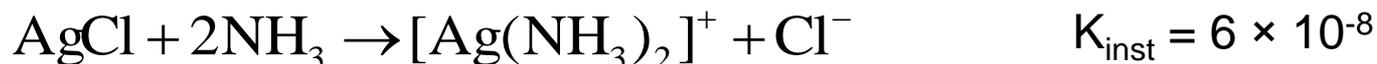


Reazioni analitiche dello ione argento (in laboratorio non analizzerete sali d'argento)

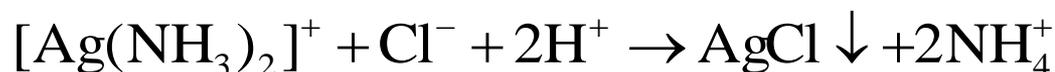
- L'acido cloridrico ed i cloruri precipitano AgCl bianco caseoso, molto poco solubile in acqua pura, specie a caldo, insolubile se in presenza di un lieve eccesso di HCl o AgNO₃ (azione dello ione comune).



AgCl è insolubile in HNO₃ ma è solubile in NH₃ perché si forma il catione complesso diamminoargento.



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



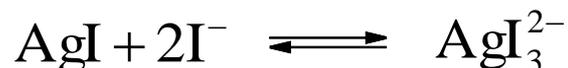


Reazioni analitiche dello ione argento

- 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, solubile in soluzione molto concentrata di ioduri alcalini.





Reazioni analitiche dello ione argento

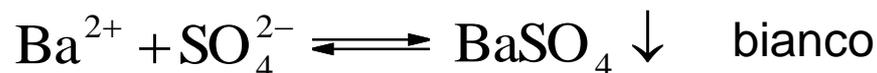
Secondo farmacopea

SILVER

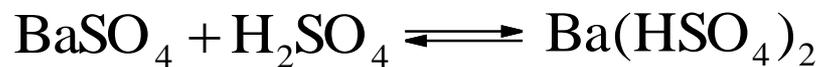
Dissolve about 10 mg of the substance to be examined in 10 mL of *water R* or use 10 mL of the prescribed solution. Add 0.3 mL of *hydrochloric acid R1*. A curdled, white precipitate is formed that dissolves on addition of 3 mL of *dilute ammonia R1*.

Reazioni analitiche dello ione bario

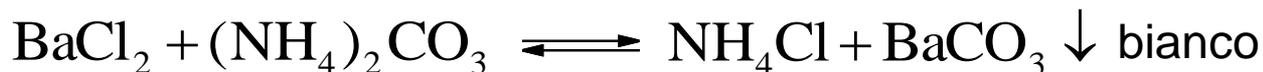
- Alla fiamma i sali di bario danno colore verde chiaro.
- L'acido solforico ed i solfati alcalini precipitano, anche da soluzioni molto diluite, BaSO_4 bianco, praticamente insolubile in acqua, in acido concentrato a freddo e parzialmente solubile a caldo.



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



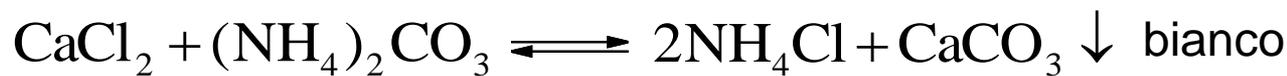
- Il carbonato d'ammonio produce un precipitato di BaCO_3 bianco, nelle stesse condizioni in cui precipita il calcio. BaCO_3 è solubile in acidi minerali ed in acido acetico.



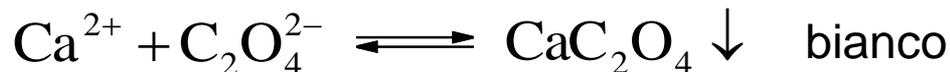
- $\text{Ba}(\text{OH})_2$ precipita a pH~13.

Reazioni analitiche dello ione calcio

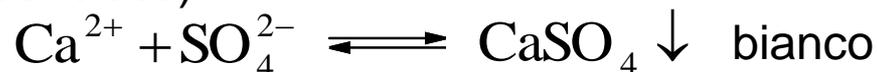
- Al saggio alla fiamma impartisce una colorazione rosso mattone.
- Il carbonato d'ammonio, in presenza di ammoniaca, precipita CaCO_3 bianco fioccoso, che diventa cristallino lentamente a freddo e rapidamente a caldo. CaCO_3 è solubile in acidi minerali ed in acido acetico.



- L'ossalato d'ammonio 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.



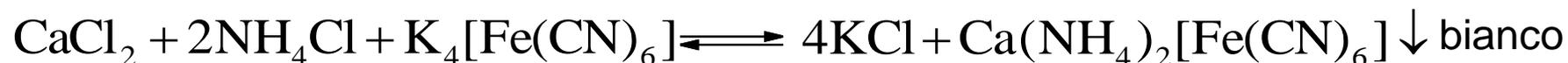
- Per aggiunta di Na_2SO_4 , CaSO_4 precipita come solido bianco; proprio come BaSO_4 non si scioglie né in acidi né in basi (**la precipitazione è più "sicura" con ac. solforico concentrato**).



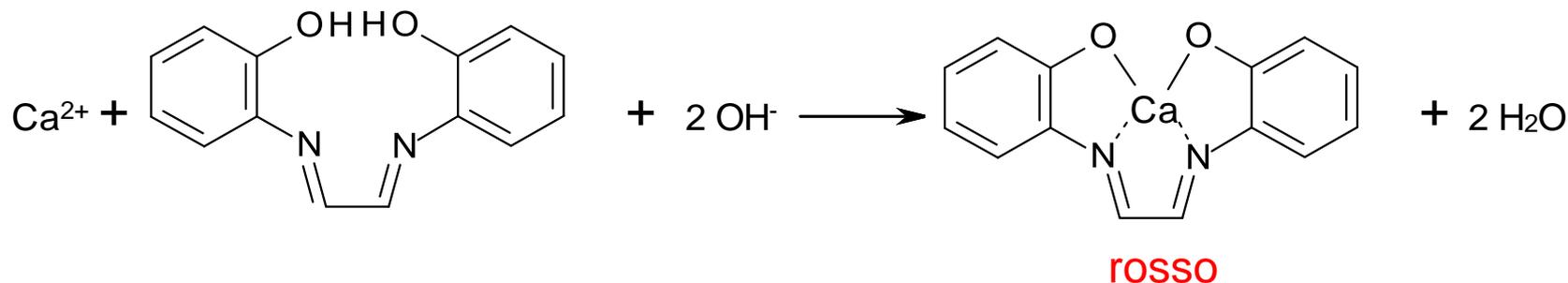
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ precipita per aggiunta di $\text{Na}(\text{OH})$ a $\text{pH} > 11$.

Reazioni analitiche dello ione calcio

- 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 (differenza dallo ione Zn^{2+})**, precipita il ferrocianuro di calcio e ammonio bianco cristallino.



- In una soluzione acquosa di ioni Ca^{2+} miscelata con una soluzione alcolica di gliossalidrossianile ed una soluzione di $NaOH$ e Na_2CO_3 si ha la formazione del complesso tra il gliossalidrossianile ed il calcio, complesso che viene estratto dal $CHCl_3$ colorandolo di rosso.





Reazioni analitiche dello ione calcio

Secondo farmacopea

CALCIUM

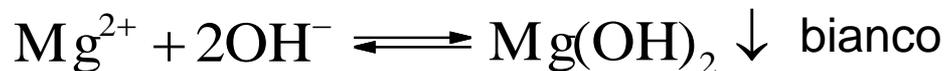
a) To 0.2 mL of a neutral solution containing a quantity of the substance to be examined equivalent to about 0.2 mg of calcium (Ca^{2+}) per millilitre or to 0.2 mL of the prescribed solution add 0.5 mL of a 2 g/L solution of *glyoxal-hydroxyanil R* in *ethanol (96 per cent) R*, 0.2 mL of *dilute sodium 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.



Reazioni analitiche dello ione magnesio

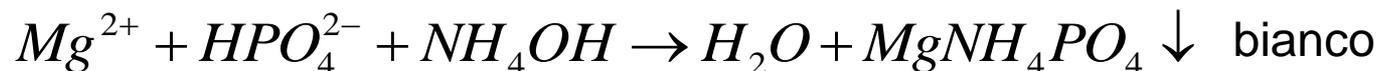
- I sali di magnesio sono molto simili ai sali di calcio, così come le loro reazioni di riconoscimento.
- Alla soluzione acquosa si aggiunge una soluzione di idrossidi alcalini o di $\text{Ba}(\text{OH})_2$, in assenza di sali ammoniaci, precipita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bianco.



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



- Alla soluzione acquosa, **eventualmente acidificata con una soluzione di HNO_3 diluita**, viene aggiunta **una soluzione di NH_4Cl e NH_3 in eccesso**. La soluzione rimane limpida, quindi si aggiunge una soluzione di Na_2HPO_4 e si ha la formazione di un precipitato bianco insolubile in NH_3 e NH_4Cl , solubile in acidi.





Reazioni analitiche dello ione magnesio

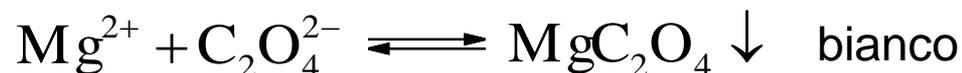
- La precipitazione di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ è quantitativa solo in assenza di sali ammoniaci e se $[\text{OH}^-] > 10^{-2}$.

$$K_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 1.2 \times 10^{-7}$$

- In presenza di sali ammoniaci la precipitazione è reversibile perché sono sufficienti gli ioni NH_4^+ per rendere incompleta la precipitazione.

$$K_{\text{BNH}_4} = 1.8 \times 10^{-5}$$

- L'ossalato d'ammonio 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.

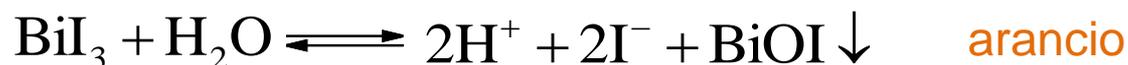


Reazioni analitiche dello ione bismuto

- 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 decompone separando BiI_3 nero che per ulteriore diluizione si trasforma in ioduro basico (ioduro di bismutite) di colore arancio.

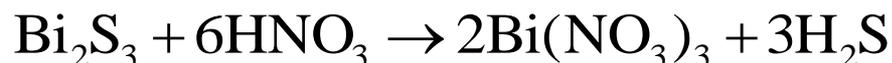


- IPer trattamento della sostanza con HCl si ha comparsa di un precipitato bianco o giallino (**può essere necessario riscaldamento o diluizione**), che per aggiunta di Na_2S vira al nero-bruno per formazione di Bi_2S_3 .

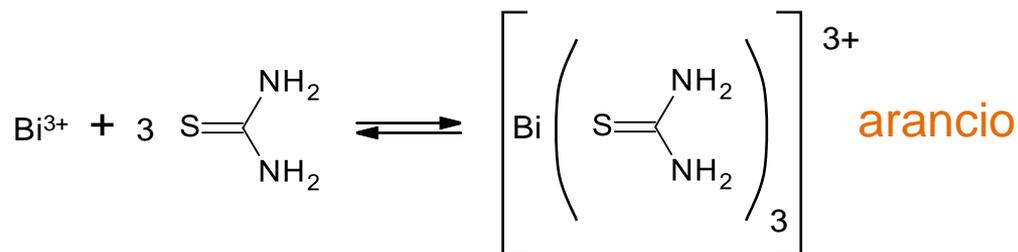


Reazioni analitiche dello ione bismuto

- In una soluzione acquosa trattata con H_2S si ha formazione di un precipitato nero-bruno di Bi_2S_3 , solubile a caldo solo in HNO_3 , per formazione del nitrato di bismuto.



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





Reazioni analitiche dello ione bismuto

Secondo farmacopea

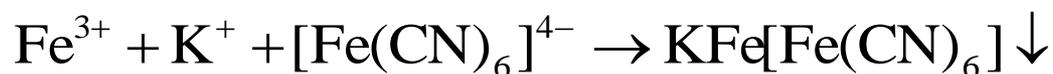
BISMUTH

- 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.

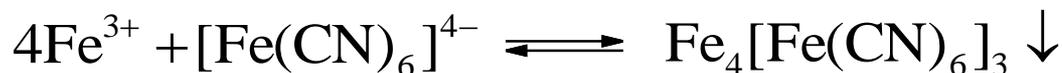


Reazioni analitiche dello ione ferro (III)

- 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.



Blu di
Prussia



- 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.

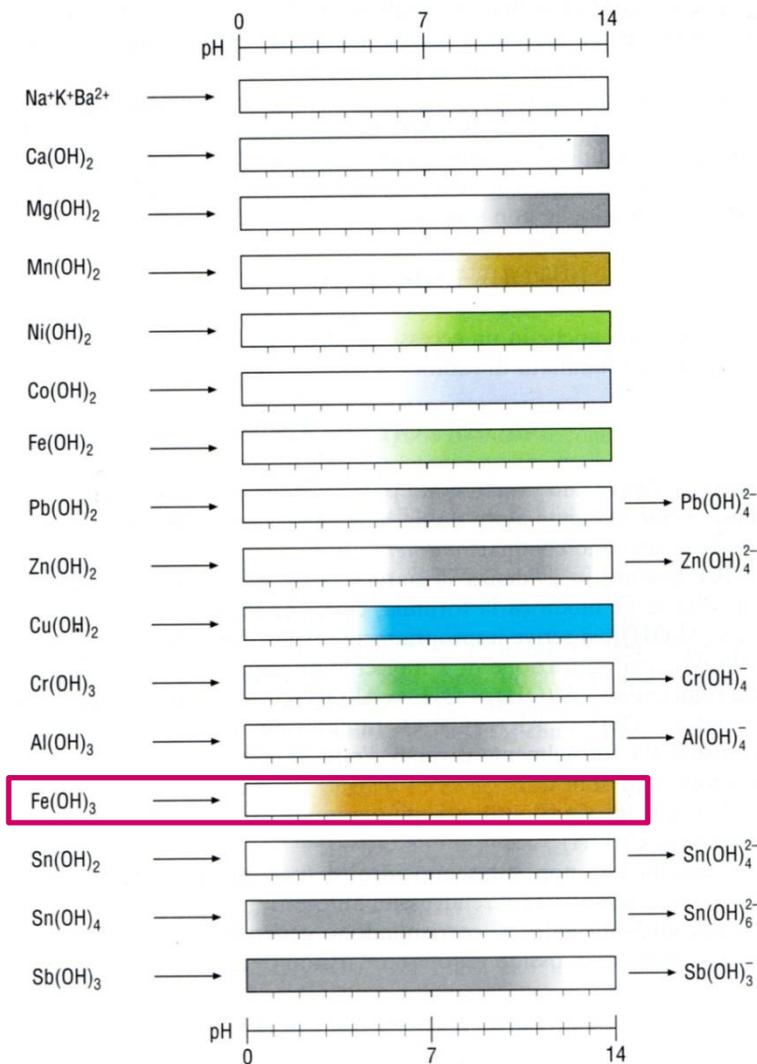


- Ad una soluzione acquosa della sostanza si aggiunge NH_3 , anche in presenza di sali ammoniacali, precipita $Fe(OH)_3$, insolubile in eccesso di reattivo e solubile in acidi.





TABELLA 9-6 pH di precipitazione degli idrossidi.



= precipitazione parziale
 = precipitazione completa



Reazioni analitiche dello ione ferro (III)

Secondo farmacopea

IRON

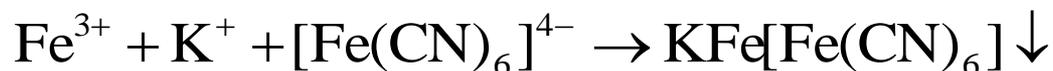
b) Dissolve a quantity of the substance to be examined equivalent to about 1 mg of iron (Fe^{3+}) in 30 mL of *water R*. To 3 mL of this solution or to 3 mL of the prescribed solution, add 1 mL of *dilute hydrochloric acid R* and 1 mL of *potassium thiocyanate solution R*. The solution is coloured red. 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*.



Reazioni analitiche dello ione ferro (II)

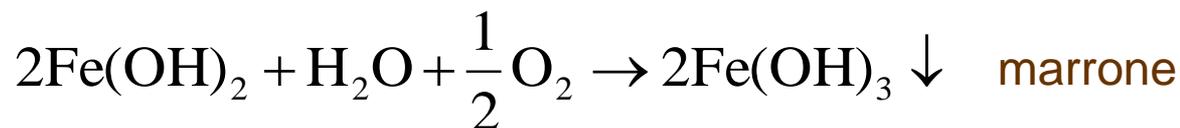
- Ad una soluzione acquosa della sostanza si aggiunge potassio ferricianuro ($K_3[Fe(CN)_6]$), si forma il blu di Prussia di $KFe[Fe(CN)_6]$ (blu di Turnbull) insolubile in HCl.



Blu di
Prussia



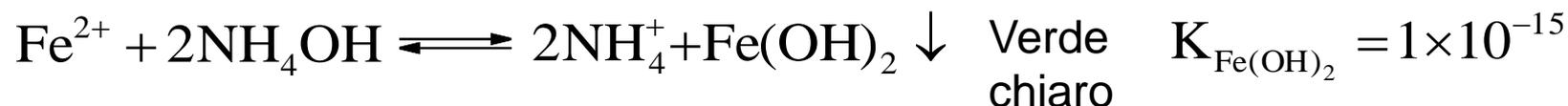
- Alla soluzione acquosa della sostanza si aggiunge NaOH diluito, compare un precipitato verde chiaro di $Fe(OH)_2$ che rapidamente, per agitazione, vira al verde scuro e quindi al marrone per ossidazione a $Fe(OH)_3$.





Reazioni analitiche dello ione ferro (II)

- Ad una soluzione acquosa della sostanza si aggiunge NH_3 , in assenza di sali ammoniacali, precipita $\text{Fe}(\text{OH})_2$.



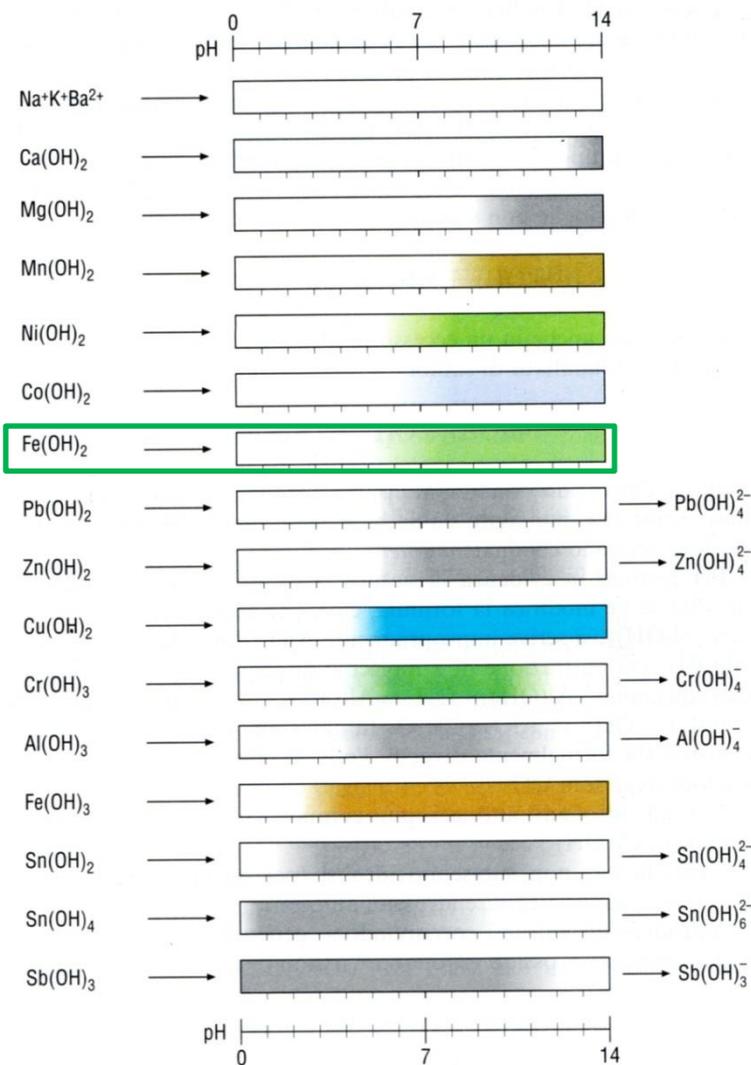
Secondo farmacopea

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.

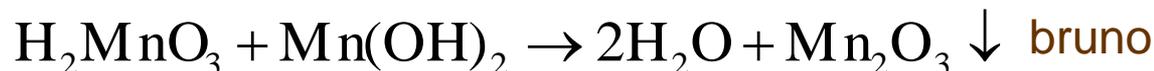
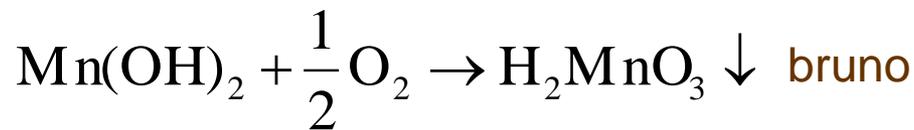


= precipitazione parziale
 = precipitazione completa



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 prima acido manganoso e poi triossido di manganese.

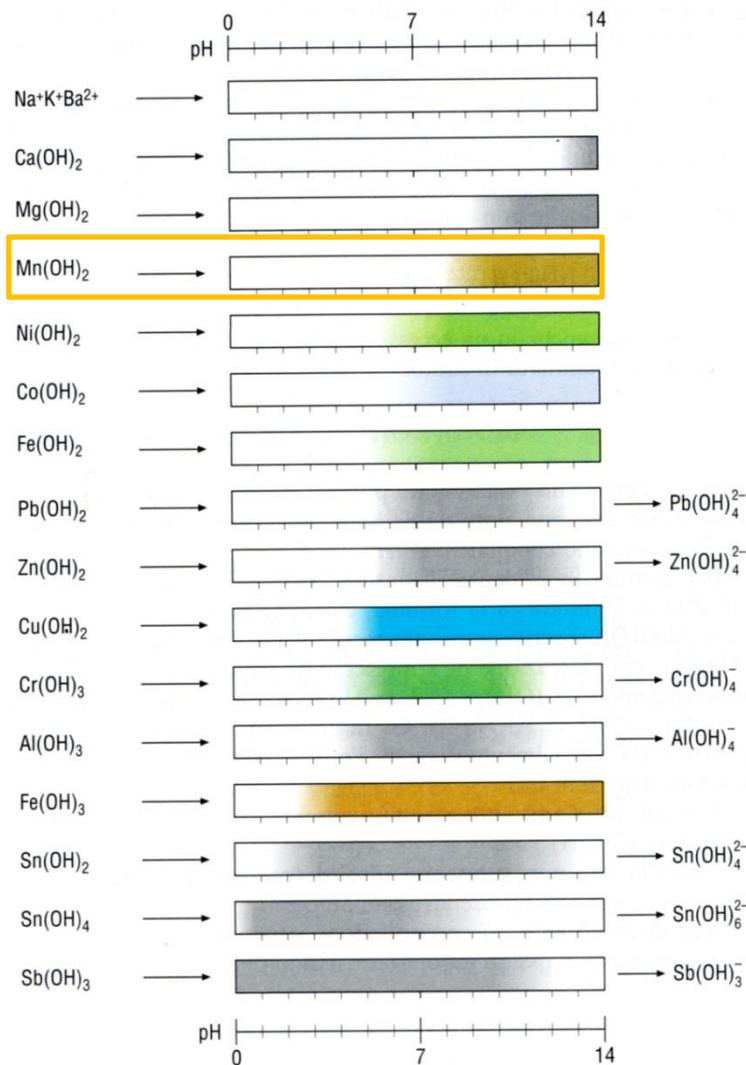


- In soluzione ammoniacale, in assenza di sali ammoniaci, si ha la precipitazione incompleta di $\text{Mn}(\text{OH})_2$.





TABELLA 9-6 pH di precipitazione degli idrossidi.

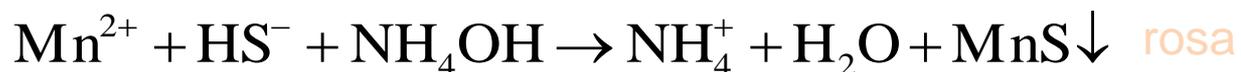


▬ = precipitazione parziale
▬ = precipitazione completa



Reazioni analitiche dello ione manganese

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



- La soluzione acquosa della sostanza viene acidificata con HNO₃ 6M, si aggiunge NaBiO₃ solido fino a che rimane un po' di solido indisciolto, si ha la comparsa di una colorazione violetta dovuta a MnO₄⁻.



- Una soluzione acquosa calda della sostanza, acidificata con H₂SO₄, in presenza di ammonio persolfato lascia precipitare subito acido manganoso e poi si ha la formazione di permanganato violetto.



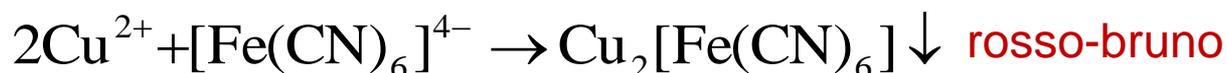


Reazioni analitiche dello ione rame

- 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.

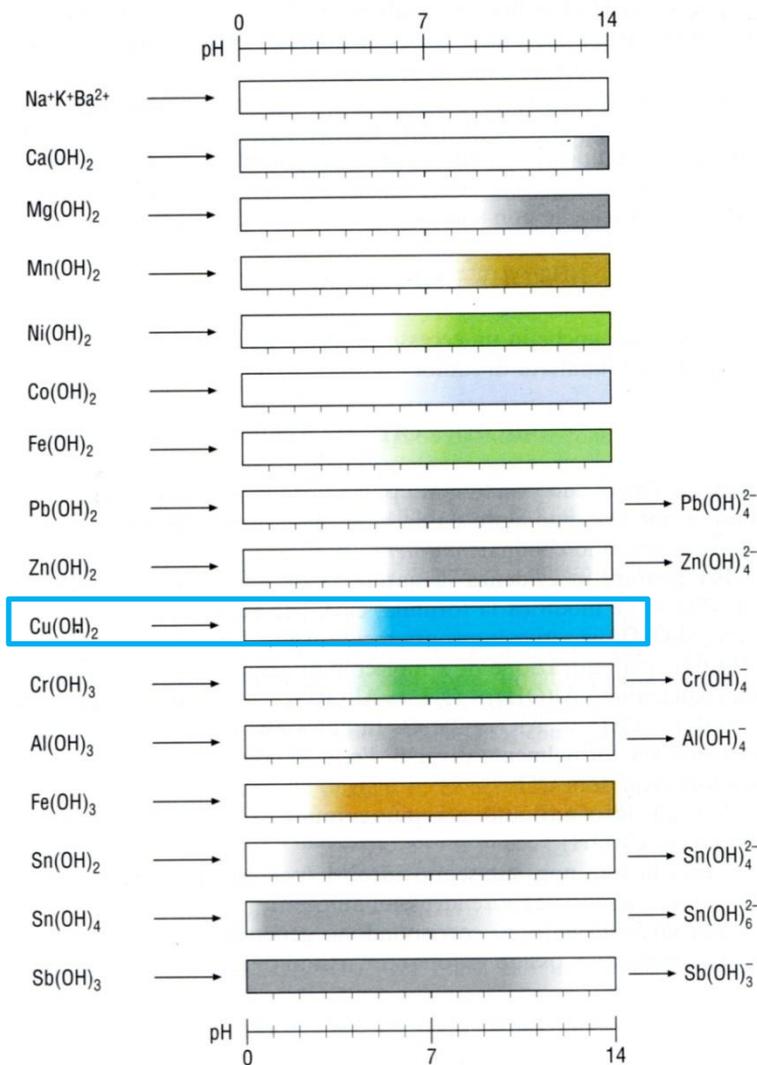


- Trattando una soluzione con NaOH diluito precipita $\text{Cu}(\text{OH})_2$ azzurro.





TABELLA 9-6 pH di precipitazione degli idrossidi.



= precipitazione parziale
 = precipitazione completa

Reazioni analitiche dello ione litio

- Saggio alla fiamma: colore rosso carminio.
Se è presente il sodio usare il vetro al cobalto.



Litio



Reazioni analitiche dello ione sodio

- 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.

