

Reazioni analitiche dello ione acetato

Gli acetati trattati con acidi più forti dell'acido acetico formano acido acetico, un liquido incolore, volatile che odora di aceto. Il composto generalmente utilizzato per spostare questo equilibrio è KHSO_4 solido.

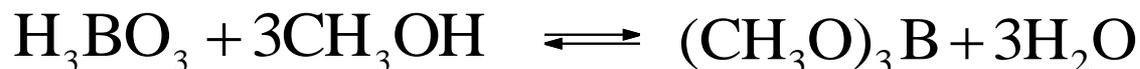
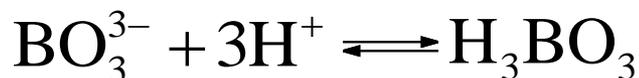
Secondo farmacopea

ACETATES

- a) Heat the substance to be examined with an equal quantity of *oxalic acid R*. Acid vapours with the characteristic odour of acetic acid are liberated, showing an acid reaction (2.2.4).
- b) Dissolve about 30 mg of the substance to be examined in 3 mL of *water R* or use 3 mL of the prescribed solution. Add successively 0.25 mL of *lanthanum nitrate solution R*, 0.1 mL of 0.05 M iodine and 0.05 mL of *dilute ammonia R2*. Heat carefully to boiling. Within a few minutes a blue precipitate is formed or a dark blue colour develops.

Reazioni analitiche dello ione borato

- Al saggio alla fiamma impartisce una colorazione verde dopo trattamento con HCl 6 M per liberare acido borico. Nel caso però il borato analizzato fosse un borato di sodio la colorazione della fiamma sarebbe mascherata dalla fiamma giallo-arancio molto intensa dovuta allo ione sodio, quindi questo test non sarebbe diagnostico.
- Un test più diagnostico è quello effettuato in crogiolo di porcellana tritutando la polvere con 1-2 mL di metanolo e 2 gocce di acido solforico concentrato. H_2SO_4 sposta l'equilibrio verso l'acido borico che reagisce con il metanolo formando un estere metilico volatile. Incendiando la miscela sul Bunsen si osserva una fiamma di colore verde data dal trimetil borato.



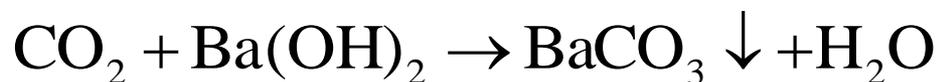
- In soluzione acquosa i vari acidi del boro HBO_2 metaborico, H_3BO_3 borico $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ tetraborico sono in equilibrio, quindi lo ione borato si può indicare in vari modi.

Reazioni analitiche dello ione carbonato e bicarbonato

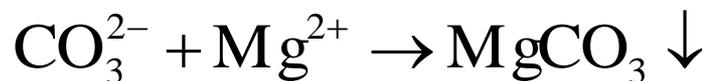
- Il solido trattato con qualche goccia di HCl 2M sviluppa effervescenza dovuta al rilascio di CO₂.



- Utilizzando l'apparecchio a due bolle e ponendo nella provetta solido con acqua e acido acetico e nelle bolle una soluzione di idrossido di bario si sviluppa effervescenza legata alla formazione di CO₂ che, se riscaldato, sale nell'apparecchio a due bolle e fa precipitare BaCO₃ bianco che si ridiscioglie per aggiunta di acido acetico.



- Trattati con una soluzione di MgSO₄ i carbonati precipitano a temperatura ambiente; i bicarbonati no, solo dopo ebollizione precipita il carbonato di magnesio.



- Qualche goccia di fenolftaleina colora la soluzione acquosa del carbonato di fucsia, mentre nel caso del bicarbonato la soluzione rimane invariata o si colora solo lievemente. **(La fenolftaleina è un indicatore acido/base, non un reattivo specifico per carbonati e bicarbonati!!!)**

Secondo farmacopea

CARBONATES AND BICARBONATES

Introduce into a test-tube 0.1 g of the substance to be examined and suspend in 2 mL of *water R* or use 2 mL of the prescribed solution. Add 3 mL of *dilute acetic acid R*. Close the tube immediately using a stopper fitted with a glass tube bent twice at right angles. The solution or the suspension becomes effervescent and gives off a colourless and odourless gas. Heat gently and collect the gas in 5 mL of *barium hydroxide solution R*. A white precipitate is formed that dissolves on addition of an excess of *hydrochloric acid R1*.

Reazioni analitiche dello ione cloruro

- Trattato, in ambiente acido, con AgNO_3 si forma un precipitato bianco caseoso fotosensibile che si ridiscioglie in ammoniaca diluita per formazione del complesso $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Da questa soluzione riprecipita il cloruro d'argento per acidificazione con HNO_3 .



CHLORIDES

a) Dissolve in 2 mL of *water R* a quantity of the substance to be examined equivalent to about 2 mg of chloride (Cl^-) or use 2 mL of the prescribed solution. Acidify with *dilute nitric acid R* and add 0.4 mL of *silver nitrate solution R1*. Shake and allow to stand. A curdled, white precipitate is formed. Centrifuge and wash the precipitate with three quantities, each of 1 mL, of *water R*. Carry out this operation rapidly in subdued light, disregarding the fact that the supernatant solution may not become perfectly clear. Suspend the precipitate in 2 mL of *water R* and add 1.5 mL of *ammonia R*. The precipitate dissolves easily with the possible exception of a few large particles which dissolve slowly.

b) Introduce into a test-tube a quantity of the substance to be examined equivalent to about 15 mg of chloride (Cl^-) or the prescribed quantity. Add 0.2 g of *potassium dichromate R* and 1 mL of *sulfuric acid R*. Place a filter-paper strip impregnated with 0.1 mL of *diphenylcarbazide solution R* over the opening of the test-tube. The paper turns violet-red. The impregnated paper must not come into contact with the potassium dichromate.

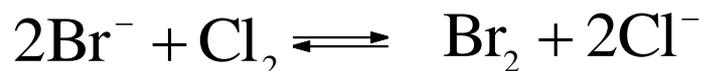
Secondo farmacopea

Reazioni analitiche dello ione bromuro

- Trattato, in ambiente acido per HNO_3 , con AgNO_3 si forma un precipitato giallo chiaro caseoso che si ridiscioglie in ammoniaca concentrata per formazione del complesso $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Da questa soluzione si riprecipita il bromuro d'argento per acidificazione con HNO_3



- Si ossida a bromo con acqua di cloro (o ipoclorito alcalino) a causa del maggior potere ossidante del cloro. Il bromo si evidenzia mediante un solvente organico (diclorometano) che assume una colorazione giallo bruna



- Trattando il solido con poco KHSO_4 si sviluppano vapori gialli di Br_2





Secondo farmacopea

BROMIDES

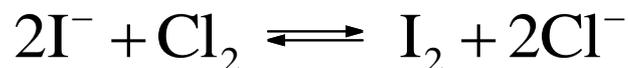
- a) Dissolve in 2 mL of *water R* a quantity of the substance to be examined equivalent to about 3 mg of bromide (Br^-) or use 2 mL of the prescribed solution. Acidify with *dilute nitric acid R* and add 0.4 mL of *silver nitrate solution R1*. Shake and allow to stand. A curdled, pale yellow precipitate is formed. Centrifuge and wash the precipitate with three quantities, each of 1 mL, of *water R*. Carry out this operation rapidly in subdued light disregarding the fact that the supernatant solution may not become perfectly clear. Suspend the precipitate obtained in 2 mL of *water R* and add 1.5 mL of *ammonia R*. The precipitate dissolves with difficulty.
- b) Introduce into a small test-tube a quantity of the substance to be examined equivalent to about 5 mg of bromide (Br^-) or the prescribed quantity. Add 0.25 mL of *water R*, about 75 mg of *lead dioxide R*, 0.25 mL of *acetic acid R* and shake gently. Dry

Reazioni analitiche dello ione ioduro

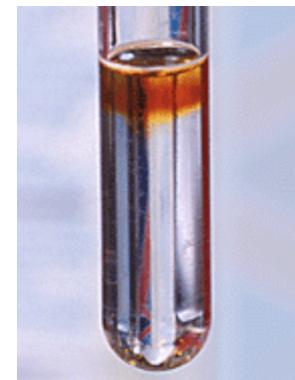
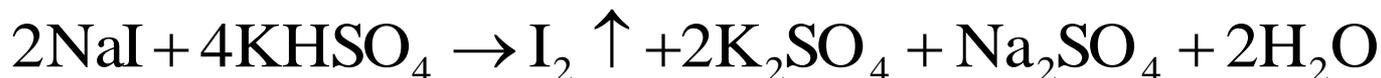
- Trattato, in ambiente acido, con AgNO_3 si forma un precipitato giallo caseoso che non si ridiscioglie nè in ammoniaca concentrata nè in HNO_3 .



- Si ossida a iodio con acqua di cloro (o ipoclorito alcalino) a causa del maggior potere ossidante del cloro. Lo iodio si evidenzia mediante un solvente organico (diclorometano) che assume una colorazione violetta



- Trattando il solido con poco KHSO_4 si sviluppano vapori viola di I_2





Secondo farmacopea

IODIDES

a) Dissolve a quantity of the substance to be examined equivalent to about 4 mg of iodide (I^-) in 2 mL of *water R* or use 2 mL of the prescribed solution. Acidify with *dilute nitric acid R* and add 0.4 mL of *silver nitrate solution R1*. Shake and allow to stand. A curdled, pale-yellow precipitate is formed. Centrifuge and wash with three quantities, each of 1 mL, of *water R*. Carry out this operation rapidly in subdued light disregarding the fact that the supernatant solution may not become perfectly clear. Suspend the precipitate in 2 mL of *water R* and add 1.5 mL of *ammonia R*. The precipitate does not dissolve.

b) To 0.2 mL of a solution of the substance to be examined containing about 5 mg of iodide (I^-) per millilitre, or to 0.2 mL of the prescribed solution, add 0.5 mL of *dilute sulfuric acid R*, 0.1 mL of *potassium dichromate solution R*, 2 mL of *water R* and 2 mL of *chloroform R*. Shake for a few seconds and allow to stand. The chloroform layer is coloured violet or violet-red.



Separazione e riconoscimento di una miscela di cloruri, bromuri e ioduri

- Si possono utilizzare tre diverse metodiche
- 1) Precipitazione frazionata
 - 2) Ridissoluzione selettiva
 - 3) Ossidazione selettiva

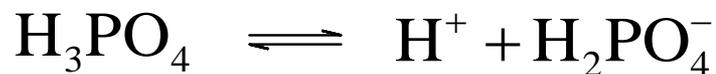
- 1) si sfrutta il diverso K_{ps} dei sali di Ag^+ che precipitano aggiungendo $AgNO_3$.
Trattando la soluzione diluita degli alogenuri (acidificata con HNO_3) con $AgNO_3$ diluito precipita per primo AgI che può essere separato dalla soluzione per centrifugazione. Se si continua ad aggiungere goccia a goccia $AgNO_3$ e a centrifugare ogni volta alla fine si otterrà sul fondo della provetta un precipitato a strati giallo AgI , giallo chiaro $AgBr$ e bianco $AgCl$.
- 2) si sfrutta la diversa solubilità in ammoniaca dei sali di Ag^+ .
Trattando la soluzione (acidificata con HNO_3) con un eccesso di $AgNO_3$ si forma un precipitato misto di cloruro, ioduro e bromuro di argento. Se si lava il precipitato con acqua e lo si tratta con ammoniaca diluita (0.5M) si scioglierà $AgCl$. Per evidenziare i cloruri si centrifuga e si tratta il surnatante con HNO_3 : un intorbidamento bianco indica la presenza dei cloruri.

Dopo aver eliminato tutti i cloruri si tratta il restante precipitato con ammoniaca concentrata (5N) e per evidenziare i bromuri si deve osservare un intorbidamento giallino per acidificazione del surnatante con HNO_3 . Se dopo alcuni trattamenti con ammoniaca si continua ad avere un precipitato questo sarà di AgI (può anche apparire bianco a causa della presenza di ammoniaca).

3) si basa sul diverso potenziale di ossido-riduzione degli alogenuri.

La soluzione acidificata con H_2SO_4 viene trattata con diclorometano prima e acqua di cloro poi e agitata vigorosamente. Se c'è iodio il solvente organico diventa violetto. Continuando ad aggiungere acqua di cloro il violetto scompare e se c'è bromo il solvente organico diventa giallo bruno.

Reazioni analitiche dello ione fosfato



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,11 \times 10^{-3}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,35 \times 10^{-8}$$



$$K_{a3} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 7,1 \times 10^{-13}$$

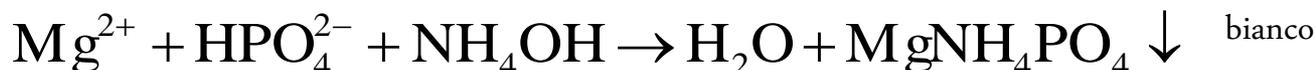
L'acido fosforico (H_3PO_4) ha spiccate proprietà acide, lo ione fosfato (PO_4^{3-}) ha spiccate proprietà basiche, il monoidrogenofosfato (HPO_4^{2-}) ed il diidrogeno fosfato (H_2PO_4^-) sono specie anfotere, per il primo prevalgono le proprietà basiche, per il secondo le proprietà acide.

I saggi di riconoscimento descritti valgono per tutte le specie fosfato, ma le diverse specie si distinguono per le diverse idrolisi:

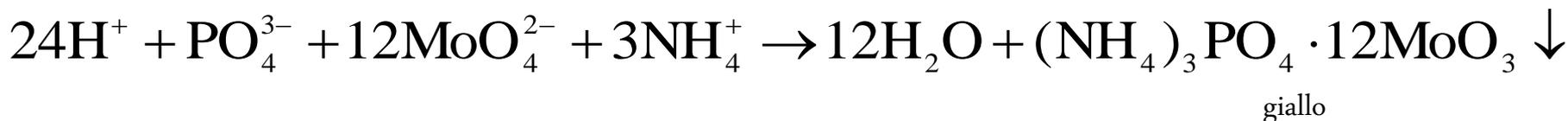
- nettamente basica per PO_4^{3-}
- lievemente basica per HPO_4^{2-}
- lievemente acida per H_2PO_4^-



- La miscela magnesiacca (soluzione ammoniacale di cloruro di ammonio e cloruro di magnesio) reagisce con soluzioni anche diluite di fosfati formando il fosfato ammonico magnesiacco bianco.



- Il molibdato ammonico in soluzione nitrica (reattivo molibdico) reagisce con i fosfati, dopo lieve riscaldamento, formando un precipitato giallo di fosfomolibdato ammonico, visibile con il raffreddamento se si grattano, con una bacchetta di vetro, le pareti della provetta.



- Aggiungendo alla soluzione acquosa nitrato d'argento ammoniacale, **preparata al momento** aggiungendo goccia a goccia NH_3 diluita ad una soluzione di AgNO_3 , si osserva la formazione di un precipitato giallo-chiaro di fosfato di argento solubile in ammoniaca e acido nitrico.





Secondo farmacopea

PHOSPHATES (ORTHOPHOSPHATES)

- a) To 5 mL of the prescribed solution, neutralised if necessary, add 5 mL of *silver nitrate solution R1*. A yellow precipitate is formed whose colour is not changed by boiling and which dissolves on addition of *ammonia R*.
- b) Mix 1 mL of the prescribed solution with 2 mL of *molybdovanadic reagent R*. A yellow colour develops.

Reazioni analitiche dello ione nitrato

- I nitrati trattati con la lega di Devarda (miscela di rame, alluminio e zinco metallici) in soluzione alcalina si riducono fino ad ammoniaca, in soluzione acida o neutra invece si riducono a nitriti.



Praticamente bisogna preparare in una provetta una soluzione della sostanza in esame, aggiungere circa 1 mL di NaOH e poi una punta di spatola di lega di Devarda, quindi bisogna scaldare a bagnomaria. Si osserverà sviluppo di gas. Avvicinando all'imboccatura della provetta (facendo attenzione a non toccare i bordi della provetta stessa, che saranno bagnati di NaOH) una cartina universale inumidita con acqua, questa diventerà blu se tra i gas che si stanno sviluppando ci sarà anche NH_3 . Se non si inumidisce la cartina non si osserverà alcun colore perché l'ammoniaca gassosa non potrà reagire con l'indicatore.

Reazioni analitiche dello ione nitrato

- Aggiungendo alla soluzione alcune gocce di una soluzione satura fredda di solfato ferroso e facendo colare lungo le pareti della provetta alcune gocce di acido solforico concentrato (che avendo $d = 1,82$, si stratificherà sul fondo della provetta) si sviluppa una colorazione bruna. In questo modo alla superficie di separazione si forma un anello bruno (ferro nitrosile) che si decompone per riscaldamento.

Secondo farmacopea

NITRATES

To a mixture of 0.1 mL of *nitrobenzene R* and 0.2 mL of *sulfuric acid R*, add a quantity of the powdered substance equivalent to about 1 mg of nitrate (NO_3^-) or the prescribed quantity. Allow to stand for 5 min. Cool in iced water and add slowly and with mixing 5 mL of *water R*, then 5 mL of *strong sodium hydroxide solution R*. Add 5 mL of *acetone R*. Shake and allow to stand. The upper layer is coloured deep violet.

Reazioni analitiche dello ione solfato

- Aggiungendo alla soluzione acquosa acidificata con HCl una soluzione di cloruro di bario precipita BaSO₄ bianco.

Secondo farmacoepa

SULFATES

a) Dissolve about 45 mg of the substance to be examined in 5 mL of *water R* or use 5 mL of the prescribed solution. Add 1 mL of *dilute hydrochloric acid R* and 1 mL of *barium chloride solution R1*. A white precipitate is formed.

b) To the suspension obtained during reaction (a), add 0.1 mL of *0.05 M iodine*. The suspension remains yellow (distinction from sulfites and dithionites), but is decolorised by adding dropwise *stannous chloride solution R* (distinction from iodates). Boil the mixture. No coloured precipitate is formed (distinction from selenates and tungstates).

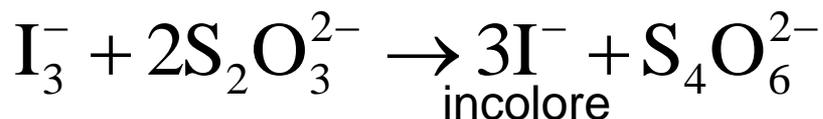
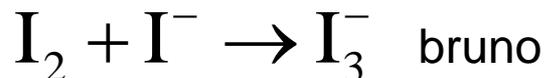
Reazioni analitiche dello ione tiosolfato

- Trattando una soluzione con AgNO_3 , **senza avere prima acidificato con HNO_3** , si forma un precipitato bianco di tiosolfato di argento che diventa rapidamente giallo poi bruno e nero per formazione di solfuro.



- Trattando una soluzione con una soluzione di triioduro si osserverà decolorazione.

Il triioduro è un complesso solubile dello I_2 che si forma in presenza di un eccesso di I^- .



- Trattando una soluzione con H^+ si osserva la formazione di un solido giallo (S) ed evoluzione di gas (SO_2).

