

Analisi dei Farmaci I

I modulo

PREMESSA

Per la maggior parte di voi, questa è in assoluto la prima esperienza di questo tipo. La frequentazione di un laboratorio chimico può essere stimolante e interessante se la si affronta con lo spirito giusto, ma può anche risultare frustrante, soprattutto se non si ha comprensione di ciò che accade sotto i propri occhi.

È per questo che, prima di affrontare la parte meramente pratica che viene richiesta in laboratorio, è utile prendere coscienza di ciò che vi aspetta.

Prendetevi il tempo di leggere questa dispensa almeno una volta per cercare di capire che cosa ci si aspetta da voi con questa esperienza.

Affrontare l'esperienza di laboratorio con consapevolezza vi aiuterà non solo a risolvere i problemi che via via vi si presenteranno, ma sarà un primo importante passo per affrontare con profitto l'esame.

*Stefano Guglielmo
Daniele Zonari*

PRINCIPALI NORME DI SICUREZZA DA SEGUIRE IN UN LABORATORIO CHIMICO

Durante le esercitazioni si lavora con strumenti e reattivi che, se non usati nel modo appropriato, possono essere pericolosi per l'incolumità propria e dei vicini. Vengono, quindi, fornite alcune regole che lo studente ha l'OBBLIGO DI SEGUIRE:

- 1) INDOSSARE SEMPRE GLI OCCHIALI DI SICUREZZA, IL CAMICE A MANICA LUNGA E, SE NECESSARIO, I GUANTI PROTETTIVI.
- 2) INDOSSARE SCARPE GROSSE E RESISTENTI E, SE POSSIBILE, PANTALONI LUNGHI.
- 3) RACCOGLIERE I CAPELLI LUNGHI.
- 4) NON INGOMBRARE I PASSAGGI, LE PORTE E LE ZONE IN CUI SONO PRESENTI I MEZZI ANTINCENDIO: RIPORRE BORSE, ZAINI E GIACCHE NEGLI APPOSITI ARMADIETTI.
- 5) PRENDERE VISIONE DELLA POSIZIONE DEI MEZZI ANTINCENDIO, DELLE USCITE DI SICUREZZA E DELLE VIE DI FUGA RIPORTATE SULLE APPOSITE PLANIMETRIE.
- 6) AVVERTIRE SEMPRE IL DOCENTE ED I COLLEGHI SE SI È ALLERGICI A QUALCHE PRODOTTO CHIMICO.
- 7) NON METTERE VICINO ALLA FIAMMA SOLVENTI INFIAMMABILI (es. ETERE).
- 8) PRESTARE MOLTA ATTENZIONE QUANDO SI USA LA FIAMMA DEL BUNSEN: QUANDO SI RISCALDA UNA SOSTANZA IN PROVETTA NON RIVOLGERE MAI L'IMBOCCATURA DELLA PROVETTA VERSO DI SÉ O VERSO IL VICINO.
- 9) NON CERCARE DI NASCONDERE GLI EFFETTI DI UN INCIDENTE, ANCHE SE RITENUTO DI LIEVE ENTITÀ: RIFERIRE SUBITO AL DOCENTE L'ACCADUTO PERCHÉ SI POSSANO PRENDERE GLI ADEGUATI PROVVEDIMENTI.
- 10) LEGGERE SEMPRE CON MOLTA ATTENZIONE LE ETICHETTE DEI RECIPIENTI PRIMA DI USARNE IL CONTENUTO.
- 11) LAVORARE SOTTO CAPPА ASPIRANTE QUANDO L'ESECUZIONE DELL'ESPERIMENTO COMPORTA LA PRODUZIONE DI VAPORI TOSSICI, TENENDO LO SCHERMO ABBASSATO IL PIÚ POSSIBILE PER AVERE UN'ADEGUATA PROTEZIONE.
- 12) RIPORRE SEMPRE I REAGENTI AL PROPRIO POSTO.
- 13) CHIUDERE SEMPRE I BOCCHETTI DEI REAGENTI DOPO L'USO E NON MANEGGIARLI TENENDOLI PER IL TAPPO.
- 14) NON CONSUMARE NÉ CONSERVARE CIBI O BEVANDE IN LABORATORIO.
- 15) NON FUMARE.
- 16) LAVARSI FREQUENTEMENTE ED ACCURATAMENTE LE MANI.
- 17) TENERE PULITO ED IN ORDINE IL PROPRIO BANCO DI LAVORO.

- 18) USARE CON ATTENZIONE LA VETRERIA, CONTROLLANDO PRIMA DI OGNI UTILIZZO LA SUA TOTALE INTEGRITÁ.
- 19) PRESTARE ATTENZIONE ALLE APPARECCHIATURE SOTTO TENSIONE ELETTRICA ED EVITARE CHE IL FILO ENTRI IN CONTATTO CON SUPERFICI ROVENTI.
- 20) GETTARE CARTA, PLASTICA E VETRI ROTTI NEGLI APPOSITI CONTENITORI.
- 21) NON CORRERE IN LABORATORIO E MUOVERSI CON ATTENZIONE.
- 22) TRATTARE CON LE OPPORTUNE CAUTELE I RIFIUTI E GLI SCARTI DI LABORATORIO, SEPARANDO QUELLI SOLIDI DA QUELLI LIQUIDI. NON BUTTARE NULLA DI POTENZIALMENTE TOSSICO NEGLI SCARICHI DEI LAVANDINI.

A fine giornata

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

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

Tenere in ordine i lavandini e le cappe comuni!

SAGGI DI RICONOSCIMENTO

ALCUNI CONSIGLI OPERATIVI

- Poiché siete in presenza di sali puri, è sufficiente una piccola punta di spatola di campione per effettuare qualsiasi saggio.
- Se il composto in analisi si presenta sotto forma di cristalli potrebbe risultare di più difficile dissoluzione; è bene quindi sminuzzarlo finemente in mortaio prima di procedere con l'analisi.
- Quando preparate la soluzione del vostro sale non eccedete nel quantitativo di acqua che aggiungete. Eccessive diluizioni possono ostacolare la formazione dei precipitati.
- Fate molta attenzione a valutare correttamente la solubilità. Alcuni sali classificati come solubili si sciolgono con un po' di difficoltà e richiedono un'agitazione più energica o prolungata.
- I saggi alla fiamma sono dirimenti per alcuni cationi (Cu, Li, K), mentre per altri sono solo orientativi. Laddove possibile, effettuate sempre la conferma con un saggio per via umida.
- Nei saggi per via secca, dove vi viene richiesto di inumidire la miscela di sale incognito e reattivo, fate attenzione a non eccedere nell'aggiunta dell'acqua poiché rischiate di annullare l'effetto della reazione.
- Nei saggi per via umida effettuate l'aggiunta del reattivo precipitante tenendo la provetta davanti agli occhi per vedere quello che accade. Il rischio è di non vedere delle reazioni che possono risultare estremamente rivelatrici.
- Dopo ogni aggiunta di un reattivo alla soluzione del sale in esame agitare bene per ottenere una soluzione omogenea.
- Quando affrontate un saggio di riconoscimento, leggete sempre attentamente **TUTTA** la metodica ed applicatela accuratamente per essere sicuri che il risultato che ottenete sia attendibile.
- Nel riconoscimento di uno ione, scegliete sempre uno o più saggi specifici per lo ione che cercate. Alcuni saggi, come vedrete, sono comuni a due o più ioni.
- Il concetto di precipitato, in chimica, è diverso dal suo significato classico. L'intorbidamento di una soluzione, dopo l'aggiunta di un reattivo, è un chiaro indice del formarsi di un composto insolubile e quindi di un precipitato. Se si vuole la certezza della sua presenza, si deve procedere con la centrifugazione per accelerarne la deposizione sul fondo della provetta.
- Fate attenzione alle interferenze che possono falsare l'interpretazione del saggio o impedirne il regolare svolgimento.

- Il saggio con NaOH non è un saggio di riconoscimento ma vi permette di effettuare una prima discriminazione tra cationi che danno origine a idrossidi insolubili e cationi che non danno origine a idrossidi insolubili.
- Quando si verifica il pH della soluzione del sale in esame si immerge la bacchetta di vetro nel liquido e la si porta a contatto con la cartina indicatrice universale.
- Nelle vostre analisi usate sempre i tubi da saggio a meno che non vi vengano fornite indicazioni diverse. Se, però, dovete operare sul precipitato (ad esempio per testare una solubilità) l'uso della provetta da centrifuga è di rigore. In questo caso, utilizzate la centrifuga per separare precipitato e surnatante, eliminate il surnatante ed effettuate i saggi successivi direttamente sul precipitato.
- La vetreria dev'essere **RIGOROSAMENTE** pulita. Qualsiasi contaminazione può falsare i vostri saggi.

SAGGI DI RICONOSCIMENTO COME PROCEDERE

La prima domanda che il neofita si pone è: “Come devo procedere?”. Proviamo qui a dare qualche indicazione su una possibile strategia da adottare nel riconoscimento dei farmaci incogniti.

Osservazioni preliminari

- Osservate l'aspetto del vostro sale. Se la polvere è colorata, avete già ristretto notevolmente il numero di cationi su cui concentrare la vostra attenzione.
- Verificate la solubilità in acqua del vostro sale. Se si scioglie potete verificare con la cartina universale il pH della soluzione acquosa e capire che tipo di idrolisi ha il vostro sale (acida, basica o neutra). Questo vi permette di restringere il campo delle analisi da fare. (Per esempio, se il sale ha idrolisi neutra e trovate come catione il sodio allora dovrete già sapere di poter scartare l' Na_2CO_3 perché questo sale dà idrolisi basica).

Se il sale non si scioglie in acqua, provate a scioglierlo in acido cloridrico ed osservate attentamente cosa succede (ovviamente in questo caso non ha senso controllare il pH della soluzione ottenuta). Se non si scioglie, il vostro sale sarà costituito da BaSO_4 .

- Effettuate un saggio orientativo alla fiamma per vedere se il risultato può indirizzarvi nella ricerca del catione. Quale che sia il risultato, effettuate sempre, laddove possibile, un saggio di precipitazione per via umida. Se sospettate la presenza del sodio, poiché per questo catione non vi sono saggi alternativi alla fiamma, fate le prove di precipitazione per gli ioni ammonio e potassio per escluderne la presenza.

Ricerca dei cationi

- Il primo saggio da fare sulla soluzione del vostro sale è quello dell' NaOH . Questo è un saggio orientativo che vi permette di determinare se il vostro catione dà o meno un idrossido insolubile. A seconda del risultato, vi concentrerete nella ricerca degli uni o degli altri.
- Se dal test precedente ottenete un precipitato, non basatevi sul suo aspetto, che potrebbe ingannarvi a causa della vostra scarsa esperienza, ma provate ad aggiungere ancora NaOH per verificare se il vostro catione è anfotero (Al o Zn) e quindi si scioglie con un eccesso di base.

Ricerca degli anioni

- Non esiste un metodo univoco per affrontare la ricerca degli anioni. Un suggerimento è quello di effettuare per primi i saggi più semplici e veloci e cioè quello per i carbonati (con HCl), quello per i solfati (con BaCl₂), quello per gli alogenuri (con AgNO₃), e quello per gli acetati (con NaHSO₄ per via secca). Esclusi questi, potrete concentrarvi su quelli un po' più complessi o di più lunga esecuzione.

Miscela

- Nelle miscele incognite può esserci qualsiasi combinazione di sali. Questo vuol dire che ci possono essere ioni che co-precipitano o sali aventi lo stesso anione o lo stesso catione.
- A seguito della solubilizzazione in acqua della vostra miscela, poiché i sali si dissociano, si possono verificare tre situazioni:
 1. si ottiene una soluzione limpida perché i sali sono entrambi solubili (es. NaCl e K₂SO₄);
 2. si ha la formazione di un "precipitato" perché uno o più dei sali non è solubile (es. KCl e CaCO₃: il CaCO₃ è insolubile in acqua);
 3. si ha la formazione di un precipitato perché, benché entrambi i sali sulla carta risultano solubili, una volta avvenuta la dissociazione si ha la formazione di un sale poco solubile (es. Na₂SO₄ e BaCl₂: si ha la formazione di BaSO₄, insolubile sia in acqua che in acido).
- Se la vostra miscela è completamente solubile, la tratterete seguendo le stesse accortezze che abbiamo illustrato sopra.
- Se la vostra miscela presenta un precipitato (nativo o formatosi dopo la dissoluzione), centrifugate, separate surnatante e precipitato e lavate per almeno 3 volte il precipitato con acqua distillata¹. A questo punto testerete il surnatante per determinarne il contenuto, mentre tenterete di solubilizzare il vostro precipitato con acido. Se la dissoluzione sarà positiva, testerete anche questa soluzione.

¹ Il lavaggio di un precipitato si effettua aggiungendo acqua distillata, agitando bene con una bacchetta di vetro per risospingere il precipitato, centrifugando la sospensione ed eliminando il surnatante/acqua di lavaggio.

Saggio alla fiamma

Dal punto di vista pratico si procede utilizzando una piastra di porcellana munita di incavi ed un filo metallico (un pezzetto di filo di ferro, di circa 5-10 cm, che taglierete sul momento e che poi butterete nell'opportuno cestino). In due incavi della piastra di porcellana si mettono alcune gocce di HCl 2M, mentre in un incavo asciutto si mette una piccola quantità della sostanza solida da saggiare.



Si bagna il filo metallico in HCl 2M e lo si posiziona sul cono esterno della fiamma del bunsen (quello più caldo). Tale operazione si ripete per 2-3 volte allo scopo di "pulire" il filo da impurezze che potrebbero falsare il saggio.

Terminata la pulizia s'immerge nuovamente il filo nell'acido e si tocca la polvere in modo da far aderire alcuni cristalli della sostanza al filo bagnato (non caricate troppa polvere perché questa cadrà all'interno del bunsen sporcandolo e colorandone la fiamma). In questo modo si forma un cloruro volatile del metallo che si vuole analizzare.

Si pone il filo a contatto della fiamma come indicato precedentemente avendo cura di posizionarsi il più in basso possibile: si avrà la volatilizzazione della sostanza e la fiamma assumerà un colore caratteristico.

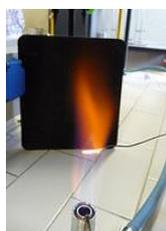
ATTENZIONE: a causa della qualità del filo di ferro utilizzato e della continua manipolazione della matassa questo, una volta posto in contatto con la fiamma, assume una colorazione giallo-arancio che può ingannare facilmente facendovi pensare di avere il catione sodio o il catione calcio.

Il catione calcio mostra il caratteristico colore rosso mattone SOLO se il sale in analisi è il CaCl_2 : quindi il suo riconoscimento dev'essere effettuato sempre per via umida.

Il catione sodio dà una fiamma molto intensa e persistente di colore giallo brillante. In caso di dubbio, confrontate sempre la fiamma del vostro sale incognito con quella di un sale di sodio noto.



BARIO



CALCIO



LITIO



POTASSIO



RAME



SODIO

RICONOSCIMENTO DEI CATIONI

Alluminio

Saggio con NaOH: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiunge NaOH fino a osservare prima la formazione di un precipitato bianco gelatinoso di $\text{Al}(\text{OH})_3$ e poi la sua ridissoluzione per formazione del complesso $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

Saggio con tampone ammoniacale: in una provetta da centrifuga, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono quantità volumetriche uguali di NH_4Cl e NH_3 diluita: si osserva la precipitazione di un solido bianco gelatinoso di $\text{Al}(\text{OH})_3$. Dopo centrifugazione si può verificare che è solubile in NaOH ².

Saggio con Na_3PO_4 : in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiunge NaOH fino a osservare prima la formazione di un precipitato bianco gelatinoso e poi la sua ridissoluzione. A questo punto si aggiunge una soluzione di Na_3PO_4 precedentemente preparata e si neutralizza la soluzione con CH_3COOH : si osserva la precipitazione di un solido bianco di AlPO_4 .

Ammonio

Saggio con CaO: in un crogiolo si pone una punta di spatola della sostanza in esame ed una punta di spatola di CaO: inumidendo con alcune gocce d'acqua, si avverte un forte odore di NH_3 .³

Saggio con NaOH: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di NaOH 2M: scaldando a bagnomaria si osserva lo sviluppo di NH_3 riconoscibile sia dall'odore caratteristico sia per la reazione basica che rende azzurra la cartina indicatrice universale di pH, **precedentemente inumidita**, posta all'imboccatura della provetta⁴.

Saggio con $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ⁵: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di HCl ed una soluzione di $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ⁶: precipita $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ giallo.

² Testare la solubilità in HCl è superfluo in quanto qualsiasi idrossido è solubile in acido.

³ La miscela delle due polveri dev'essere solamente inumidita; un eccesso di acqua può diluire l'odore impedendone la percezione.

⁴ La cartina va posta sopra l'imboccatura della provetta in modo da esporre ai vapori la sua superficie inumidita. NON va posta in contatto con l'imboccatura del tubo da saggio, né tantomeno introdotta nel tubo stesso.

⁵ Questo saggio non è applicabile in presenza di ioni I^- in quanto lo I_2 che si forma interferisce con il complesso impedendo la formazione del precipitato.

⁶ La soluzione di $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ dev'essere piuttosto concentrata (deve assumere un colore bruno abbastanza intenso).

Saggio con acido tartarico: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiunge una soluzione **molto concentrata** di acido tartarico: precipita il tartrato acido d'ammonio.

Bario

Saggio alla fiamma: colorazione verde chiaro.

Saggio con H_2SO_4 : in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di H_2SO_4 diluito: si ha la precipitazione di un solido bianco di $BaSO_4$ insolubile in HCl e HNO_3 .

Bismuto⁷

Saggio con $NaOH$: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di $NaOH$: si ha la formazione di un solido bianco fioccoso di $Bi(OH)_3$ ⁸.

Saggio con Na_2S : in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiunge HCl : si può evidenziare la formazione di un precipitato bianco-giallino. Si aggiunge quindi una soluzione di Na_2S e si osserva la formazione di un precipitato marrone-nero di Bi_2S_3 .

Calcio

Saggio alla fiamma: colorazione rosso mattone⁹.

Saggio con $NaOH$: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di $NaOH$: si ha la formazione di un solido bianco di $Ca(OH)_2$. Aggiungendo $NaOH$ in eccesso si può verificare che il solido **NON** si scioglie.

Saggio con $K_4[Fe(CN)_6]$: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di soluzione di $K_4[Fe(CN)_6]$ ed una punta di spatola di NH_4Cl : precipita un solido bianco di ferrocianuro di calcio e ammonio.

⁷ Un saggio diagnostico della presenza di bismuto consiste nel diluire fortemente la soluzione acida del sale: si forma un precipitato bianco di $BiOCl$.

⁸ Poiché i sali di bismuto sono insolubili in acqua, ma solubili in acido, questo saggio è utilizzabile solo in presenza di $(BiO)_2CO_3$ (poiché l'acido utilizzato per la dissoluzione distrugge il carbonato). Negli altri casi la basificazione fa riprecipitare il sale di bismuto originario.

⁹ La colorazione del calcio è visibile solamente se il sale in esame è il $CaCl_2$.

Saggio con ossalato d'ammonio: in una provetta da centrifuga, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di una soluzione molto concentrata di ossalato d'ammonio: si ha la formazione di un solido bianco di ossalato di calcio, solubile in HCl.

Saggio con H_2SO_4 ¹⁰: in una provetta da centrifuga, ad una soluzione acquosa o in HCl 2N della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di H_2SO_4 **concentrato**: si ha la formazione di un precipitato bianco di $CaSO_4$, insolubile in HCl¹¹.

Ferro (III)

Saggio con NH_3 : in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di NH_3 : precipita un solido marrone di $Fe(OH)_3$ insolubile anche in eccesso di reattivo.

Saggio con $K_4[Fe(CN)_6]$: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di soluzione di $K_4[Fe(CN)_6]$: si ha la formazione di un precipitato azzurro di Blu di Prussia¹².

Saggio con KSCN: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di HCl ed alcune gocce di soluzione di KSCN appena preparata (dev'essere preparata al momento in una seconda provetta): si osserva la formazione di una colorazione rosso sangue.

Ferro (II)

Saggio con NaOH: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di NaOH 2M: precipita un solido verde chiaro che vira rapidamente al verde scuro e quindi al marrone.

Saggio con $K_3[Fe(CN)_6]$: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di soluzione di $K_3[Fe(CN)_6]$: si ha la formazione di un precipitato azzurro di Blu di Turnbull¹³.

Litio

Saggio alla fiamma: colorazione rosso carminio.

¹⁰ Questo è il saggio di elezione per il riconoscimento dello ione calcio. Si consiglia l'uso dell' H_2SO_4 perché permette il raggiungimento della Kps senza diluizioni eccessive che potrebbero non portare alla precipitazione. ATTENZIONE: l'acido solforico concentrato dà una reazione fortemente esotermica.

¹¹ La formazione del precipitato avviene lentamente sotto forma di un intorbidamento progressivamente più intenso.

¹² Il colore Blu di Prussia ricorda il blu cobalto.

¹³ Il colore Blu di Turnbull ricorda il blu notte.

Magnesio

Saggio con NaOH: in una provetta da centrifuga, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di NaOH 2M: precipita un solido bianco gelatinoso di $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Aggiungendo NaOH in eccesso (fino a pH 13) si può verificare che il solido **NON** si scioglie.

Saggio con Na_3PO_4 : in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di HNO_3 e quindi una soluzione di NH_4Cl e di NH_3 diluita in eccesso. Per aggiunta di una soluzione di Na_3PO_4 , si osserva la formazione di un precipitato bianco di MgNH_4PO_4 .

Saggio con ossalato d'ammonio: in una provetta da centrifuga, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di soluzione molto concentrata di ossalato d'ammonio: si ha la formazione di un solido bianco di ossalato di magnesio solubile in HCl.

Manganese

Saggio con NaOH: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di NaOH 2M: precipita un solido bianco di $\text{Mn}(\text{OH})_2$ che rapidamente scurisce.

Saggio con Na_2S : in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di una soluzione Na_2S : precipita un solido rosa di MnS .

Potassio

Saggio alla fiamma: colorazione violetta.

Saggio con $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ¹⁴: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di HCl ed una soluzione di $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$: precipita $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ giallo¹⁵.

Saggio con acido tartarico: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiunge una soluzione **molto concentrata** di acido tartarico: precipita il tartrato acido di potassio.

Rame

Saggio alla fiamma: colorazione verde con sprazzi azzurri.

¹⁴ Questo saggio non è applicabile in presenza di ioni I^- in quanto lo I_2 che si forma interferisce con il complesso impedendo la formazione del precipitato.

¹⁵ La soluzione di $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ dev'essere piuttosto concentrata (deve assumere un colore bruno abbastanza intenso).

Saggio con NH_3 : in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiunge NH_3 concentrata fino a pH alcalino, quindi si aggiungono alcune gocce in eccesso: si ha la formazione del complesso $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ di colore blu indaco intenso.

Saggio con NaOH : in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di NaOH 2M: precipita un solido azzurro di $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Saggio con $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di soluzione di $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: precipita un solido rosso-bruno di $\text{CuK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Sodio

Saggio alla fiamma: colorazione gialla.

Zinco

Saggio con NaOH : in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiunge NaOH fino a osservare prima la formazione di un precipitato bianco gelatinoso e poi la sua ridissoluzione.

Saggio con $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di soluzione di $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: precipita come solido bianco $\text{ZnK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Saggio con Na_2S : in una provetta da centrifuga, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di NaOH 2M. Si osserva la precipitazione di un solido bianco gelatinoso. Si centrifuga, si scioglie il solido con NaOH e si aggiunge una soluzione di NH_4Cl : la soluzione rimane limpida. A questo punto si aggiungono alcune gocce di una soluzione di Na_2S : si osserva la precipitazione di un solido bianco di ZnS .

RICONOSCIMENTO DEGLI ANIONI

Acetati

Saggio con NaHSO₄: in un crogiolo si pone una punta di spatola della sostanza in esame ed una punta di spatola di NaHSO₄: inumidendo con alcune gocce d'acqua, si avverte un forte odore di aceto¹⁶.

Bromuri

Saggio con AgNO₃: in una provetta da centrifuga, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di HNO₃ diluito e qualche goccia di AgNO₃: si forma un precipitato giallo chiaro di AgBr insolubile in HNO₃ e in NH₃ diluita, ma solubile in NH₃ concentrata. Per verificare la solubilità di AgBr, centrifugare, eliminare il surnatante, aggiungere sul precipitato NH₃ concentrata, agitare bene con una bacchetta di vetro ed osservare se il solido si ridiscoglie. Per aggiunta di HNO₃, l'AgBr riprecipita.

Saggio con acqua di cloro: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di HCl o H₂SO₄ diluito e qualche goccia di sodio ipoclorito¹⁷. A questo punto si aggiungono 1-2 ml di diclorometano¹⁸ e si agita energicamente¹⁹: in presenza di bromuri il diclorometano assume colorazione giallo-bruna.

Carbonati / Bicarbonati

Saggio con HCl: in un crogiolo si pone una punta di spatola della sostanza in esame: per aggiunta di alcune gocce di HCl 2M, si sviluppa effervescenza per liberazione di CO₂²⁰.

Saggio con Ba(OH)₂ in apparecchio a due bolle: si pone in una provetta da saggio una punta di spatola della sostanza da analizzare e nell'apparecchio a 2 bolle una soluzione di Ba(OH)₂. Si aggiungono, nella provetta, alcune gocce di CH₃COOH diluito e la si



¹⁶ La miscela delle due polveri dev'essere solamente inumidita; un eccesso di acqua può diluire l'odore impedendone la percezione.

¹⁷ Aggiungere solo poche gocce di sodio ipoclorito. Se la soluzione scurisce troppo, si rischia di non riuscire più a vedere bene la colorazione che si forma nel diclorometano.

¹⁸ Si deve formare, sul fondo del tubo da saggio, una "bolla" di solvente ben visibile. A tale scopo, un paio di pipettate abbondanti di solvente risultano ottimali.

¹⁹ L'agitazione dev'essere energica e prolungata per consentire alla soluzione acquosa ed a quella eterea, normalmente immiscibili, di entrare in contatto e permettere il trasferimento del bromo dalla prima alla seconda.

²⁰ Lo stesso saggio può essere effettuato anche in tubo da saggio, permettendo una migliore osservazione dell'effervescenza.

sigilla con l'apparecchio a due bolle. Si osserva effervescenza per sviluppo di CO_2 che, per riscaldamento in bagnomaria, gorgoglia nell'apparecchio a 2 bolle facendo precipitare un solido bianco di BaCO_3 ; quest'ultimo si ridiscioglie per aggiunta di CH_3COOH .

Saggio con MgSO_4 ²¹: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiunge una soluzione di MgSO_4 che, in presenza di carbonati, fa precipitare a temperatura ambiente un solido bianco di MgCO_3 . In presenza di bicarbonati, la precipitazione del MgCO_3 si osserva solo dopo riscaldamento all'ebollizione della soluzione²².

Discriminazione carbonati/bicarbonati²³: si verifica il pH della soluzione acquosa della sostanza in esame che risulterà meno basico in presenza di bicarbonati. In alternativa si aggiungono 2 gocce di fenolftaleina: in presenza di bicarbonati la soluzione si colora debolmente di rosa, mentre in presenza di carbonati la soluzione diventa di un colore fucsia intenso²⁴.

Cloruri

Saggio con AgNO_3 : in una provetta da centrifuga, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di HNO_3 diluito e qualche goccia di AgNO_3 : si forma un precipitato bianco caseoso di AgCl solubile in NH_3 diluita. Per verificare la solubilità di AgCl , centrifugare, eliminare il surnatante, aggiungere sul precipitato NH_3 diluita, agitare bene con una bacchetta di vetro ed osservare se il solido si ridiscioglie. Per aggiunta di HNO_3 , l' AgCl riprecipita.

Ioduri

Saggio con AgNO_3 ²⁵: in una provetta da centrifuga, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di HNO_3 diluito e qualche goccia di AgNO_3 : si forma un precipitato giallo di AgI insolubile in NH_3 diluita e concentrata. Per verificare la solubilità di AgI , centrifugare, eliminare il surnatante, aggiungere sul precipitato NH_3 concentrata, agitare bene con una bacchetta di vetro ed osservare se il solido si ridiscioglie.

²¹ Questo saggio non è utilizzabile in presenza di ioni NH_4^+ in quanto l'idrolisi acida dello ione NH_4^+ distrugge parte del carbonato impedendo il raggiungimento della Kps.

²² Il riscaldamento può essere effettuato più efficacemente riscaldando il tubo da saggio direttamente sulla fiamma del bunsen (ricordarsi di orientare il tubo verso il fondo della cappa e di agitarlo continuamente per evitare di far schizzare il liquido fuori dal tubo). La formazione del precipitato di MgCO_3 avviene lentamente.

²³ Questo saggio può essere utilizzato anche per la discriminazione dei sali dell' H_3PO_4 con i metalli alcalini.

²⁴ Fate attenzione alla presenza contemporanea di ioni CO_3^{2-} e NH_4^+ .

²⁵ Fate attenzione ad acidificare bene la soluzione perché, in presenza di ioni PO_4^{3-} , può precipitare un solido giallo che può trarvi in inganno. Questo precipitato, però, è solubile in HNO_3 .

Saggio con acqua di cloro: in una provetta da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di HCl o H₂SO₄ diluito e qualche goccia di sodio ipoclorito²⁶. A questo punto si aggiungono 1-2 ml di diclorometano²⁷ e si agita energicamente²⁸: in presenza di ioduri il diclorometano assume colorazione violetta.

Fosfati

Saggio con reattivo molibdico: in una provetta da saggio si pongono circa 1 ml di soluzione di molibdato ammonico ed alcune gocce della soluzione acquosa della sostanza in esame; si scalda a bagnomaria e lentamente, in presenza di fosfati, la soluzione assume una colorazione giallina che, dopo raffreddamento, dà origine ad un precipitato giallo di fosfomolibdato ammonico.

Saggio con AgNO₃: in un tubo da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di una soluzione acquosa di nitrato d'argento ammoniacale, preparata al momento aggiungendo goccia a goccia NH₃ diluita ad una soluzione di AgNO₃ (si deve aggiungere NH₃ fino a scomparsa del precipitato bianco sporco di AgOH/Ag₂O): si forma un precipitato giallo di Ag₃PO₄ solubile in HNO₃.²⁹

²⁶ Aggiungere solo poche gocce di sodio ipoclorito. Se la soluzione scurisce troppo, si rischia di non riuscire più a vedere bene la colorazione che si forma nel diclorometano.

²⁷ Si deve formare, sul fondo del tubo da saggio, una "bolla" di solvente ben visibile. A tale scopo, un paio di pipettate abbondanti di solvente risultano ottimali.

²⁸ L'agitazione dev'essere energica e prolungata per consentire alla soluzione acquosa ed a quella eterea, normalmente immiscibili, di entrare in contatto e permettere il trasferimento dello iodio dalla prima alla seconda.

²⁹ La precipitazione dell'Ag₃PO₄ può verificarsi anche in ambiente neutro. Fate attenzione a non confondere questo precipitato con quello di AgI.

Nitrati

Saggio con lega di Devarda^{30,31}: in un tubo da saggio si tratta una piccola porzione di campione (una piccola punta di spatola) con circa 1 ml di NaOH 2M, si aggiunge una punta di spatola di lega di Devarda e si scalda a bagnomaria. Si osserverà sviluppo di gas. Avvicinando all'imboccatura della provetta una **cartina universale inumidita (facendo attenzione a non toccare i bordi della provetta stessa)**, che potrebbero essere bagnati di NaOH), questa diventerà blu se tra i gas che si sviluppano c'è anche NH₃. Se non si inumidisce la cartina non si osserverà alcun colore perché l'ammoniaca gassosa non potrà reagire con l'indicatore.

Saggio dell'anello bruno: in un tubo da saggio si scioglie una punta di spatola del campione in esame con H₂SO₄ diluito, si aggiungono 2-3 gocce di una soluzione satura di FeSO₄^{32,33} preparata al momento e si agita bene. A questo punto si fa colare lungo le pareti della provetta dell'H₂SO₄ concentrato **senza agitare**. L'H₂SO₄, a causa della sua elevata densità, si stratifica sul fondo formando, a livello della superficie di separazione tra due liquidi, un anello bruno^{34,35}.

Solfati

Saggio con BaCl₂: in un tubo da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di HCl 2M e alcune gocce di una soluzione di BaCl₂: precipita un solido bianco di BaSO₄ insolubile in acido.

Tiosolfati

Saggio con AgNO₃: in un tubo da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di AgNO₃: si forma un precipitato bianco di Ag₂S₂O₃ che diventa rapidamente giallo, poi bruno ed infine nero per formazione di Ag₂S.

Saggio con HCl: in un tubo da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce di HCl 2M: si forma un solido giallo (S) e si sviluppa un gas (SO₂) di odore caratteristico.

³⁰ Questo test non è utilizzabile in presenza di ioni NH₄⁺.

³¹ Gli ioni PO₄³⁻ possono dare interferenza in quanto, reagendo con la lega di Devarda, liberano sostanze debolmente basiche che possono colorare la cartina indicatrice universale.

³² Per la preparazione della soluzione satura di FeSO₄, si pone una considerevole quantità di sale in una provetta da centrifuga e lo si "scioglie" in poca acqua agitando energicamente e a lungo fino a che la sospensione assume una colorazione verde acqua. Si centrifuga per ottenere una soluzione limpida che verrà utilizzata per il saggio.

³³ Se si eccede con soluzione di FeSO₄, l'aggiunta dell'H₂SO₄ concentrato provocherà l'imbrunimento della soluzione acquosa impedendo di vedere l'eventuale anello bruno.

³⁴ La quantità di H₂SO₄ concentrato da aggiungere deve permettere di creare sul fondo del tubo una "bolla" di liquido ben evidente. L'anello bruno si forma immediatamente, ma se lo si lascia "maturare" un po' di tempo, apparirà netto e ben definito.

³⁵ Nel caso del BiONO₃, anziché acidificare con H₂SO₄, usate l'HCl.

Saggio con soluzione iodo/iodurata: in un tubo da saggio, ad una soluzione acquosa della sostanza in esame si aggiungono alcune gocce della soluzione iodo/iodurata: se ne osserverà la decolorazione.