

Lezione 7

Riconoscimento degli anioni

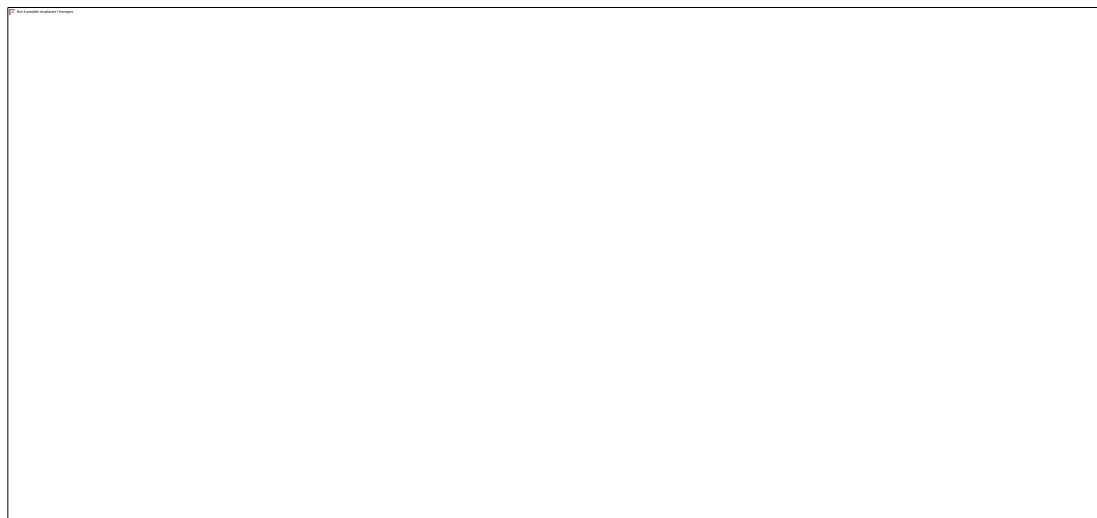
Metodi e reazioni per l'identificazione dei principali anioni di interesse farmaceutico riportati in farmacopea.

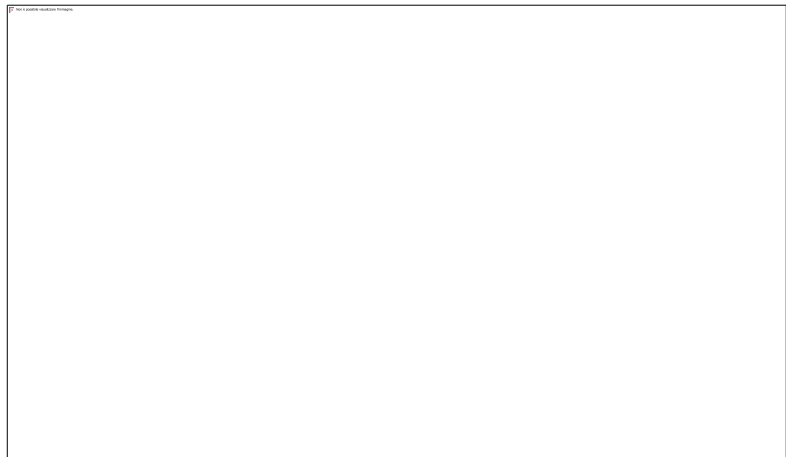
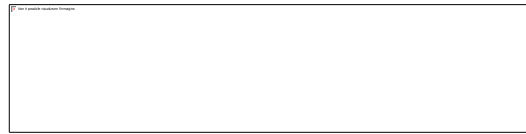
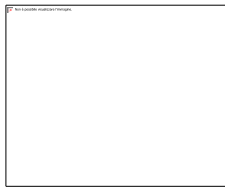
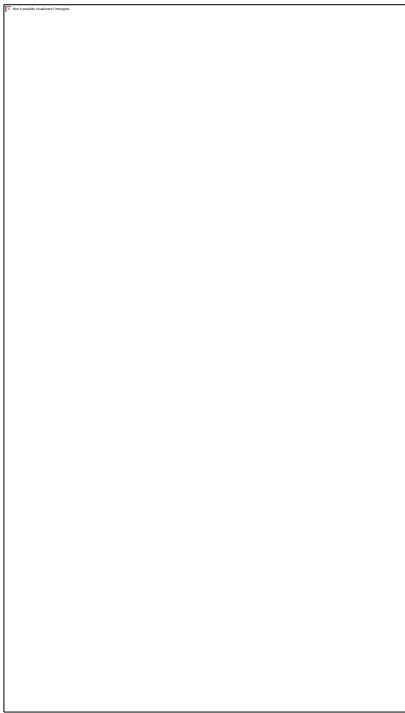
Reazioni analitiche dello ione acetato

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.



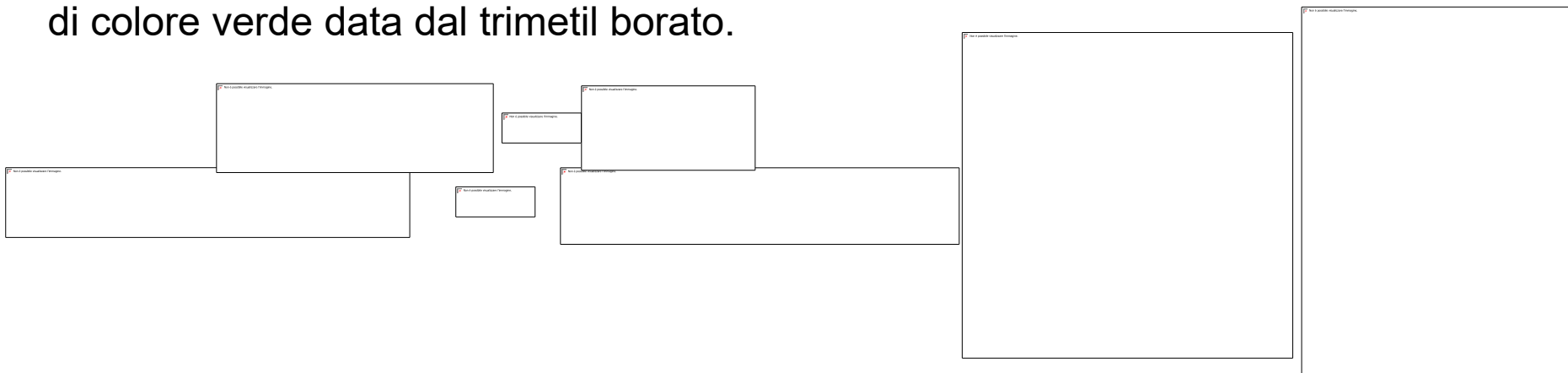
Secondo farmacopea





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 triturando 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

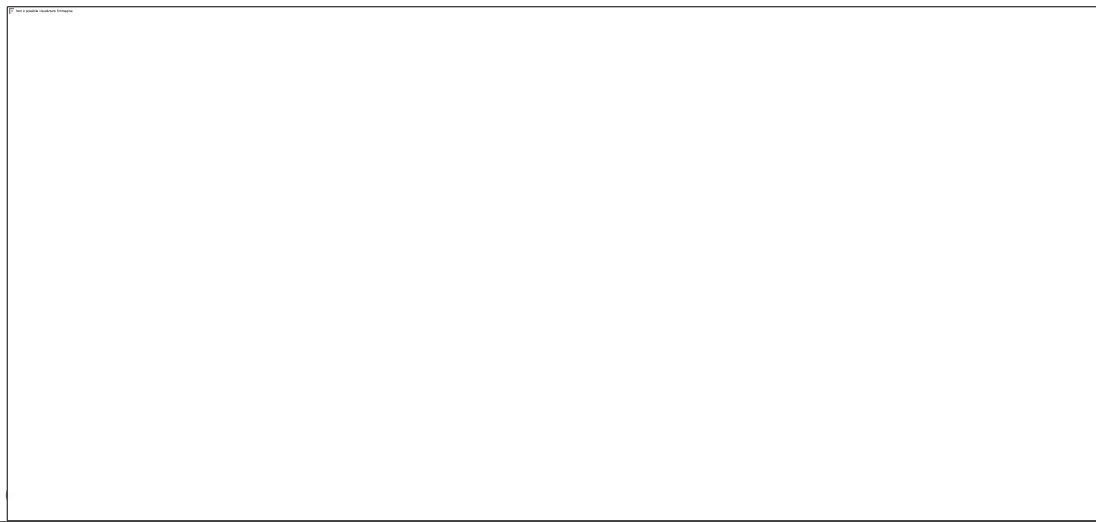
- Il solido trattato con qualche goccia di HCl 2M sviluppa effervescenza dovuta al rilascio di CO₂.



- 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.



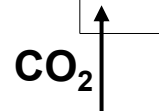
Secondo farmacopea





Tappo di gomma

Sifone



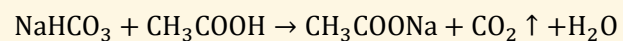
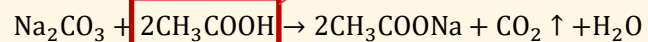
CO₂



di CH₃COOH dil.

perché usiamo acido acetico e non acido cloridrico?

per azione di H⁺



Ecco come pulire l'apparecchio a 2 bolle per il saggio successivo!!

Come distinguere lo ione carbonato dallo ione bicarbonato

- Trattati con una soluzione di MgSO_4 i carbonati precipitano a temperatura ambiente; i bicarbonati no, solo dopo ebollizione precipita il carbonato di magnesio.

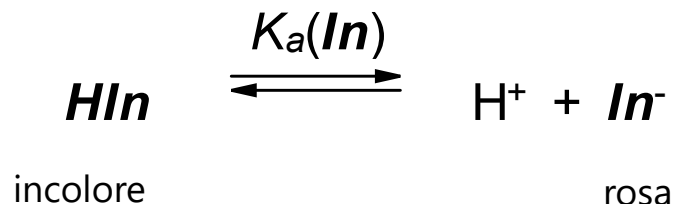


Per riscaldamento a bagnomaria: $2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

- 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!!!)**

Attenzione alle solubilità!!

Indicatore: fenolftaleina



Quando $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$, le due forme sono presenti nella stessa quantità e quindi **pH = pK_a** dell'indicatore.

$$\text{pK}_a \approx 9,4$$

Intervallo di viraggio $\approx 8,2-10,0$

N.B: La colorazione inizia a essere percepibile quando la forma colorata (In^-) rappresenta circa il 10% dell'indicatore, cioè a $\text{pH} \approx \text{pK}_a - 1$

Aggiungo H^+ → equilibrio verso **sinistra** → prevale **HIn** → soluzione **incolore**.

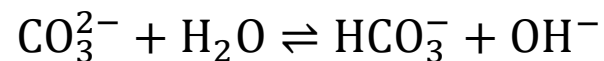
Aggiungo OH^- → questi consumano gli H^+ :



La diminuzione di $[\text{H}^+]$ sposta quindi l'equilibrio della fenolftaleina verso **destra**

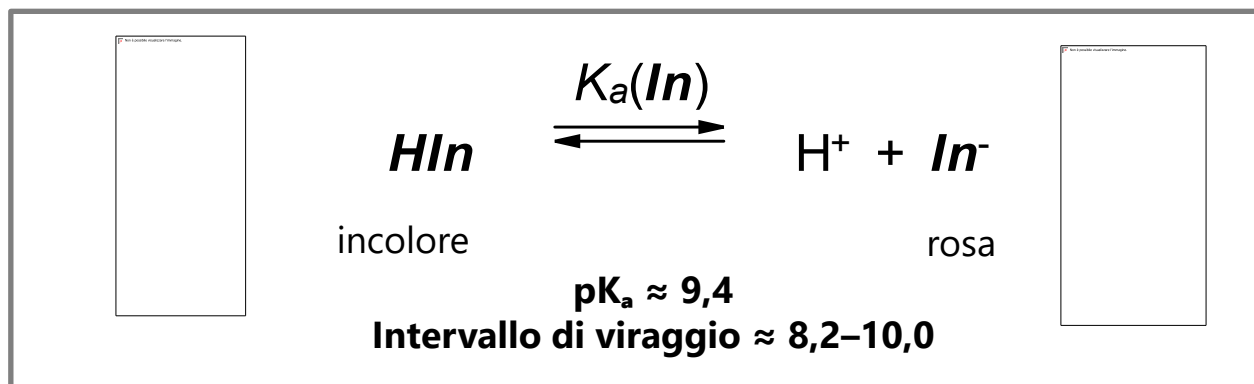
Come distinguere lo ione carbonato dallo ione bicarbonato

Il carbonato in acqua si comporta da base debole:



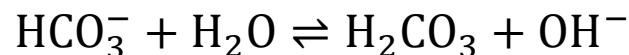
$$pK_b = 3,67$$

$$pK_a = 14 - pK_b = 14 - 3,67 = 10,33$$



Come distinguere lo ione carbonato dallo ione bicarbonato

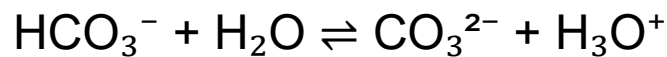
Il **B**icarbonato in acqua si comporta da base molto debole:



$$\text{pK}_\beta = 7,65$$

$$\text{pK}_{a1} = 14 - \text{pK}_\beta = 14 - 7,65 = 6,35$$

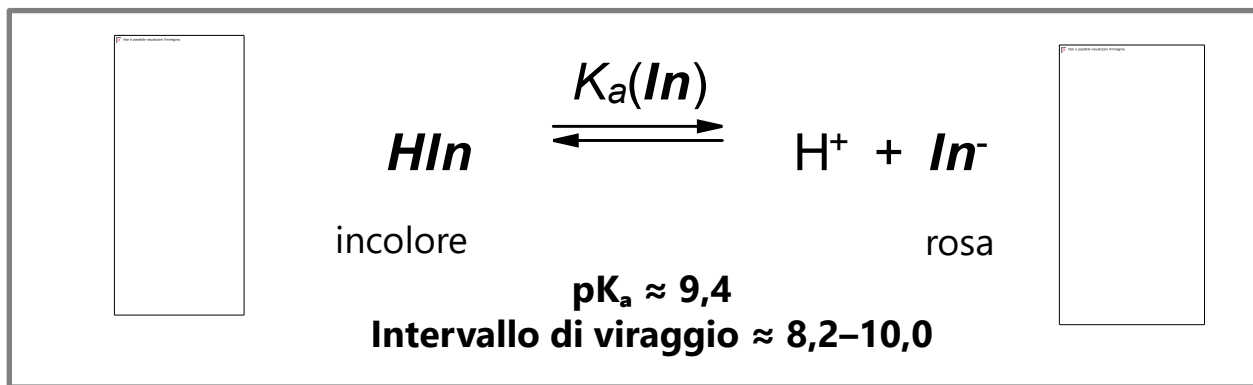
Ma può anche cedere un protone all'acqua, comportandosi da acido debole:



$$\text{pK}_{a2} = 10,33$$

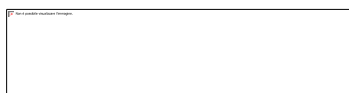
Per una soluzione acquosa contenente una specie anfiprotica come HCO_3^- , possiamo utilizzare la relazione:

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}}{2} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = \frac{6,35 + 10,33}{2} = 8,34$$

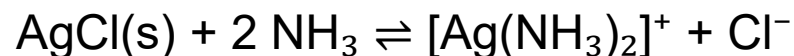


Reazioni analitiche dello ione cloruro

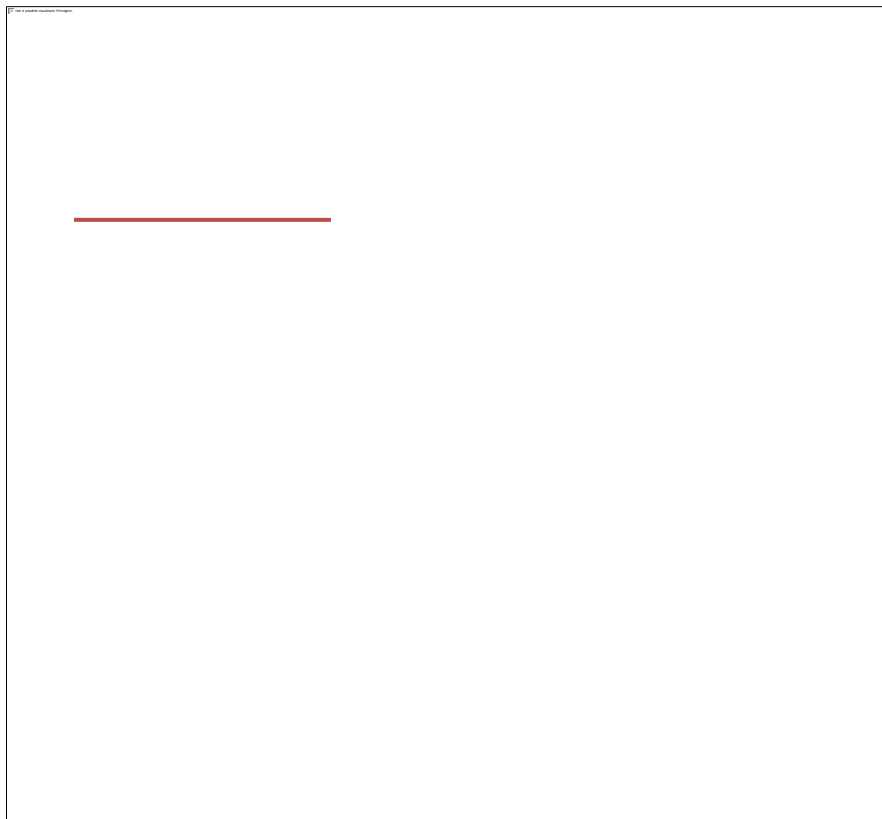
- Trattato, in ambiente acido, con AgNO_3 si forma un precipitato bianco caseoso fotosensibile che si ridiscioglie in ammoniaca diluita per formazione del complesso $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Da questa soluzione riprecipita il cloruro d'argento per acidificazione con HNO_3 .



Bianco caseoso



Secondo farmacopea

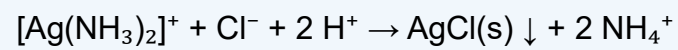


pH acido

pH neutro



conc



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



Giallo chiaro

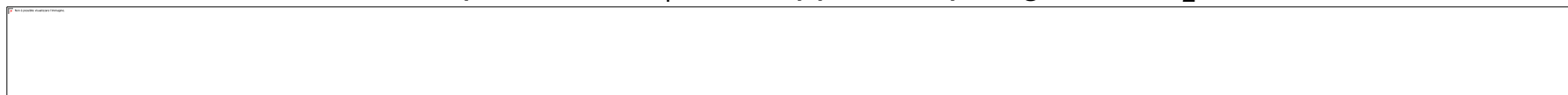
- Si ossida a bromo con acqua di cloro (o ipoclorito alcalino) a causa del maggior potere ossidante del cloro. Il bromo si evidenzia mediante un solvente organico (diclorometano) che assume una colorazione giallo bruna



Da usare
sotto cappa e
smaltire in
apposito
bidone per
rifiuti liquidi!!

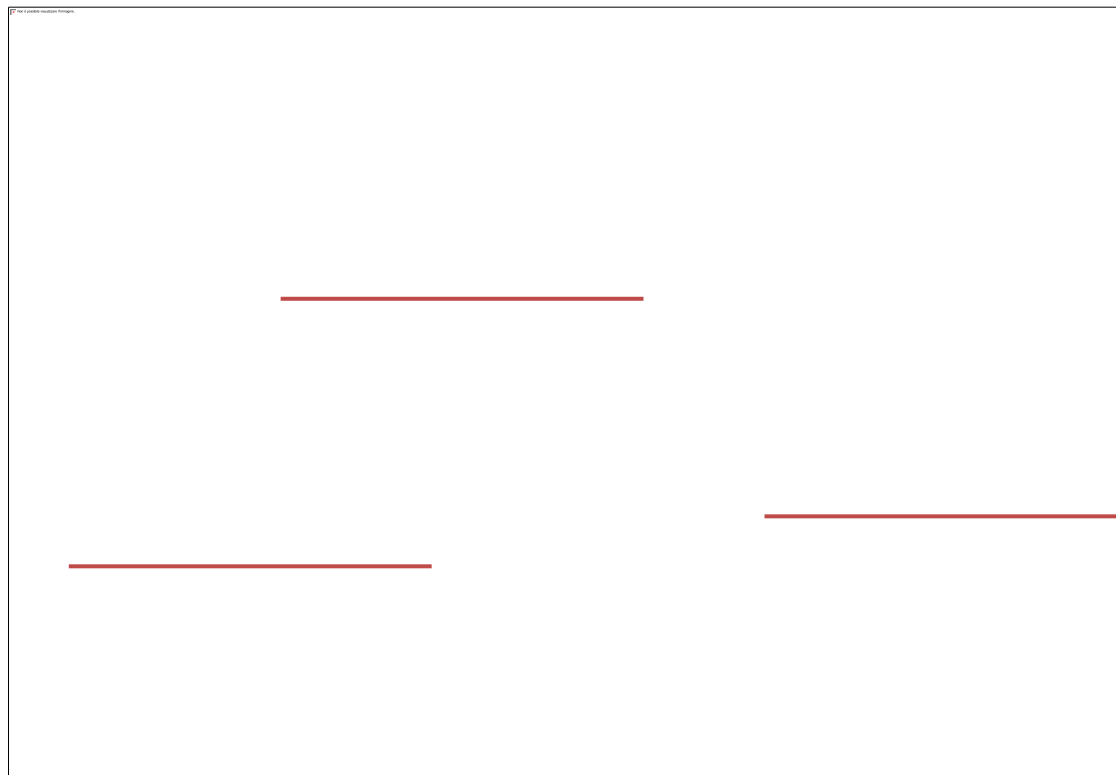
!!sospettato di provocare il cancro*!!

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



*secondo classificazione IARC (International Agency for Research on Cancer, OMS)

Secondo farmacopea



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 .

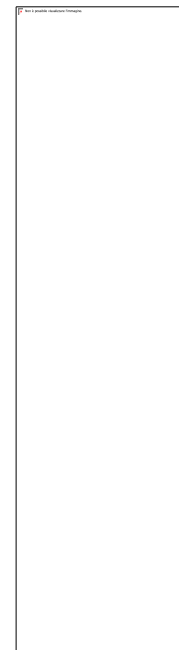


Giallo caseoso

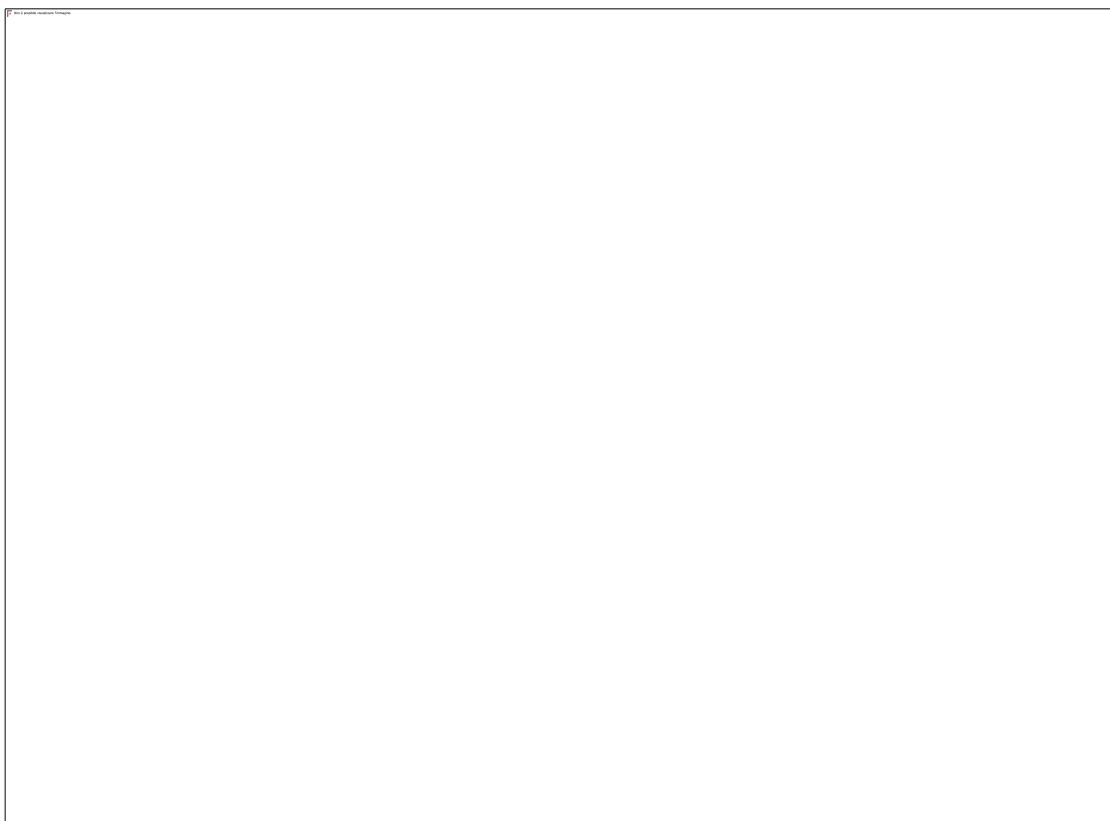
- Si ossida a iodio con acqua di cloro (o ipoclorito alcalino) a causa del maggior potere ossidante del cloro. Lo iodio si evidenzia mediante un solvente organico (diclorometano) che assume una colorazione violetta



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



Secondo farmacopea



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 $AgCl$.



Ordine di solubilità (quindi di precipitazione):



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).

Precipitato misto:
 $\text{AgCl} + \text{AgBr} + \text{AgI}$

Trattare il
precipitato con
 NH_3 concentrata
(5N) e agitare

Il precipitato che
rimane (insolubile in
 NH_3) è AgI

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

Reazione analitica: fosfato	Reazione analitica: fosfato	Reazione analitica: fosfato
Reazione analitica: fosfato	Reazione analitica: fosfato	Reazione analitica: fosfato
Reazione analitica: fosfato	Reazione analitica: fosfato	Reazione analitica: fosfato

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
- lievemente basica per
- lievemente acida per

Reazione analitica: fosfato
Reazione analitica: fosfato
Reazione analitica: fosfato



Importanti per discriminare quale specie è presente nel sale incognito!

Reazioni analitiche dello ione fosfato

- La miscela magnesiaca (soluzione ammoniacale di cloruro di ammonio e cloruro di magnesio) reagisce con soluzioni anche diluite di ioni PO_4^{3-} formando il fosfato ammonico magnesiaco bianco.



bianco

- Il molibdato ammonico in soluzione nitrica (reattivo molibdico) reagisce con gli ioni PO_4^{3-} , dopo lieve riscaldamento, formando un precipitato giallo di molibdofosfato ammonico, visibile con il raffreddamento se si grattano, con una bacchetta di vetro, le pareti della provetta.



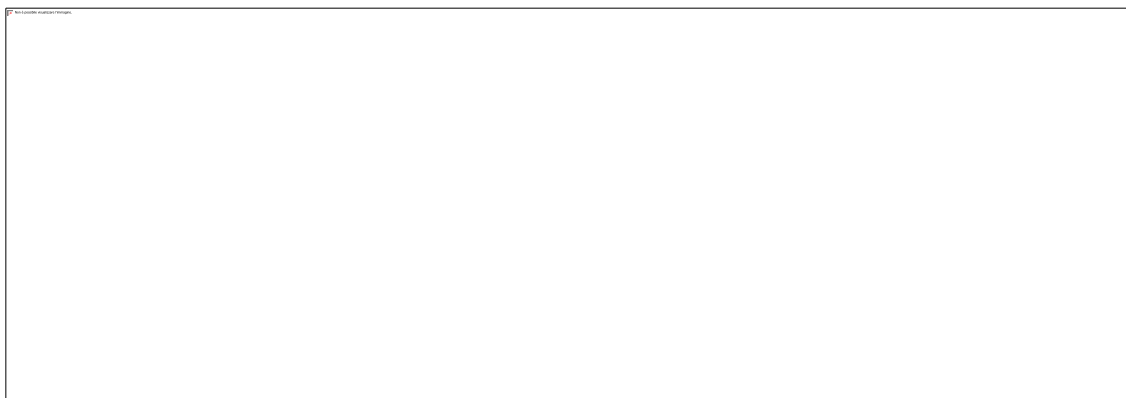
giallo

- Aggiungendo alla soluzione acquosa di 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.



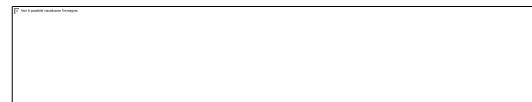
giallo chiaro

Secondo farmacopea



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.



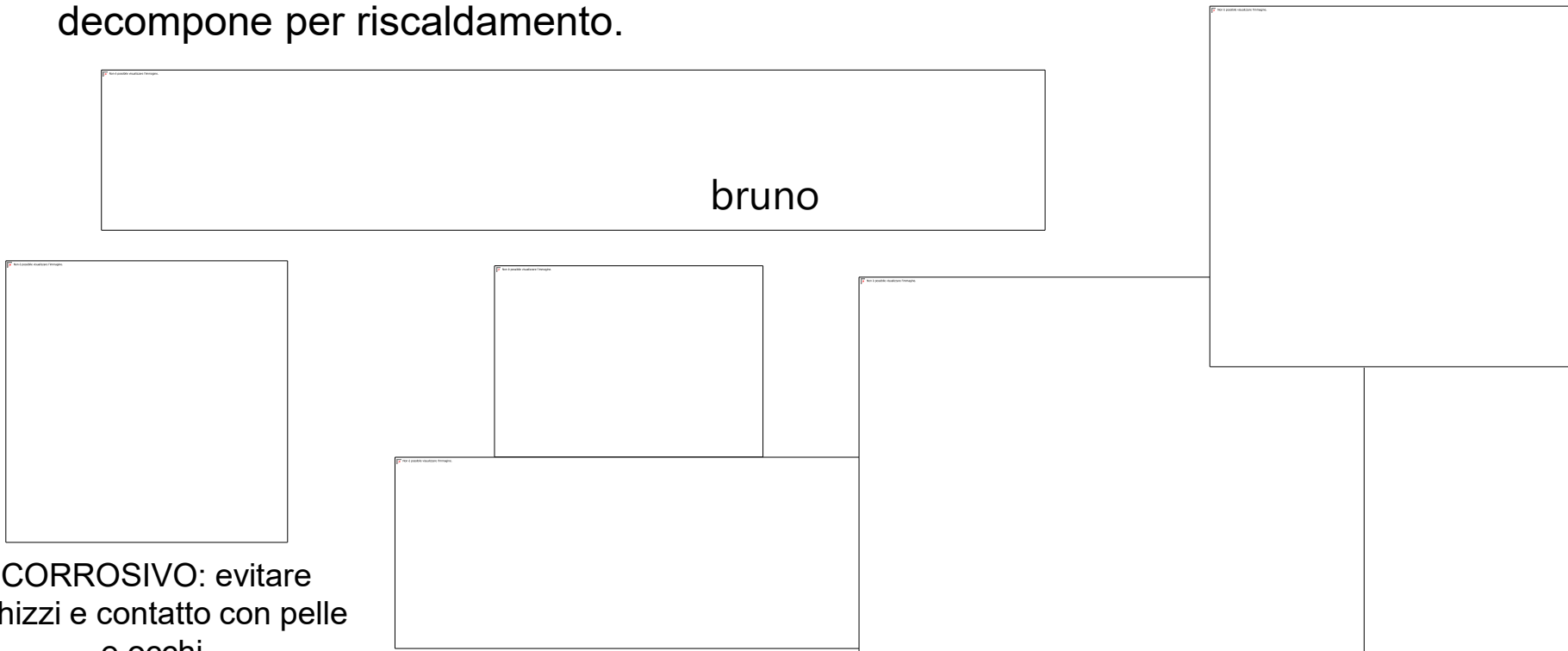
Praticamente bisogna preparare in una provetta una soluzione della sostanza in esame, aggiungere circa 1 mL di NaOH e poi **una punta di spatola** di lega di Devarda, quindi bisogna scaldare a bagnomaria (reazione esotermica!!). Si osserverà sviluppo di gas. Avvicinando all'imboccatura della provetta (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.

➡ Interferenza con lo ione ammonio

Reazioni analitiche dello ione nitrato

- Aggiungendo alla soluzione alcune gocce di una soluzione satura fredda di solfato ferroso (**instabile! Da preparare al momento**) 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 **all'interfaccia delle 2 fasi**: l'anello bruno (ferro nitrosile) che si decompone per riscaldamento.

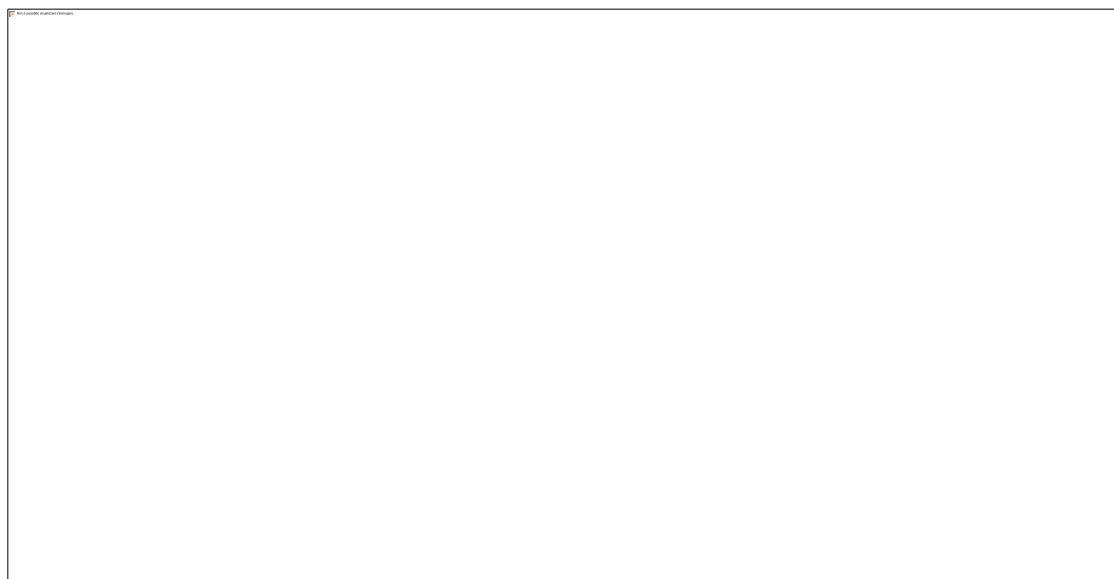


Reazioni analitiche dello ione solfato

- Aggiungendo alla soluzione acquosa acidificata con HCl una soluzione di cloruro di bario precipita BaSO_4 bianco.

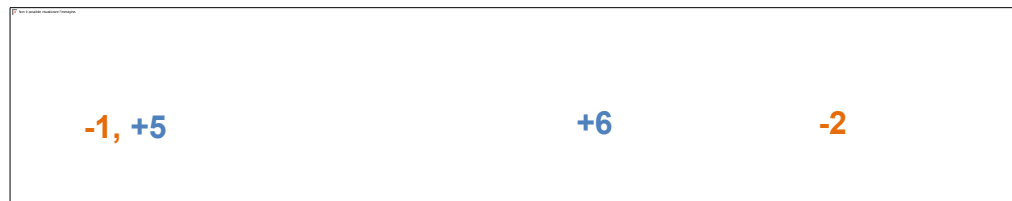


Secondo farmacopea



Reazioni analitiche dello ione tiosolfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)

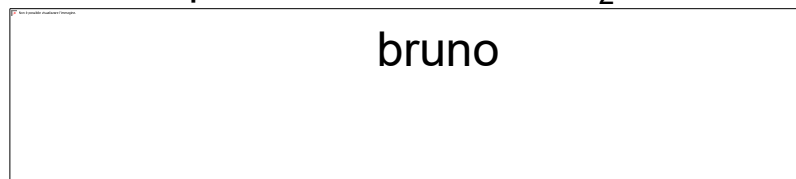
- Trattando una soluzione con AgNO_3 , senza avere prima acidificato con HNO_3 , si forma un precipitato bianco di tiosolfato di argento che diventa rapidamente giallo poi bruno e nero per formazione di solfuro.



Bianco

Nero

- Trattando una soluzione con una soluzione di triioduro si osserverà decolorazione. Il triioduro di potassio contiene un complesso solubile dello I_2 che si forma in presenza di un eccesso di I^- .



incolore

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



giallo